





248644

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 QUE CONTIENEN CROMO", a favor de la firma suiza J.R. GEIGY A.G., residente en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

En la Memoria de patente española No 233 261 están descritos colorantes azoicos que contienen metal pesado que contienen enlazados en un átomo de metal pesado coordinativa<sub>u</sub>mente hexavalente, un colorante monoazoico y un colorante di<sub>u</sub>azoico. Estos compuestos de metal pesado complejos están apropiados para la tintura de materiales orgánicos de la naturaleza más diversa y muy valioso particularmente, debido a los tonos de color subidos y a las buenas propiedades de solidez de las tinturas textiles producidas con los mismos. La

5.

10. invención se refiere, asimismo, a un procedimiento para la



248644

preparación de estos colorantes que consiste en acumular a un colorante azoico dicíclicamente coordinado que por molécula de colorante contiene un átomo de metal pesado coordinativamente hexavalente, un azocolorante dicíclicamente metaliz

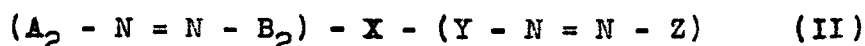
- 5. zador, seleccionando al efecto los colorantes de tal manera que el producto reaccional contenga en el átomo de metal pesado en enlace complejo tanto un colorante mono- como disazoico. Como disazocolorantes dicíclicamente metalizadores se citan solamente tales que contienen los dos grupos azo en un solo radical aromático, o sea en enlace con un anillo de benceno o de naftalina.

Ahora bien, al desarrollar ulteriormente el objeto de la invención, se ha encontrado que se obtiene igualmente colorantes muy valiosos, utilizando en el procedimiento descrito como disazocolorantes dicíclicamente metalizadores compuestos que corresponden a la siguiente fórmula II, caracterizándose porque consisten en un monoazocolorante metalizable que contiene un monoazocolorante no metalizable enlazado por un eslabón de puente bivalente.

- 15.
- 20. Los nuevos azocolorantes que contienen cromo, son obtenidos, llevando a reacción un monoazocolorante metalizable de fórmula general



y un disazocolorante metalizable de fórmula general



en la que significan

- 25.  $A_1$  y  $A_2$  los radicales de diazocomponentes de la serie benecénica y de las naftalinas que contienen un grupo me

248644



talizable en posición orto con respecto al enlace diazoico,

$B_1$  y  $B_2$  los radicales de azocomponentes copulados en posición vecina a un grupo hidroxilo,

5. X un eslabón bivalente de puente de la serie de los grupos carbonilamino, sulfonilamino, y sulfoniloxi,

e

10. Y -N=N- Z el radical de un monoazocompuesto no metalizable, entre sí o sucesivamente, con un medio cromador en tales condiciones que una molécula de monoazocolorante es comunicada por un átomo de cromo con una molécula del colorante disazoico.

15. El característico eslabón de puente bivalente X del colorante disazoico de fórmula general (II) se deriva, preferentemente, de un grupo de ácido sulfónico, consistente entonces, ya sea en un grupo de amida de ácido sulfónico, o de éster sulfónico; pero también puede estar derivado de un grupo carboxilo y entonces consiste en un grupo de amida de ácido carboxílico.

20. Para la preparación de estos compuestos de complejo de cromo 2:1 asimétricos se dispone de dos modificaciones de procedimiento. O se hace reaccionar con una mezcla equimolecular de los colorantes mono- y disazoico exentos de metal en medio neutro hasta alcalino en caliente algo más que la cantidad equimolecular de un compuesto que cede cromo. Al

25. efecto se origina con la máxima probabilidad, primero, un llamado complejo metálico 1:1, que contiene por molécula del colorante un átomo entero de cromo. Este entonces se une con colorante exento de metal ulterior en el complejo 2:1. O se

30. transforma primero uno de ambos azocolorantes, preferentemen

248644



- te el colorante moncazoico, en el complejo 1:1, haciendo reaccionar seguidamente el segundo colorante azoico exento de metal. Este procedimiento de acumulaci3n permite la preparaci3n de compuestos de complejo de cromo 2:1 particularmente homog3neos y puros, y constituye por esta raz3n el preferido procedimiento de preparaci3n seg3n la invenci3n. El procedimiento indicado en primer lugar es una forma simplificada de realizaci3n del procedimiento de acumulaci3n; la preparaci3n del complejo de cromo 1:1 y acumulaci3n de una segunda mol3cula de colorante son llevadas a cabo en presencia de las materias de partida.
- 5.
- 10.

- En los colorantes, seg3n la invenci3n, por lo menos uno de ambos azocolorantes coordinados contiene un sustituyente sulfonilo que aumenta la hidrosolubilidad. Como tales entran en consideraci3n grupos de 3cido sulf3nico, grupos de amida de 3cido sulf3nico, o grupos alkilsulfonilo inferiores. Pero el producto final, ventajosamente, no contiene m3s que un grupo de 3cido sulf3nico.
- 15.

- Los monoazocolorantes metalizables, utilizables seg3n la invenci3n, de f3rmula general I son productos de copulaci3n de compuestos de diazonio de la serie benc3nica y de las naptalinas que contienen en posici3n orto con respecto al grupo diazo un grupo apto para la formaci3n de complejo met3lico, o un sustituyente transformable en un grupo de esta naturaleza, con azocomponentes que copulan en posici3n vecina a un grupo hidroxilo. Como grupos metalizables entran en cuenta los grupos carboxilo e hidroxilo, y como transformables durante la reacci3n de metalizaci3n, el citado en 3ltimo lugar, por ejemplo los grupos metoxi y etoxi. Los colorantes pueden contener ulteriores sustituyentes usuales en los colo-
- 20.
- 25.
- 30.



248644

5. rantes azoicos, por ejemplo halógeno, grupos alquilo, alcoxi, ariloxi, nitro, ciano, acilo y acilamino, alquilo y arilsulfonilo y, eventualmente, grupos de amida de ácido carboxílico y de amida de ácido sulfónico, eventualmente substituídos uteriormente en el átomo de nitrógeno. Como componentes diazoicos para monoazocolorantes utilizables según el invento, por consiguiente entran en cuenta compuestos de o-carboxi-, o-alcoxi- y o-hidroxi-diazobenceno y de diazonaftalina que contienen, eventualmente, los substituyentes antes citados.
10. Como componentes azoicos se utilizan en primera línea 4-alkil- o 2,4-dialkil, o 2-acilamino-4-alkil-1-hidroxibencenos, además, hidroxinaftalinas como 1- y 2-hidroxinaftalina, 1,5-, 2,6- y 2,7-dihidroxinaftalinas o sus derivados substituídos de manera apropiada, luego pirazolonas, como 1-aril-3-alkil-5-pirazolonas, ácidos 1-aril-5-pirazolon-3-carboxílicos y amidas de ácidos 1-aril-5-pirazolon-3-carboxílicos, como as mismo sus derivados uteriormente substituídos en el núcleo arílico y, finalmente, acilacetilamino-bencenos y -naftalinas. Los compuestos monoazoicos a base de tales diazo- y azocomponentes de por si son conocidos. Son productos de partida muy utilizados para la preparación de colorantes de complejo de metal pesado para la lana y materiales similares a la lana. En el presente procedimiento entran en cuenta en primer lugar los colorantes o,o'-dihidroximonoazoicos.
- 20.
25. En los disazocolorantes utilizables según la invención, de fórmula general II, el componente metalizable corresponde al monoazocolorante de fórmula general I. Definición y dilucidación facilitadas antes para estos colorantes, por lo tanto son aplicables de acuerdo con su sentido, asi mismo para esta parte de los disazocolorantes. La porción
- 30.



248644

- no metalizable Y -N=N- Z puede contener los componentes más diversos, por ejemplo componentes de la serie de los bencenos, naftalinas, pirazólica, quinolónica o de arilamidas de ácido acilacético. Pueden contener los substituyentes antes
5. enumerados, usuales en los colorantes azoicos. El grupo carbonilo, o bien sulfonilo, del eslabón de puente X puede estar enlazado, ya sea a un componente del constituyente metalizable, ya sea a un componente del constituyente no metalizable del colorante disazoico.
10. Para la preparación de los disazocolorantes utilizados según la invención entrán en consideración, ante todo, dos métodos. Uno de ellos consiste en hacer reaccionar cada vez un monoazocolorante metalizable y uno no metalizable que cada uno contienen un grupo apto para reaccionar, que reaccionan entre sí bajo asociación, bajo condiciones apropiadas.
15. Tales grupos aptos para reaccionar son, por una parte, el grupo amino o hidroxilo y, por la otra, por ejemplo el grupo de ácido carboxílico o de halogenuro de ácido sulfónico.
- El segundo método, a veces más ventajoso, consiste en
20. hacer reaccionar, o un diazo- o un azocomponente y un monoazocolorante que contienen sendos grupos enlazables entre sí de los antes indicados, copulando seguidamente el producto reaccional con el componente restante en el colorante disazoico.
25. Según una de las formas preferidas de realización de este segundo método, se condensa un cloruro de ácido aciloxinaftalinsulfónico con un colorante amino- o hidroximonoazoico no metalizable, se saponifica el grupo aciloxi y se copula la amida de ácido hidroxinaftalinsulfónico, o bien el éster correspondiente, en medio alcalino con un compuesto de
- 30.



248644

- o-carboxi-, u o-hidroxibencen-, o -naftalindiazonio en el di  
sazocolorante. Como cloruros de ácido aciloxinaftalinsulfó-  
nico entran en consideración, particularmente, los acil-, por  
ejemplo carbometoxi- o toluensulfonil-derivados de los cloru-  
ros de ácido 1-hidroxinaftalin-3- o -4-sulfónico, de por si  
5. conocidos, y los cloruros de ácido 2-hidroxi-naftalin-4,5,6-  
o 7-sulfónico. Como colorante amino- e hidroximonoazoicos  
no metalizables se utilizan, ventajosamente, los 4-amino- y  
4-hidroxiazobencenos fácilmente accesibles. Los disazocolo-  
rantes obtenibles con estos componentes, por consiguiente,  
10. son las 4'-bencenazofenilamidas de ácido o-(arilazo)-hidroxi  
naftalinsulfónico y los 4'-bencenazofenilésteres o-(arilazo)-  
hidroxinaftalinsulfónicos. Con cloruro de ácido 2-hidroxi-  
o 2-aciloxi-naftalin-3-carboxílico son fácilmente accesibles  
15. de la misma manera las correspondientes 4'-bencenazofenilami-  
das de ácido 1-arilazo-2-hidroxinaftalin-3-carboxílico.

- Disazocolorantes según la invención que contienen el  
grupo sulfonilo del eslabón de puente enlazado al diazocompo-  
nente del constituyente metalizable, son obtenidos por ejem-  
plo mediante condensación de cloruros de ácido benzoxazon-  
sulfónico con 4-aminoazobenceno o sus productos de substitu-  
ción, disociación del anillo oxazolónico en medio alcalino,  
diazotación del grupo amino y copulación del diazomonoazocom-  
puesto con un componente azoico metalizable. De esta manera  
20. son obtenibles por ejemplo las 4'-bencenazofenilamidas de  
25. ácido 2-arilazo-1-hidroxibencen-4- o -5-sulfónico.

- Disazocolorantes que contienen el grupo carbonilo, o  
bien sulfonilo del eslabón de puente X en el constituyente  
no metalizable, son obtenidos por ejemplo mediante condensa-  
ción de cloruro de ácido azobencen-4-carboxílico o -sulfóni-  
30.

248644



co con un hidroxibenceno que contiene un grupo amino primario o secundario y que copula en posición orto con respecto al grupo hidroxilo, o con una hidroxinaftalina y copulación del producto de condensación con un compuesto de o-carboxi-  
5. u o-hidroxidiazobenceno o -diazonaftalina.

Con respecto a las propiedades de los productos finales es ventajoso, si disazocolorantes que contienen grupos de amida de ácido sulfónico aún están ulteriormente substituidos en el nitrógeno amídico. Para esta finalidad, se parte ya sea de los amino-monoazocolorantes, substituidos de modo correspondiente en el grupo amino, ya sea se trata lo colorantes que contienen grupos amido secundarios con medios de alquilación, por ejemplo con sulfatos de dialkilo o halogenuros de alkilo.

10. Como agentes cromadores entran en cuenta sales del cromo trivalente, por ejemplo sulfato de cromo, cloruro de cromo, fluoruro de cromo, acetato de cromo, o formiato de cromo. Además pueden ser utilizadas con colorantes insensibles a los álcalis, asimismo, sales del cromo hexavalente, como por ejemplo bicromatos alcalinos. Al efecto es necesaria la presencia de una materia reductora, como por ejemplo glucosa. Finalmente, pueden servir también compuestos de cromo complejos, como sales amónicas o alcalinas de ácido cromosalicílico. Para la preparación de los complejos de cromo 1:1, para el procedimiento de acumulación preferido, los colorantes son tratados, convenientemente, con compuestos del cromo trivalente en exceso en medio ácido. Colorantes sulfados son cromados, ventajosamente, en solución o suspensión acuosa, y los no sulfados en alcoholes de punto de ebullición más elevado, o en la masa fundida de amidas de ácidos grasos inferiores.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

73

48644



Se opera a temperaturas de 90 - 150° y, en caso de necesidad, bajo presión. Se obtienen complejos de cromo 1:1 particularmente homogéneos, ante todo, con colorantes monoazoicos sulfados.

- 5. La acumulación de los azocolorantes exentos de metal a los complejos de cromo 1:1 tiene lugar en medio ligeramente ácido, neutro o alcalino, a temperatura débilmente aumentada, por ejemplo a 40 - 95°. Convenientemente, se opera en medio acuoso o acuoso-alcohólico y, ventajosamente, en presencia de medios que neutralizan ácido mineral, o alcalinos, como por ejemplo acetato sódico, carbonato sódico, hidróxido sódico, o los correspondientes compuestos potásicos o amónicos. La acumulación se presenta en la mayoría de los casos rápida y completamente. De soluciones acuosas pueden ser obtenidos los nuevos compuestos de complejo de cromo 2:1 mediante precipitación con sal, y de soluciones alcohólicas por precipitación con agua, o separando por destilación el disolvente orgánico.
- 10.
- 15.
- 20. Los nuevos azocolorantes que contienen cromo, según la invención, son apropiados para teñir materiales orgánicos de la naturaleza más diversa, en tonos anaranjados, pardos, oliva, azules, grises hasta violetas, Los colorantes insolubles en el agua son utilizados ante todo, para teñir lacas y barnices, papel, masas de hilatura a base de viscosa, Nylon, éter celulésico y éster celulésico, y también de condensados de poliésteres. Los hidrosolubles son principalmente colorantes textiles y se prestan particularmente para teñir la lana, además, fibras de caseína, superpoliamida y superpoliuretano, y también para teñir cuero y pieles. Los nuevos colorantes pueden servir, asimismo, para la estampación de los
- 25.
- 30.

248644



- materiales citados, Para la tintoría textil resulta particularmente ventajoso que no solamente los colorantes de complejo de cromo 2:1 según la invención que contienen grupos alquil-sulfonilo y sulfamido, sino también los que contienen un
5. grupo de ácido sulfónico, se distinguen por una buena aptitud de su desarrollo neutro sobre la lana. Las tinturas de lana son muy uniformes y se distinguen por una notable solidez a la luz, muy buenas solideces a la humedad, por ejemplo las muy buenas solideces a lavado, abatanado y agua marina y,
10. frecuentemente, también por la buena solidez a los álcalis. Además es notable la buena hasta muy buena solidez al azufre de las tinturas de lana.

- De los colorantes según la invención son valiosos, en primera línea, aquéllos para que haya sido empleado, como mo
15. noazocolorantes de fórmula general I, un compuesto de o-hidroxibencenazo-o'-hidroxinaftalina o un compuesto de o,o'-dihidroxiazonaftalina sulfada. Con productos de copulación a base de ácido 1-diazo-2-hidroxinaftalin-4-sulfónico nitrado eventualmente, en posición 6 y 1- o 2-hidroxinaftalina, se ob
20. tienen productos finales valiosos particularmente con respecto a los tonos de color subido. En el mismo aspecto, el componente metalizable del disazocolorante es ventajosamente un radical de o-hidroxibencenazo-o'-hidroxinaftalina que contiene el grupo carbonilo o sulfonilo del eslabón de puente enlazado en el radical de hidroxinaftalina. Si el eslabón de
25. puente es un grupo de amida de ácido sulfónico, entonces, con miras a una buena solidez a los álcalis de los productos finales, éste ventajosamente es un grupo de amida sulfonil-N-alkilo.

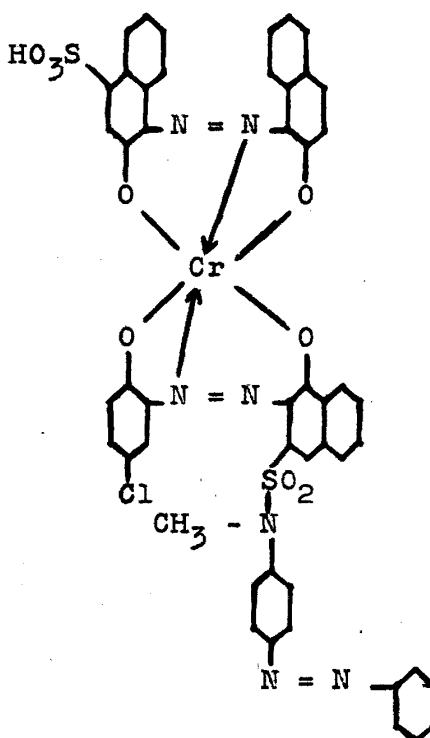
30. En los ejemplos siguiente se desprenden datos más de



248644

tallados. Estos no limitan la invención de ningún modo, sino que sirven solamente para ilustración de la misma. En estos ejemplos, en tanto que no se indique expresamente otra cosa, las partes significan partes en peso. Estas se comportan con respecto a las partes en volumen como el gramo al centímetro cúbico. Las temperaturas están indicadas en grados Celsius.

E J E M P L O 1



10. A 150 partes de agua se adicionan 10 partes en volumen de lejía de sosa 2-n y 5,72 partes del disazocolorante obtenido por copulación de 4-cloro-2-amino-1-hidroxibenceno diazotado con N-metil-4'-bencenazofenilamida de ácido 1-hidroxinaftalin-3-sulfónico. En esta mezcla se incorpora el compuesto de cromo complejo del tipo 1 cromo : 1 colorante

15. que corresponde a 0,52 partes de cromo y 3,94 partes del monoazocolorante a base de ácido 1-diazo-2-hidroxinaftalin-4-sulfónico y 2-hidroxinaftalina. Se calienta la mezcla a



248644

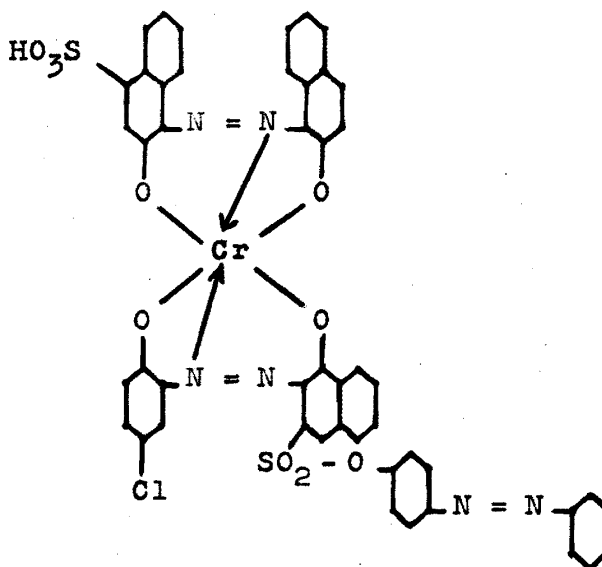
90-95° durante bastante tiempo hasta que hayan desaparecido las sustancias de partida. El colorante de acumulación que contiene cromo es precipitado por adición de cloruro sódico. Es separado por filtración y secado. Después del secado constituye un polvo obscuro que tñe la lana de baño neutro o débilmente ácido en tonos de un azul marino que tira a rojo, sólidos a la humedad.

5.

Se obtiene un colorante de propiedades similares, utilizando en lugar del disazocolorante a base de 4-cloro-2-amino-1-hidroxibenceno y N-metil-4'-bencenazofenilamida de ácido 1-hidroxinaftalin-3-sulfónico, 6,06 partes del disazocolorante de 4-cloro-2-amino-1-hidroxibenceno y N-metil-4'-(4"-clorobencenazo)-fenilamida de ácido 1-hidroxinaftalin-3-sulfónico.

10.

15. E J E M P L O 2



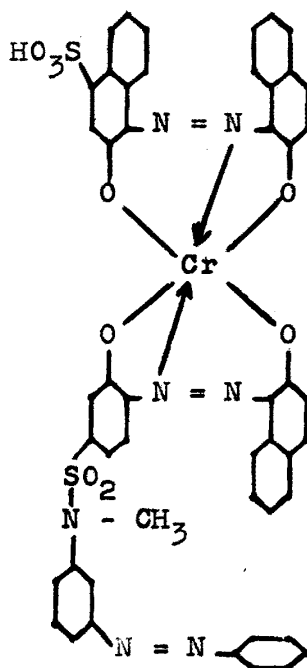
A 150 partes de agua se adicionan 5,59 partes del disazocolorante a base de 4-cloro-2-amino-1-hidroxibenceno diazotado y 4'-bencenazofeniléster 1-hidroxinaftalin-3-sulfónico, además 4,44 partes del compuesto de cromo complejo del



248644

- tipo de 1 cromo : 1 colorante que corresponde a 0,52 partes de cromo y 3,94 partes de moncazocolorante a base de ácido 1-diazo-2-hidroxi-naftalin-4-sulfónico y 2-hidroxi-naftalina, y 1,8 partes de carbonato sódico. Se calienta la mezcla a
5. 60-65° hasta que hayan desaparecido las sustancias de partida. El complejo de cromo formado es precipitado por adición de cloruro sódico, separado por filtración y secado. Después del secado constituye un polvo obscuro que tife la lana de baño neutro o débilmente ácido en tonos de un azul marino que tira a rojo. La tintura de lana se distingue por buenas solideces a la humedad.
- 10.

E J E M P L O 3



- A 150 partes de agua se adicionan 10 partes en volumen de lejía de sosa 2-n y 5,37 partes del disazocolorante a base de N-metil-4'-bencenazofenilamida de ácido 2-amino-1-hidroxibencen-5-sulfónico diazotado y 2-hidroxi-naftalina. Además se adiciona el compuesto de cromo complejo del tipo 1 cro
- 15.



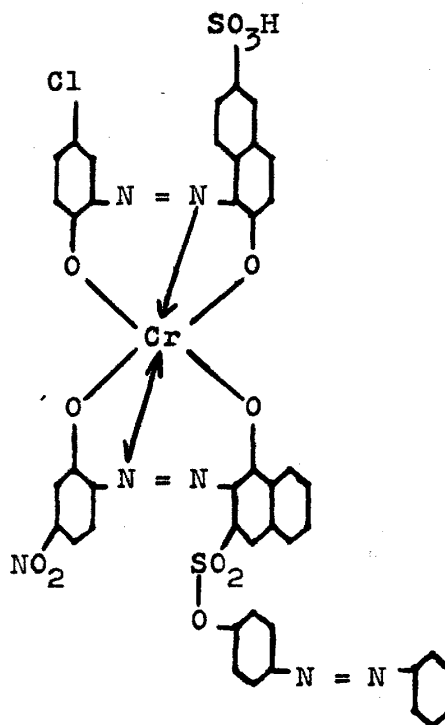
248644

mo : 1 colorante que corresponde a 0,52 partes de cromo y 3,94 partes del colorante a base de ácido 1-diazo-2-hidroxi-naftalin-4-sulfónico y 2-hidroxinaftalina. Se calienta la mezcla a 90-95° manteniendo tanto tiempo a esta temperatura,

- 5. hasta que hayan desaparecido las sustancias de partida. El nuevo colorante que contiene cromo es precipitado por adición de cloruro sódico; es separado por filtración y secado. Después del secado constituye un polvo oscuro que tiñe la lana de baño neutro, o débilmente ácido de un azul grisáceo sólido.

10.

E J E M P L O 4



En 150 partes de agua son suspendidas 5,7 partes del colorante disazoico a base de 5-nitro-2-amino-1-hidroxibenceno diazotado y 4'-bencenazofeniléster 1-hidroxinaftalin-3-sulfónico; además 4,28 partes del compuesto de cromo complejo del tipo 1 cromo : 1 colorante que corresponden a 0,52 partes de cromo y 3,79 partes de monoazocolorante a base de 4-

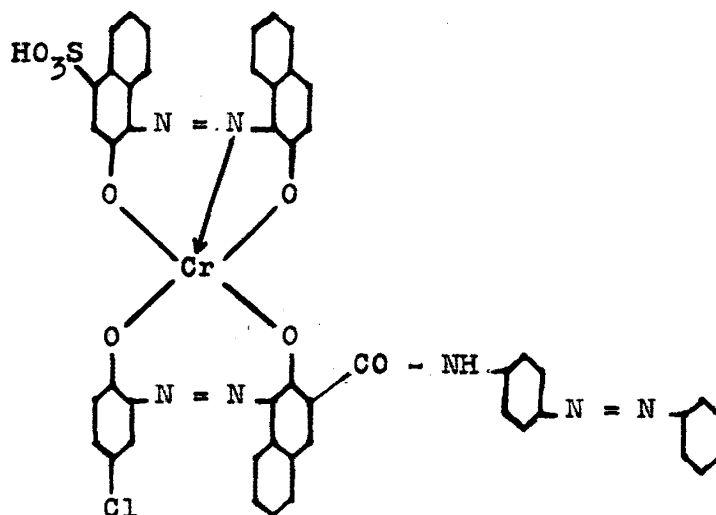
15.



248644

5. -cloro-2-amino-1-hidroxibenceno y ácido 2-hidroxinaftalín-6-sulfónico, y 1,8 partes de carbonato sódico. Se calienta la mezcla a 60-65°, manteniéndola a esta temperatura durante el tiempo suficiente hasta que hayan desaparecido las sustancias de partida. El nuevo colorante que contiene cromo es precipitado por adición de cloruro sódico; es separado por filtración y secado. Después del secado es un polvo oscuro que tiñe la lana de baño neutro o débilmente ácido en tonos azules. Las tinturas presentan buenas propiedades de solidez.
- 10.

EJEMPLO 5



15. A 200 partes de etanol acuoso al 50% se adicionan 2 partes de acetato sódico cristalizado y 5,22 partes del colorante disazoico a base de 4-cloro-2-amino-1-hidroxibenceno diazotado y 4'-bencenazofenilamida de ácido 2-hidroxinaftalín-3-carboxílico. Además se añade el compuesto de cromo complejo del tipo 1 cromo : 1 colorante que corresponde a 0,52 partes de cromo y 3,94 partes del monoazocolorante a base de ácido 1-diazo-2-hidroxinaftalín-4-sulfónico y 2-hidroxinaftalina. Se calienta la mezcla a 70-75° durante un tiempo has-
- 20.

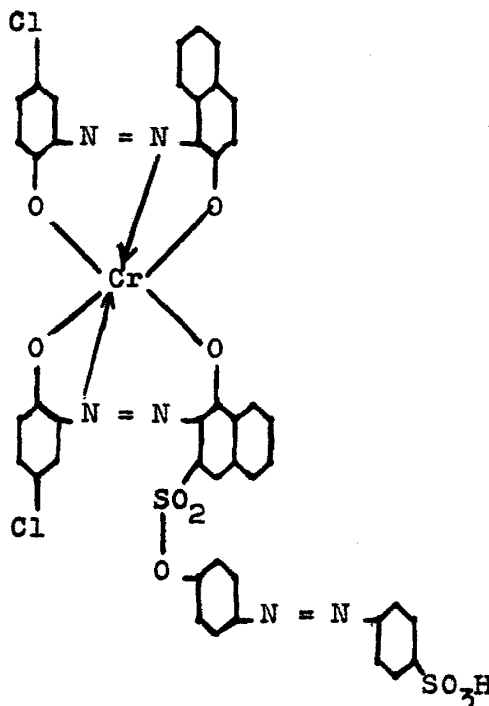
248644



ta que hayan desaparecido las sustancias de partida. Segui-  
damente se elimina el alcohol por destilación, evaporando a  
sequedad la mezcla reaccional. El colorante representa un  
polvo obscuro. Tíñe la lana de baño neutro o ligeramente  
ácido de un gris sólido

5.

E J E M P L O 6



10.

A 150 partes de agua se añaden 1,8 partes de carbona-  
to sódico y 6,39 partes del disazocolorante a base de 4-clo-  
ro-2-amino-1-hidroxibenceno diazotado y 4'-((4-sulfobencena-  
zo)-feniléster 1-hidroxinaftalin-3-sulfónico. Entonces se

agrega el compuesto de cromo complejo del tipo 1 cromo : 1 co-  
lorante que corresponde a 0,52 partes de cromo y 3,99 partes  
del monoazocolorante a base de 4-cloro-2-amino-1-hidroxiben-  
ceno y 2-hidroxinaftalina. Se calienta la mezcla a 60-65°,

15.

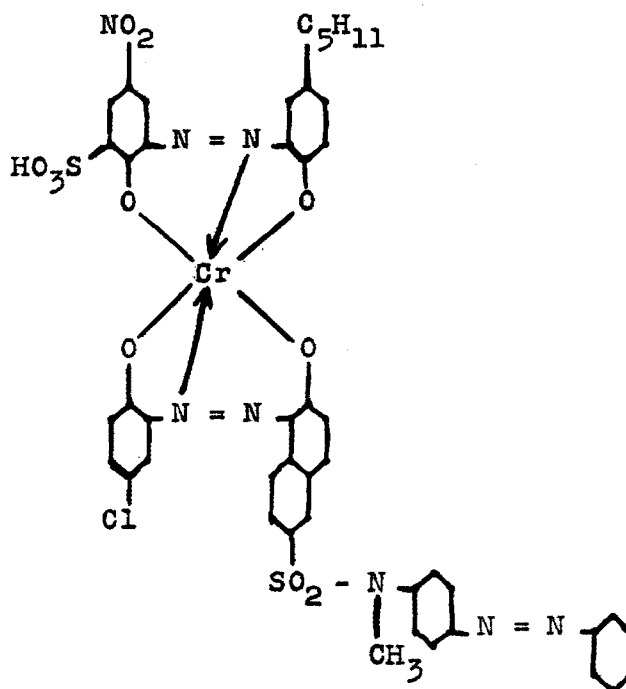
manteniéndola a esta temperatura hasta que hayan desapareci-  
do las sustancias de partida. El nuevo colorante que con-  
tiene cromo es precipitado por adición de cloruro sódico y



248644

aislado según el método usual. Después del secado constituye un polvo oscuro que tiñe la lana en tonos de un azul violeta de buenas solideces.

EJEMPLO 7

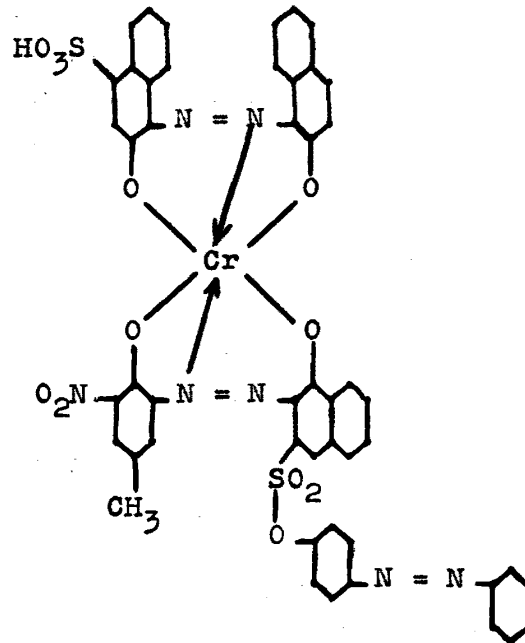


5. Se introducen en 150 partes de agua 10 partes en volumen de lejía de sosa 2-n y 5,72 partes del colorante diazoico a base de 4-cloro-2-amino-1-hidroxibenceno diazotado y N-metil-4'-bencenazofenilamida de ácido 2-hidroxinaftalin-6-sulfónico. Entonces se adiciona el compuesto de cromo complejo del tipo 1 cromo : 1 colorante que corresponde a 0,52 partes de cromo y 4,09 partes del monoazocolorante a base de ácido 4-nitro-2-amino-1-hidroxibencen-6-sulfónico y 4-amil-1-hidroxibenceno. Se calienta la mezcla a 90-95° y se mantiene a esta temperatura durante el tiempo necesario hasta
10. que hayan desaparecido las sustancias de partida. El nuevo colorante de acumulación que contiene cromo es precipitado por adición de cloruro sódico. Es separado por filtración y
- 15.



secado. Después del secado constituye un polvo obscuro que tiñe la lana de baño neutro o débilmente ácido de un pardo sólido.

E J E M P L O 8

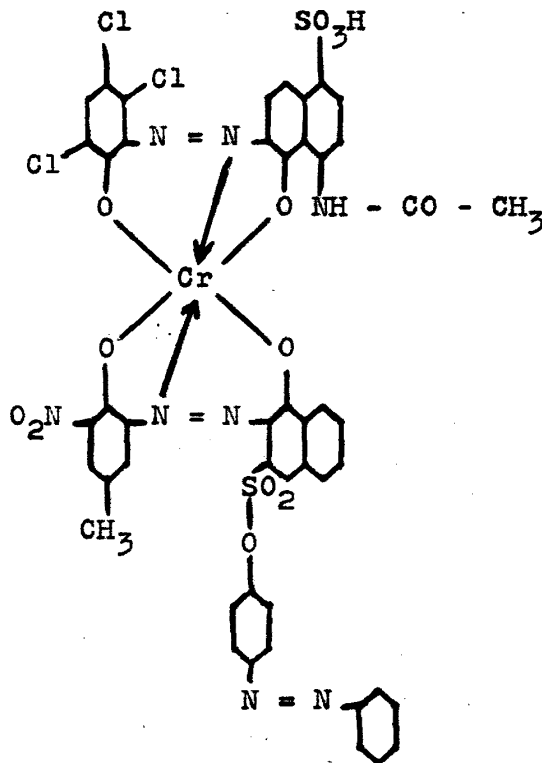


5. A 150 partes de agua se adicionan 5,83 partes del colorante disazoico a base de 6-nitro-2-amino-4-metil-1-hidroxibenceno diazotado y 4'-bencenazofeniléster 1-hidroxinaftalin-3-sulfónico, además 4,44 partes del compuesto de cromo complejo del tipo 1 cromo : 1 colorante que corresponde a 0,52
10. partes de cromo y 3,94 partes del monoazocolorante a base de ácido 1-diazo-2-hidronaftalin-4-sulfónico y 2-hidroxinaftalina, y 1,8 partes de carbonato sódico. Se calienta la mezcla a 60-65° hasta que hayan desaparecido las sustancias de partida. El complejo de cromo formado es precipitado por adición de cloruro sódico, filtrado y secado. Después del secado constituye un polvo obscuro que tiñe la lana de baño neutro o débilmente ácido en tonos azules, sólidos a la humedad, de buena solidez a la luz.
- 15.

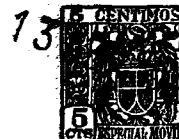


E J E M P L O 9

248644

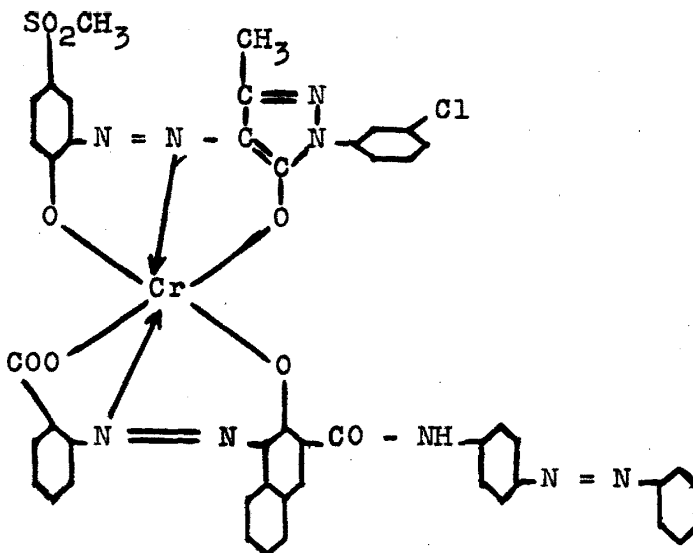


- 6,05 partes de la sal sódica del colorante disazoico a base de 6-nitro-4-metil-2-amino-1-hidroxibenceno diazotado y 4'-bencenazofeniléster 1-hidroxinaftalin-3-sulfónico, además 5,27 partes de la sal sódica del colorante monoazoico a base de 3,4,6-tricloro-2-amino-1-hidroxibenceno diazotado y ácido 1-hidroxi-8-acetilaminonaftalin-5-sulfónico son disueltas en 200 partes de etilenglicol, manteniendo la solución después de la adición de 40 partes de una solución de cromosalicilato sódico (correspondiente a 0,84 partes de óxido de cromo) durante un tiempo a una temperatura de 100-105° hasta que haya quedado terminada la formación del complejo metálico. El colorante que contiene cromo es precipitado por adición de solución de cloruro sódico, separado por filtración y secado. Representa un polvo obscuro que tiñe la lana de
- 5.
- 10.



baño débilmente ácido en tonos de azul marino.

E J E M P L O 10



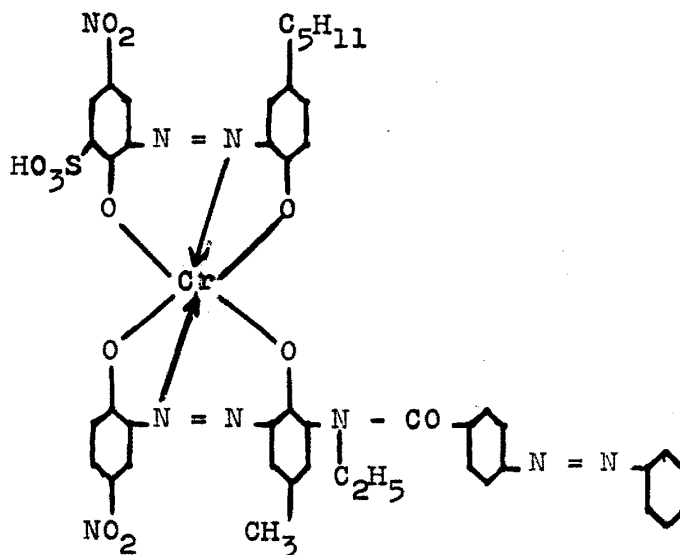
A 150 partes de etanol se adicionan 2 partes de acetato sódico cristalizado y 5,15 partes de disazocolorante a base de ácido 2-aminobencen-1-carboxílico diazotado y 4'-benzenazofenilamida de ácido 2-hidroxinaftalin-3-carboxílico.

5. Además se añade el compuesto de cromo complejo del tipo 1 como : 1 colorante que corresponde a 0,52 partes de cromo y 4,07 partes del monoazocolorante a base de 2-amino-1-hidroxibencen-4-metil-sulfona y 1-(3'-cloro)-fenil-3-metil-5-pirazolona. Se calienta la mezcla a 70-75° durante un tiempo hasta que hayan desaparecido las sustancias de partida. Seguidamente se separa por destilación el alcohol y se evapora la mezcla reaccional a sequedad. El colorante constituye un polvo que tiñe la lana de baño neutro o ligeramente ácido en sólidos tonos de color naranja pardusco.
- 10.



248644

E J E M P L O 11



5. A 200 partes de etanol acuoso al 50% son adicionadas 2 partes de acetato sódico cristalizado y 5,24 partes del colorante disazoico a base de 4-nitro-2-amino-1-hidroxibenceno diazotado y 4-metil-2-(4'-bencenazobenzoil-N-etilamino)-1-hidroxibenceno. Además se agrega el compuesto de cromo complejo del tipo 1 cromo : 1 colorante que corresponde a 0,52 partes de cromo y 4,09 partes del monoazocolorante a base de ácido 4-nitro-2-amino-1-hidroxibencen-6-sulfónico y 4-amil-1-hidroxibenceno. Se calienta la mezcla a 70-75° durante un tiempo hasta que hayan desaparecido las sustancias de partida. Seguidamente se separa el alcohol por destilación y se evapora a sequedad la mezcla reaccional. El colorante constituye un polvo obscuro. Tíñe la lana de baño neutro o débilmente ácido de un pardo sólido.



248644

E J E M P L O 12

5. En 4000 partes de agua son disueltas 4 partes del colorante que contiene cromo según el ejemplo 1, y a 40-50° se introducen 100 partes de lana previamente humectada en el baño tintóreo. Se calienta el mismo dentro de 1/2 hora a ebullición, se mantiene durante 3/4 hora en ebullición, se enjuaga la lana con agua fría y se la seca. La coloración de azul marino obtenida presenta buenas solideces a la humedad.

E J E M P L O 13

10. Se disuelven en 4000 partes de agua 4 partes del colorante que contiene cromo según el ejemplo 8, a 40-50° se introducen 100 partes de lana bien humectada en el baño tintóreo. Seguidamente se adicionan 2 partes de ácido acético al 40%, se calienta el mismo dentro de 1/2 hora a ebullición y se mantiene durante 3/4 hora a temperatura de ebullición. Se enjuaga la lana con agua fría y se la seca. La coloración de lana de azul marino presenta buenas solideces.

15. Igualmente se obtiene una tintura de lana con buenas propiedades, si se tiñe de un baño que contiene sal de Glauber.

20.

La tabla siguiente contiene ulteriores colorantes según la invención que son obtenidos con aplicación de los métodos descritos en los ejemplos anteriores.

T A B L A

No.	Colorante monoazoico	Colorante disazoico	Coloración sobre la lana
1	Acido 1-diazo-2-hidroxinaftalin-4-sulfónico → 2-hidroxinaftalina (3,94 partes)	5-nitro-2-amino-1-hidroxibenceno → 4'-bencenazofeniléster 1-hidroxinaftalin-3-sulfónico (5,7 partes)	azul grisáceo

13 AB



# 248644

2	Acido 1-diazo-2-hidroxi-naftalin-4-sulfónico → 2-hidroxi-naftalina (3,94 partes)	4-cloro-2-amino-1-hidroxi-benceno → 4'-naftalin-(1 <sup>o</sup> )-azofeniléster 1-hidroxi-naftalin-3-sulfónico (6,09 partes)	azul marino
3	id.	4-cloro-2-amino-1-hidroxi-benceno → 4'-naftalin-(2 <sup>o</sup> )-azofeniléster 1-hidroxi-naftalin-3-sulfónico (6,09 partes)	azul marino
4	id.	5-nitro-2-amino-1-hidroxi-benceno → 4'-naftalin-(1 <sup>o</sup> )-azofeniléster 1-hidroxi-naftalin-3-sulfónico (6,19 partes)	azul grisáceo
5	id.	5-nitro-2-amino-1-hidroxi-benceno → 4'-naftalin-(2 <sup>o</sup> )-azofeniléster 1-hidroxi-naftalin-3-sulfónico (6,19 partes)	azul grisáceo
6	id.	4-cloro-2-amino-1-hidroxi-benceno → 4'-(4 <sup>o</sup> -clorobencenazo)-feniléster 1-hidroxi-naftalin-3-sulfónico (5,93 partes)	azul marino
7	id.	4-cloro-2-amino-1-hidroxi-benceno → 4'-(4 <sup>o</sup> -metoxibencenazo)-feniléster 1-hidroxi-naftalin-3-sulfónico (5,89 partes)	azul marino
8	id.	4-cloro-2-amino-1-hidroxi-benceno → 4'-(2 <sup>o</sup> -metilbencenazo)-feniléster 1-hidroxi-naftalin-3-sulfónico (5,73 partes)	azul marino
9	id.	4-cloro-2-amino-1-hidroxi-benceno → 4'-(2 <sup>o</sup> ,6 <sup>o</sup> -dimetilbencenazo)-feniléster 1-hidroxi-naftalin-3-sulfónico (5,87 partes)	azul marino



248644

10	Ácido 1-diazo-2-hidroxi-naftalin-4-sulfónico → 2-hidroxi-naftalina (3,94 partes)	5-nitro-2-amino-1-hidroxi-benceno → 4'-bencenazofenilamida de ácido 2-hidroxi-naftalin-3-carboxílico (5,32 partes)	gris
11	id.	6-nitro-4-metil-2-amino-1-hidroxi-benceno → 4'-bencenazofenilamida de ácido 2-hidroxi-naftalin-3-carboxílico (5,46 partes)	gris
12	id.	4-cloro-2-amino-1-hidroxi-benceno → N-metil-4'-bencenazofenilamida de ácido 2-hidroxi-naftalin-3-carboxílico (5,36 partes)	gris
13	id.	4-cloro-2-amino-1-hidroxi-benceno → 7-hidroxi-1-(4'-bencenazobenzoilamino)-naftalina (5,22 partes)	gris
14	ácido 4-cloro-2-amino-1-hidroxi-benceno-6-sulfónico → 1-acetilamino-7-hidroxi-naftalina (4,36 partes)	4-cloro-2-amino-1-hidroxi-benceno → 7-hidroxi-1-(4'-bencenazobenzoilamino)-naftalina (5,22 partes)	azul grisáceo
15	ácido 1-diazo-2-hidroxi-naftalin-4-sulfónico → 2-hidroxi-naftalina (3,94 partes)	5-nitro-2-amino-1-hidroxi-benceno → N-metil-4'-bencenazofenilamida de ácido 1-hidroxi-naftalin-3-sulfónico (5,82 partes)	azul grisáceo
16	ácido 6-nitro-1-diazo-2-hidroxi-naftalin-4-sulfónico → 2-hidroxi-naftalina (4,39 partes)	4-cloro-2-amino-1-hidroxi-benceno → 4'-bencenazofeniléster 1-hidroxi-naftalin-3-sulfónico (5,59 partes)	gris que tira a violeta
17	ácido 4-nitro-2-amino-1-hidroxi-benceno-6-sulfónico → 4-amil-1-hidroxi-benceno (4,09 partes)	4-nitro-2-amino-1-hidroxi-benceno → 4'-bencenazofeniléster 2-hidroxi-naftalin-6-sulfónico (5,7 partes)	pardo



18	ácido 4-nitro-2-amino-1-hidroxibenceno-6-sulfónico → 4-amil-1-hidroxibenceno (4,09 partes)	4-cloro-2-amino-1-hidroxibenceno → 4'-bencenazofeniléster 2-hidroxinaftalin-6-sulfónico (5,59 partes)	pardo
19	id.	4-cloro-2-amino-1-hidroxibenceno → N-etil-4'-bencenazofenilamida de ácido 2-hidroxinaftalin-6-sulfónico (5,86 partes)	pardo
20	6-nitro-4-amil-1-hidroxibenceno → ácido 2-hidroxinaftalin-4-sulfónico (4,59) partes	4-cloro-2-amino-1-hidroxibenceno → 4'-bencenazofenilamida de ácido 2-hidroxinaftalin-3-carboxílico (5,22 partes)	gris azulado
21	id.	4-cloro-2-amino-1-hidroxibenceno → 4'-naftalin-(1 <sup>o</sup> )-azofenilamida de ácido 2-hidroxinaftalin-3-carboxílico (5,72 partes)	gris azulado
22	ácido 1-diazo-2-hidroxinaftalin-4-sulfónico → 2-hidroxinaftalina (3,94 partes)	4-cloro-2-amino-1-hidroxibenceno → N-metil-4'-bencenazofenilamida de ácido 2-hidroxinaftalin-6-sulfónico (5,72 partes)	azul marino que tira a rojo
23	4-cloro-2-amino-1-hidroxibenceno → 2-hidroxinaftalina (3,99 partes)	5-nitro-2-amino-1-hidroxibenceno → N-metil-4'-bencenazofenilamida de ácido 1-hidroxinaftalin-8-sulfónico (6,62 partes)	negro
24	ácido 2-amino-1-hidroxibenceno-4-sulfónico → 5,8-dicloro-1-hidroxinaftalina (4,13 partes)	4-cloro-2-amino-1-hidroxibenceno → 4'-bencenazofeniléster-1-hidroxinaftalin-3-sulfónico (5,59 partes)	violeta azulado
25	id.	4-cloro-2-amino-1-hidroxibenceno → 4'-(2 <sup>o</sup> -etoxibenceno)-feniléster 1-hidroxinaftalin-3-sulfónico (6,03 partes)	violeta azulado



2486

26	ácido 1-diazo-2-hidroxinaftalin-4-sulfónico → 2-hidroxinaftalina (3,94 partes)	6-cloro-4-nitro-2-amino-1-hidroxibenceno → 4'-bencenazofeniléster 1-hidroxinaftalin-3-sulfónico (6,04 partes)	gris
27	id.	4-cloro-2-amino-1-hidroxibenceno → N-etil-4'-bencenazofenilamida de ácido 1-hidroxinaftalin-3-sulfónico (5,86 partes)	azul marino
28	id.	2-amino-1-hidroxibencen-4-fenilsulfona → 4'-bencenazofeniléster 1-hidroxinaftalin-3-sulfónico (6,64 partes)	gris que tira a rojo
29	ácido 6-metil-2-amino-1-hidroxibencen-4-sulfónico → 2-hidroxinaftalina (3,58 partes)	4-cloro-2-amino-1-hidroxibenceno → 4'-bencenazofeniléster 1-hidroxinaftalin-3-sulfónico (5,59 partes)	azul marino que tira a rojo
30	3,4,6-tricloro-2-amino-1-hidroxibenceno → ácido 1-hidroxio-8-acetilaminonaftalin-5-sulfónico (5,05 partes)	2-amino-1-hidroxibencen-4-fenilsulfona → 4'-bencenazofeniléster 1-hidroxinaftalin-3-sulfónico (6,64 partes)	violeta que tira a rojo
31	ácido 1-diazo-2-hidroxinaftalin-4-sulfónico → 2-hidroxinaftalina (3,94 partes)	ácido 2-aminobencen-1-carboxílico → 4'-bencenazofenilamida de ácido 2-hidroxinaftalin-3-carboxílico (5,15 partes)	negro que tira a rojo
32	ácido 1-diazo-2-hidroxinaftalin-4-sulfónico → 1-fenil-3-metil-5-pirazolona (4,24 partes)	ácido 2-aminobencen-1-carboxílico → 4'-bencenazofenilamida de ácido 2-hidroxinaftalin-3-carboxílico (5,15 partes)	rojo burdeos
33	id.	4-cloro-2-amino-1-hidroxibenceno → 4'-bencenazofenilamida de ácido 2-hidroxinaftalin-3-carboxílico (5,22 partes)	violeta opaco
34	id.	2-amino-1-hidroxibencen-4-fenilsulfona → 4'-bencenazofeniléster 1-hidroxinaftalin-3-sulfónico (6,64 partes)	burdeos que tira a azul



248644

35	ácido 2-amino-1-hidroxibencen-4-fenilsulfón-3'-sulfónico → 1-(3'-cloro)-fenil-3-metil-5-pirazolona (5,49 partes)	2-amino-1-hidroxibencen-4-fenilsulfona → 4'-bencenazofeniléster 1-hidroxinaftalin-3-sulfónico (6,64 partes)	pardorrojizo
36	ácido 2-aminobencen-1-carboxílico → 1-(4'-ácido sulfónico)-fenil-3-metil-5-pirazolona (4,02 partes)	6-nitro-4-metil-2-amino-1-hidroxibeno → 4'-bencenazofeniléster 1-hidroxinaftalin-3-sulfónico (5,83 partes)	aceituna que tira a amarillo
37	ácido 4-nitro-2-amino-1-hidroxibencen-6-sulfónico → 4-amil-1-hidroxibenceno (4,09 partes)	4-nitro-2-amino-1-hidroxibenceno → 4-metil-2-(4'-bencenazobenzoilamino)-1-hidroxibenceno (4,96 partes)	pardo
38	id.	4-nitro-6-cloro-2-amino-1-hidroxibenceno → 4-metil-2-(4'-bencenazobenzoilamino)-1-hidroxibenceno (5,31 partes)	pardo
39	ácido 1-diazo-2-hidroxinaftalin-4-sulfónico → 2-hidroxinaftalina (3,94 partes)	N-etil-4'-bencenazofenilamida de ácido 2-amino-1-hidroxibencen-5-sulfónico → 2-hidroxinaftalina (5,51 partes)	azul grisáceo
40	ácido 2-amino-1-hidroxibencen-4-fenilsulfon-3'-sulfónico → 1-(3'-cloro)-fenil-3-metil-5-pirazolona (5,49 partes)	6-nitro-4-metil-2-amino-1-hidroxibenceno → 4'-bencenazofeniléster 1-hidroxinaftalin-3-sulfónico (5,83 partes)	pardorrojizo
41	ácido 2-amino-1-hidroxibencen-4-sulfónico → 1-(3'-cloro)-fenil-3-metil-5-pirazolona (4,09 partes)	N-metil-4'-bencenazofenilamida de ácido 2-amino-1-hidroxibencen-5-sulfónico → 1-fenil-3-metil-5-pirazolona (5,67 partes)	anarajando que tira a rojo
42	ácido 1-diazo-2-hidroxinaftalin-4-sulfónico → 2-hidroxinaftalina (3,94 partes)	4-cloro-2-amino-1-hidroxibenceno → 4'-bencenazofeniléster 2-hidroxinaftalin-6-sulfónico (5,59 partes)	azul que tira a rojo
43	id.	4-cloro-2-amino-1-hidroxibenceno → N-metil-4'-(2"-metoxi)-bencenazofenilamida de ácido 2-hidroxinaftalin-6-sulfónico (6,02 partes)	azul que tira a rojo



248644

44	ácido 1-diazo-2-hidroxi-naftalin-4-sulfónico → 2-hidroxi-naftalina (3,94 partes)	4-cloro-2-amino-1-hidroxi-benceno → N-etil-4'-bencenazofenilamida de ácido 2-hidroxi-naftalin-6-sulfónico (6,16 partes)	azul que tira a rojo
45	id.	6-nitro-4-metil-2-amino-1-hidroxi-benceno → 4'-bencenazofeniléster 2-hidroxi-naftalin-6-sulfónico (6,05 partes)	azul
46	2-amino-1-hidroxi-bencen-4-metilsulfona → 1-fenil-3-metil-5-pirazolona (3,72 partes)	2-amino-1-hidroxi-bencen-4-fenilsulfona → 4'-bencenazofeniléster 1-hidroxi-naftalin-3-sulfónico (6,64 partes)	pardorrojizo
47	amida de ácido 2-amino-1-hidroxi-bencen-4-sulfónico → 1-fenil-3-metil-5-pirazolona (3,73 partes)	id.	pardorrojizo
48	2-amino-1-hidroxi-bencen-4-metilsulfona → 2-hidroxi-naftalina (3,42 partes)	amida de ácido 2-amino-bencen-1-carboxílico-5-sulfónico → 4'-bencenazofenilamida de ácido 2-hidroxi-naftalin-3-carboxílico (5,94 partes)	violeta parduzco

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.

5.



248644

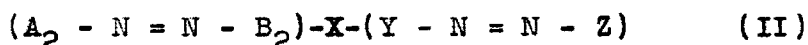
N O T A

Descrito el objeto de la invención se declaran nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridad suiza No. 58 295, del 14 de abril de 1.958.

1. Procedimiento para la preparación de colorantes azoicos que contienen cromo, caracterizados porque se hace reaccionar un colorante monoazoico metalizable de fórmula general



y un colorante disazoico metalizable de fórmula general



en la que significan

10.  $A_1$  y  $A_2$  los radicales de diazocomponentes de la serie bencénica y de las naftalinas que contienen en posición con respecto al enlace azoico un grupo metalizable,  $B_1$  y  $B_2$  los radicales de azocomponentes copulados en posición vecina a un grupo hidroxilo
15. X un eslabón de puente bivalente de la serie de los grupos carbonilamino, sulfonilamino, y sulfoniloxi, e Y -N=N- Z el radical de un monoazocompuesto no metalible, entre sí o sucesivamente, con un medio de cromado bajo tales condiciones que una molécula del monoazocolorante es comunicada por un átomo de cromo con una molécula del colorante disazoico.
- 20.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se seleccionan los colorantes azoicos de tal



248644

manera que por lo menos uno de ambos contenga un substituyen  
te de sulfonilo que aumenta la hidrosolubilidad.

3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el producto final contiene un solo grupo de ácido sulfónico.
5. 4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por el empleo de compuestos o,o'-dihidroxiázocicos.
10. 5. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque se prepara, primero, del monoazocolorante de fórmula general I aquel compuesto de cromo complejo que contiene por una molécula de colorante un átomo de cromo y porque a éste se acumula el colorante disazoico exento de metal.
15. 6. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el monoazocolorante contiene un substituyente de sulfonilo que aumenta la hidrosolubilidad.
20. 7. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el monoazocolorante mantiene un grupo de ácido sulfónico.
25. 8. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque el monoazocolorante es el producto de copulación del ácido 1-diazo-2-hidroxinaftalin-4-sulfónico, en posición 6 eventualmente nitrado, con 1- o 2-hidroxinaftalina.
30. 9. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque el radical  $(A_2-N=N-B_2)-X-$  es un radical o-hidroxibencenazo-o'-hidroxinaftalin-carbonilo o -sulfonilo.
10. 10. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque el radical  $(Y-N=N-Z)$  es un radical de

248644



azobenceno azonaftalina o bencenazonaftalina.

11. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque el disazocolorante contiene como es labón de puente X un grupo sulfoniloxi- o sulfonil-N-alkil amino.

12. Procedimiento para la preparación de colorantes azoicos que contienen cromo.

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

Madrid, a 13 de abril de 1.959.

J.R. GEIGY A.G.

p. a. JAIMÉ ISERN MIRALLES  
P. E.

tr: jpt  
/.ag.