

23



251716

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 QUE
CONTIENEN METAL", a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONY-
ME, domiciliada en BASILEA (Suiza).

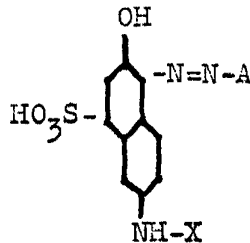
= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Le presente invención se refiere a nuevos compuestos
de complejo de metal pesado de monoazocolorantes, ante todo,
de los que contienen un átomo de cromo o de cobalto en enlace
complejo a dos moléculas de monoazocolorante, y que contienen
monoazocolorantes de fórmula

5.

(1)



251716

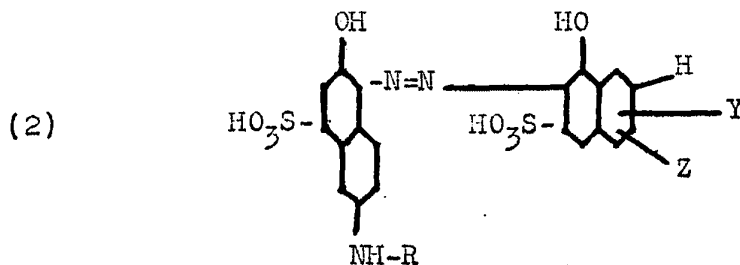


en la que significan

- X un sustituyente apto para reaccionar y
 A el radical de un componente de copulación, enlazado con el puente azoico en posición vecina a un grupo oxi, cuyo radical contiene preferentemente grupos de ácido sulfónico.

5.

Se refiere, ante todo, a los compuestos de complejo de cromo o de cobalto 1:2 de moncazocolorantes de fórmula



en la que significan

10. Z un grupo de ácido sulfónico, o un átomo de hidrógeno,
 Y un grupo amino, eventualmente substituído,
 R un radical de mono- o dicloro-1,3,5-triazina, por ejemplo un radical de monocloro-1,3,5-triazina de fórmula



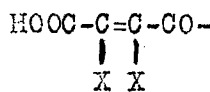
15. en la que R₁ representa un grupo oxi o grupo mercapto eterificado, o un grupo amino, eventualmente substituído.

Como substituyentes X aptos para reaccionar entran en consideración, por ejemplo radicales acilo alfa,beta-insaturados de ácidos carboxílico alifáticos, como el radical acrílico, el radical alfa-cloroscricilo, y los radicales de fórmula

251716



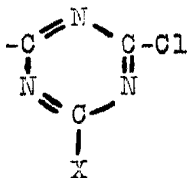
o



5. (en la que una de ambas X significa hidrógeno, y la otra X cloro) y radicales que contienen preferentemente átomos de halógeno lábiles. En los radicales de esta naturaleza el átomo de halógeno lábil, es decir apto para reaccionar con materiales fibrosos, puede estar enlazado en un radical heterocíclico que contiene dos átomos de nitrógeno, por ejemplo en un radical de pirimidina, o al radical acilo de un ácido con por lo menos un grupo ácido de la composición



10. o sea, por ejemplo a un radical acilo que se deriva del ácido cianúrico, o de un ácido carboxílico alifático. En el caso del radical acilo que procede del ácido cianúrico, los colorantes contienen por lo menos un átomo de halógeno enlazado en un anillo de 1,3,5-triazina, o sea por ejemplo un radical de diclorotriazina, o un radical monoclorotriazina, como los de fórmula



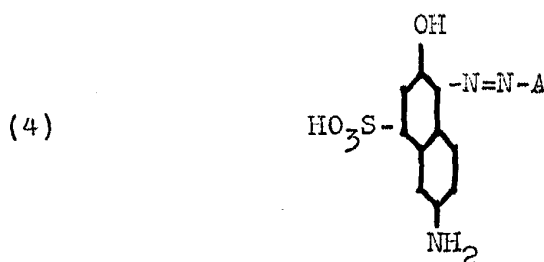
15. en la que X significa un grupo amino, eventualmente substituído ulteriormente, o un grupo oxi substituído. Los radicales acilo que se derivan de ácidos carboxílicos alifáticos, que contienen halógeno, preferentemente contienen pocos, por ejem-

251716



plo 2 a 3 átomos de carbono. Como ejemplos han de mencionarse aquí el radical cloroacetilo, el radical alfa- o beta-cloropropionilo y, ante todo, el radical alfa,beta-dicloropropionilo.

5. Para la preparación de los compuestos de metal pesado complejos según la invención se puede introducir en compuestos de complejo de metal pesado de monoazocolorantes de fórmula



10. en la que A significa el radical de un componente de copulación que contiene, preferentemente grupos de ácido sulfónico, enlazado en posición vecina a un grupo oxi con el puente azoico, según métodos de por sí usuales, substituyentes aptos para reaccionar, por ejemplo mediante acilación por anhídridos o halogenuros de un ácido, cuyo radical acilo puede reaccionar con materiales fibrosos bajo formación de una combinación química.

15. Como anhídridos, o bien halogenuros, de esta naturaleza de ácidos, cuyo radical acilo es apto para reaccionar, se cita por ejemplo los anhídridos y halogenuros del ácido carboxílico alifático alfa,beta-insaturado, como por ejemplo el anhídrido cloromaleico, cloruro de ácido propiónico, cloruro de ácido acrílico y, particularmente los halogenuros de ácidos carboxílicos alifáticos que contienen átomos de halógeno lábiles, como cloruro de cloroacetilo, cloruro de ácido sulfocloroacético, cloruro de ácido beta-bromo- o beta-cloropropiónico, cloruro de ácido alfa,beta-dicloropropiónico, además tricloropirimidina (el cloruro del ácido barbitúrico) y, ante todo, cloru-
- 20.
- 25.

25 17 16



- ro cianúrico, o los productos de condensación primarios a base de cloruro cianúrico que contienen dos átomos de cloro y, en lugar del tercer átomo de cloro, un grupo NH_2 o un radical orgánico. Tales productos de condensación primarios a base de
5. 1 mol de cloruro cianúrico y un mol de un mercapto- o hidroxil-compuesto orgánico, apto para reaccionar (por ejemplo un mol de un fenol o alcohol), un mol de amoníaco, o un mol de una amina orgánica (como metil-, isopropil-, ciclohexil-, o fenilamina, dimetilamina, N-etil-fenilamina, gamma-metoxipropilamina, ácido fenilhidrazinsulfónico, ácido aminoetansulfónico, ácido aminoacético, ácidos o-, m- o p-aminobenzoico, ácido aminobencensulfónico, como ácido o-, m- o p-aminobencensulfónico y ácido 1-aminobenzeno-2,5-disulfónico, ácido aminonaftalinsulfónico, por ejemplo el ácido 2-aminonaftalin-4,8-disulfónico; además ácido mercaptoacético y similares), pueden ser preparados según métodos de por sí conocidos.
- 10.
- 15.
- Los colorantes de partida de fórmula (4) que se aplican para la condensación con los halogenuros y anhídridos mencionados, pueden ser preparados con arreglo a métodos de por sí conocidos a base de monoazocolorantes metalizables. Para la preparación de tales monoazocolorantes metalizables se puede copular, por ejemplo los diazocompuestos nitrados del ácido
20. 1-amino-2-oxinaftalin-4-sulfónico con componentes de copulación que copulan en posición vecina a un grupo oxi (o bien grupo ceto enolizable) y que después de la preparación de colorante reducen el grupo nitro. Como componentes de copulación utilizables que copulan en posición vecina a un grupo oxi se menciona por ejemplo: resorcina y dioxinaftalinas, ácido dioxinaftalinsulfónico, 3-amino-1-oxibenceno, 4-acilamino-1-oxibencenos,
- 25.
30. p-cresol, 5-pirazolonas, como por ejemplo la 3-metil-5-pirazo-

251716



- lona, 1-fenil- 1-clorofenil- o 1-nitroaril- o alcoxifenil-3-me-
til-5-pirazolona y su ácido sulfónico, además arilamidas de áci-
do beta-cetocarboxílico, como amidas de ácido acetoacético e
hidroxinaftalinas, como beta-naftol, 5,8-dicloro-1-oxinaftali-
na, 1-acilamino-6- o -7-oxinaftalinas con radicales acilo que
se derivan de ácidos carboxílicos, ácidos carbámicos, o ácidos
sulfónicos pero ante todo, ácidos naftolsulfónicos como ácido
2-acetilamino-6-oxinaftalin-8-sulfónico, ácido 1-oxinaftalín-
-3-, -4-, o -5-sulfónico, ácido 2-oxinaftalin-4-, -5-, -6- o
-7-sulfónico, ácido 2-amino-8-oxinaftalin-6-sulfónico, ácido
2-N-metilamino-8-oxinaftalin-6-sulfónico, ácido 2-alkilamino-
-5-oxinaftalin-7-sulfónico, ácido 2-amino-5-oxinaftalin-7-sul-
fónico, ácido 2-acetilamino-5-oxinaftalin-7-sulfónico, ácido
2-(4'-aminobenzoilamino)-5-oxinaftalin-7-sulfónico, ácido 2-(4'-
-acetilamino-fenilamino)-5-oxinaftalin-7,3'-disulfónico; además
1-arilamino-6- o -7-oxinaftalina, ácido 2-fenilamino-5-oxinaf-
talin-7-sulfónico, ácido 2-(2'-, 3'-, o 4'-carboxifenil)-amino-
-5-oxinaftalin-7-sulfónico, ácido 2-(4'-carbometoxifenilamino)-
-5-oxinaftalin-7-sulfónico, ácido 2-(N-fenil)-amino-5-oxinafta-
lín-7,3'- o -7,4'-disulfónico o ácido 2-fenilamino-5-oxinafta-
lín-7,2', -7,3'-, -7,4'-disulfónico, ácido 1-amino-8-oxinaf-
talín-3,6- o -4,6-disulfónico, o bien sus 1-acilaminoderiva-
dos.

La reducción puede tener lugar, asimismo, después de
que haya tenido lugar la metalización de los colorantes.

Si se aplica como componente de copulación uno que con-
tiene un grupo amino acilable se originan después de la reduc-
ción del grupo nitro en el diazocomponente y después de la ela-
boración de los complejos de metal pesado, tales materias de
partida que por molécula de colorante monoazoico presentandós

25 17 16



- grupos amino acilables. Estos pueden ser transpuestos ventajosamente con los anhídridos o halogenuros de ácidos antes mencionados, cuyo radical acilo todavía es apto para reaccionar, de tal modo que ambos grupos amino entran en reacción. Entonces queda enlazado en los productos finales que originan un radical apto para reaccionar X o bien R (compárese las fórmulas (1) y (2) no sólo con el componente indicado a la izquierda en las fórmulas, sino asimismo con el componente situado a la derecha de la molécula del monoazocolorante, y para algunas finalidades resultan tales productos ventajosos, vg. para el logro de una fijación lo más ampliamente posible del colorante en el substrato.
- 5.
- 10.

- Pero si se debe evitar la presencia de dos agrupaciones reactivas en la misma molécula de monoazocolorante, entonces el segundo grupo amino mencionado que procede del componente de copulación puede ser acilado con medios aciladores después de la terminación de la copulación, o bien después de la metalización, pero antes de la reducción del grupo nitro. Como medios de acilación entran en consideración por ejemplo cloruro de acetilo, anhídrido acético, cloruro de benzoílo y alquiléster clorocarbónico.
- 15.
- 20.

- La transformación de los colorantes obtenidos a base de estos componentes en los compuestos metálicos complejos, utilizables en el presente procedimiento como materias de partida, puede tener lugar con colorantes tal como están presentes en la mezcla de copulación.
- 25.

- El tratamiento con los medios que ceden cromo o cobalto según el presente procedimiento se efectúa de tal modo que se origine un colorante a base de cromo o cobalto que contiene dos moléculas de monoazocolorante en enlace complejo a un átomo.
- 30.

251716 26



- mo de cromo o de cobalto. Por lo tanto, se lleva a cabo la metalización, convenientemente, con los medios que ceden cromo o cobalto que según la experiencia suministran compuestos de cromo o de cobalto complejos de esta composición. Por regla general se recomienda, utilizar por una molécula de un colorante menos que uno o, preferiblemente aproximadamente medio átomo de cromo o de cobalto, o llevar a cabo la metalización en medio ligeramente ácido hasta alcalino. A consecuencia de ello resultan particularmente bien adecuados para llevar a cabo el
5. procedimiento los compuestos de cromo o de cobalto que son estables en medio alcalino, como por ejemplo compuestos complejos de cromo o de cobalto de ácidos oxicarboxílicos o ácidos dicarboxílicos alifáticos, y los compuestos de cromo complejos de ácidos o-oxicarboxílicos aromáticos. Como ejemplos de ácidos oxicarboxílicos, o bien de ácidos dicarboxílicos alifáticos
10. pueden indicarse entre otros el ácido láctico, ácido glicólico, ácido cítrico y, particularmente el ácido tartárico, mientras que de los ácidos o-oxicarboxílicos aromáticos han de ser mencionados por ejemplos tales de la serie bencénica, como el ácido 4-, 5-, o 6-metil-1-oxi-bencen-2-carboxílico y, ante todo,
15. el ácido 1-oxibencen-2-carboxílico, no ulteriormente substituído, Como medios que ceden cobalto, son apropiados, no obstante, también compuestos simples del cobalto bivalente, como el acetato o sulfato de cobalto y, eventualmente, asimismo el hidróxido de cobalto.
20. 25.

La preparación de los compuestos de cobre complejos que como es sabido son complejos 1:1 tiene lugar ventajosamente por tratamiento a partir de medios que ceden cobre, como sulfato de cobre, acetato de cobre o compuestos amínicos de cobre complejos.

30.

251716



- La transformación de los colorantes en los compuestos de metal pesado complejos tiene lugar, ventajosamente, en caliente, en vaso abierto o bajo presión, por ejemplo a la temperatura de ebullición de la mezcla reaccional, eventualmente en presencia de adiciones apropiadas, por ejemplo en presencia de sales de ácidos orgánicos, de bases, disolventes orgánicos, o medios ulteriores que fomentan la formación de complejos.
- 5.
- La acilación, o bien condensación, según el invento de estos compuestos metálicos complejos de monoazocolorantes con los acilhalogenuros o bien -anhídridos mencionados, por ejemplo con cloruro cianúrico, o bien compuestos de diazotriazina a base de cloruro cianúrico y aminas, alcoholes, o fenoles, es llevada a cabo según métodos de por sí conocidos para las acilaciones, convenientemente en presencia de fijadores de ácidos, como acetato sódico, hidróxido sódico o carbonato sódico, y bajo tales condiciones que en el producto acabado aún quede remanente un átomo de halógeno sustituible por núcleo de triazina, es decir, por ejemplo en presencia de disolventes orgánicos, a temperaturas relativamente bajas en medio acuoso.
- 10.
- 15.
- 20.
- La acilación puede efectuarse, como ya se ha mencionado, también antes de la metalización de los colorantes, si tales se aplican, los cuales son tan fácilmente metalizables que el último átomo de halógeno de los productos de condensación de colorante exentos de metal no es atacado.
- 25.
- 30.
- Los colorantes de la composición indicada al principio, son nuevos. Constituyen colorantes valiosos que son apropiados para la tintura y la estampación de los materiales más diversos, como la lana, seda, el cuero, superpoliamidas y, particularmente materiales polihidroxilados de estructura fibrosa, como materias que contienen celulosa y, precisamente tanto fibras

251716



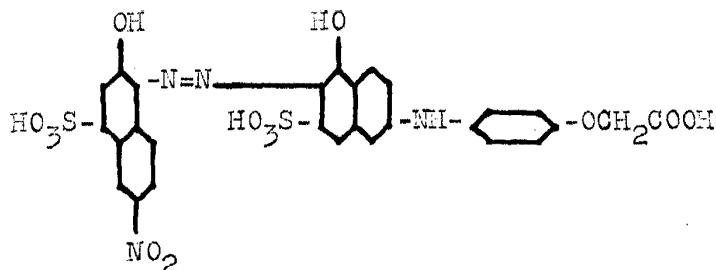
- sintéticas, por ejemplo a base de celulosa regenerada, como materiales naturales, por ejemplo celulosa, lino o, ante todo algodón. Se prestan para el teñido según el llamado método tintoreo directo de baño largo, de baño acuoso alcalino, eventualmente intensamente salino y, ante todo, según el procedimiento tintóreo de estampación y Pad de impregnación, según el cual los colorantes son aplicados al género a teñir mediante estampación o fulardeo, siendo fijados ahí mediante fijadores de ácidos.
- 5.
10. El aislamiento de los colorantes obtenidos según la invención tiene lugar, preferiblemente, a bajas temperaturas, por precipitación mediante sal y filtración. Los colorantes filtrados pueden ser secados, eventualmente después de la adición de medios de atemperación y tampón; el secado es efectuado, preferentemente a temperaturas no excesivamente altas y bajo presión disminuida. Mediante secado de atomización de toda la mezcla de preparación en ciertos casos las preparaciones secas pueden ser preparadas directamente, es decir sin aislamiento intermedio de los colorantes. Con arreglo a este método
- 15.
20. son obtenidos nuevos preparados secos valiosos que resultan apropiados para la preparación de soluciones madre o baños tintóreos, eventualmente también de pastas de estampación.
- Las tinturas obtenibles con los nuevos colorantes sobre las fibras que contienen celulosa, por regla general, se distinguen por una buena solidez a la luz y, ante todo, por eminentemente solidez al lavado.
- 25.
- En los ejemplos siguientes, en tanto 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.
- 30.

25 17 16



EJEMPLO 1.

58,5 partes del colorante de fórmula



5. son calentadas con la finalidad de la reducción del grupo nitro, con 1000 partes de una solución acuosa de sulfuro sódico al 1,2% durante 2 horas a 60 - 70°. Después de terminada la reducción se acidula con ácido clorhídrico y el colorante es aislado mediante filtración, y secado.
10. 62 partes del aminoazocolorante así obtenido son suspendidas en 500 partes de agua y neutralizadas con solución de hidróxido sódico. Después de la adición de 12 partes en volumen de solución de hidróxido sódico 10-n y 120 partes en volumen de una solución de salicilato cromosódico que en 100 partes en volumen contiene 2,8 partes de cromo, la mezcla es hervida durante tres horas al reflujo. La solución del complejo
15. de cromo 1:2 formado es neutralizada con ácido clorhídrico después del enfriamiento, y ajustada con agua a un volumen de 1500 partes.
20. 300 partes de la solución anterior son enfriadas a 0 - 5° y mezcladas con una solución de 3,7 partes de cloruro cianúrico, disueltas en 50 partes de acetona. Por adición a gotas de solución de hidróxido sódico 1-n, el ácido clorhídrico que se pone en libertad, es neutralizado. Si ya no se puede comprobar ningún grupo amino, se puede aislar el colorante de diclorotriazina del modo descrito a continuación, o se adiciona a
25. la mezcla reaccional 7,5 partes de una solución de amoníaco al

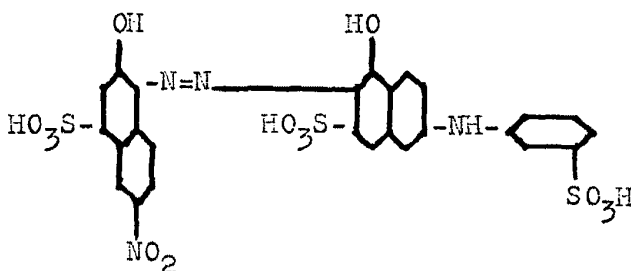
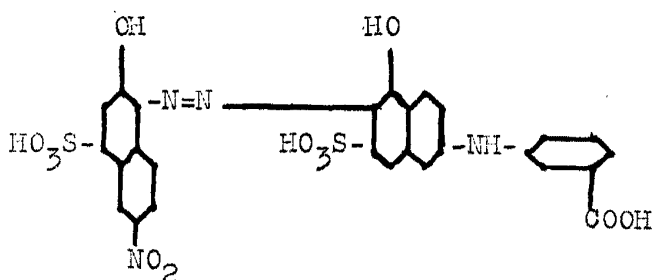
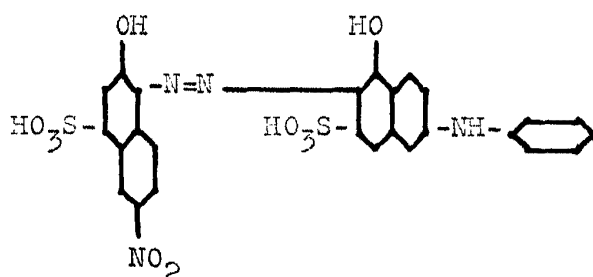
25 17 16



25, calentando durante 3 horas a 40 - 45° para la preparación del colorante de monoclorotriazina. El colorante de monoclorotriazina formado es precipitado con cloruro sódico, separado por filtración y secado. Tíñe el algodón en tonos de un verde azulado de eminente solidez al lavado y de buena solidez a la luz.

5.

Se obtiene colorantes con propiedades similares, si se utiliza en lugar del colorante de partida antes descrito, cantidades correspondientes de los colorantes siguientes:



10.

Para el aislamiento del colorante de diclorotriazina se mezcla 300 partes de la solución anterior que contiene el producto de condensación primario, con 2 partes de fosfato monosódico y 2 partes de fosfato disódico, y se evapora a sequedad al vacío,

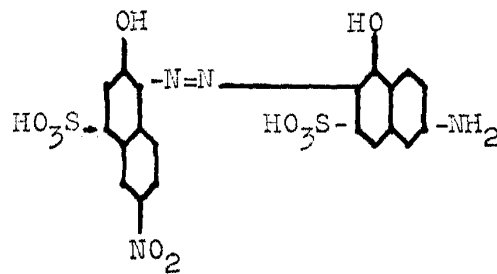
251716



a temperatura moderadamente aumentada. Se obtiene un polvo obscuro que tinte el algodón en tonos verdeazulados sólidos al lavado

EJEMPLO 2.

53,5 partes del colorante de fórmula



5. son calentadas, con la finalidad de la reducción del grupo nitró, con 1000 partes de una solución acuosa al 1,2% de sulfuro sódico durante 2 horas a 60 - 70°. Después de terminada la reducción se acidula con ácido clorhídrico, y el colorante es secado de modo aislador por filtración.
10. 50,3 partes del diaminoazocolorante así obtenido, son dispersadas en 500 partes de agua, y ligeramente alcalinizadas mediante solución de hidróxido sódico. Después de la adición de 120 partes en volumen de una solución de salicilato cromosódico que contiene en 100 partes en volumen 2,8 partes de cromo, la mezcla es hervida durante 3 horas al reflujo. La solución del complejo de cromo 1:2 formado después del enfriamiento es neutralizada con ácido clorhídrico y graduada mediante agua a un volumen de 1500 partes.
15. 300 partes de la solución anterior son enfriadas a 0- 5° y mezcladas con una solución de 7,4 partes de cloruro cianúrico (disueltas en 70 partes de acetona). Por adición a gotas de solución de hidróxido sódico 1-n es neutralizado el ácido clorhídrico que se va poniendo libre. Si ya no se puede comprobar ningún grupo amino, se adiciona a la mezcla reaccional 7,8 par-
- 20.



251716

- tes de m-aminobencensulfonato sódico, se calienta a $40 - 45^{\circ}$ y se mantiene durante unas cuantas horas el pH a aproximadamente $7,0 - 8,0$ mediante adición de hidróxido sódico. El colorante formado es precipitado con cloruro sódico, separado por filtración y secado. Tiñe el algodón en tonos de un verde azulado. Se obtiene un colorante con prácticamente las mismas propiedades si se lleva a cabo la condensación en orden invertido, es decir, transponiendo primero cloruro cianúrico con el ácido m-aminobencensulfónico y el producto de condensación primario obtenido con la solución del compuesto de complejo de cromo 1:2.

- 5.
- 10.
- El colorante de bis-diclorotriazina correspondiente es obtenido, si después de la transposición con cloruro cianúrico el colorante formado es segregado por adición de cloruro sódico, separado por filtración, mezclando la pasta obtenida con una mezcla de partes aproximadamente iguales de fosfato mono- y disódico, y secando a $30 - 40^{\circ}$.

El colorante tiñe el algodón en tonos verdeazulados.

E J E M P L O 3.

- 20.
- 25.
- 53,4 partes del colorante obtenido de acuerdo con el ejemplo 2, párrafo 1, son disueltas en 300 partes de agua bajo adición de 100 partes de solución de hidróxido sódico 2-n a 70° , y mezcladas con 100 partes de una solución de sulfato de cobalto con un contenido de cobalto de 3,25%. Después de una agitación durante media hora a $70 - 80^{\circ}$ ha quedado terminada la cobaltización.

- 30.
- La solución así obtenida del compuesto de complejo de cobalto 2:1 es ajustada con ácido clorhídrico diluido a un pH de 7. A $0 - 5^{\circ}$ son adicionadas bajo buena agitación 37,0 partes de cloruro cianúrico disuelto en poca acetona y por adición a gotas de aproximadamente 50 partes de solución de hidróxido só-

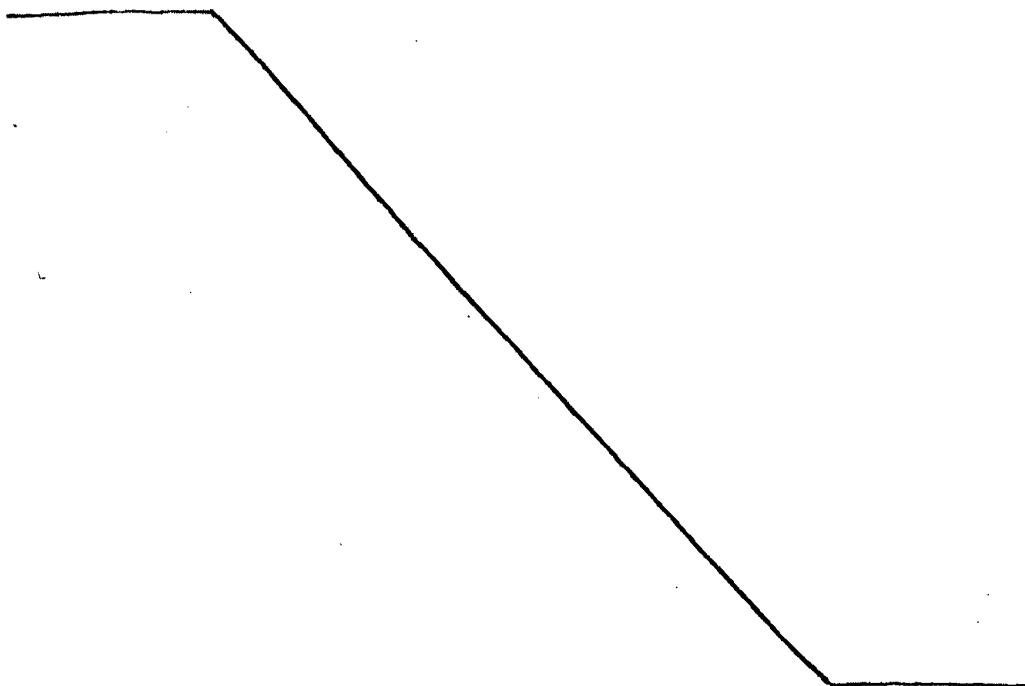
25 17 16 20



dico 2-n es mantenido el pH a 7.

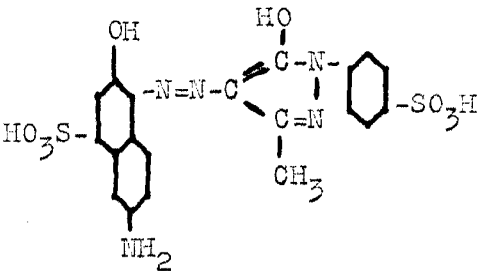
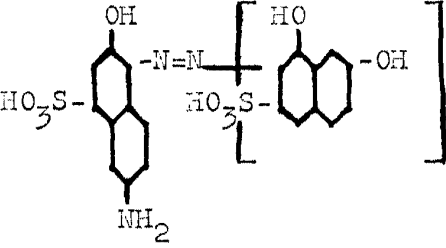
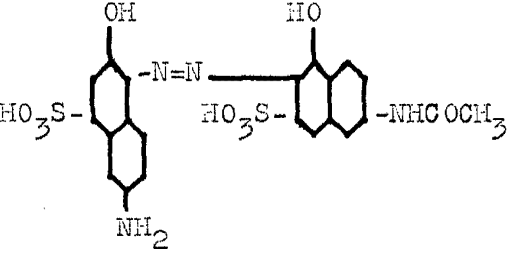
- La mezcla reaccional así obtenida es mezclada con 38,8 partes de 3-aminobencensulfonato sódico y se agita durante 3 horas a 35 - 40° con adición de hidróxido sódico para que el pH de la mezcla reaccional quede mantenido entre 7,0 y 7,5.
5. Por evaporación a sequedad al vacío a 50 - 60° es obtenido el nuevo colorante como polvo negro grisáceo que tiñe las fibras celulósicas según el procedimiento descrito en el ejemplo 4, en tonos de un gris azulado que tiran a rojo, con buena solidez a lavado y luz.
- 10.

- Se obtiene colorantes de propiedades similares que tienen el algodón en los tonos indicados en la columna III de la tabla siguiente, mediante empleo de los complejos metálicos mencionados en la columna I, condensándolos con cloruro cianúrico y con las aminas relacionadas en la columna II con arreglo a los métodos indicados en los ejemplos 1 a 3.
- 15.

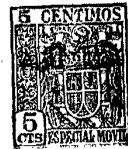


251716 26



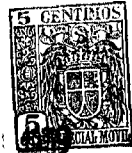
	I	II	III
1	<p>Compuesto de complejo de cromo 1:2 del colorante de fórmula</p> 	Amoníaco	rojo azulado
2	<p>compuesto de complejo de cobalto del colorante indicado bajo 1</p>	amoníaco	rojo pardusco
3	<p>compuesto de complejo de cromo 1:2 del colorante de fórmula</p> 	2-amino- -etenol	verde grisáceo
4	<p>compuesto de complejo de cobalto del colorante indicado bajo 3</p>	3-amino- -1-meto- xi-propa- no	gris azulado
5	<p>compuesto de complejo de cromo 1:2 del colorante de fórmula</p> 	ácido p- -aminoben- cen-sulfó- nico	azul verdoso
6	<p>compuesto de complejo de cobalto del colorante indicado bajo 5</p>	id.	gris violeta
7	<p>compuesto de complejo de cromo 1:2 del colorante de fórmula</p>		

251716



		amoníaco	azul grisáceo que tira a verde
8	compuesto de complejo de cobalto del colorante indicado bajo 7	id.	gris violeta
9	compuesto de complejo de cromo 1:2 del colorante de fórmula		
		id	azul verdoso
10	id.	anilina o p-toluidina	id.
11	id.	morfolina	id.
12	id.	N-metil-anilina	id.
13	id.	isopropenolemina	id.
14	id.	dietanolamina	id.
15	id.	ciclohexilamina	id.
16	compuesto de complejo de cromo 1:2 del colorante de fórmula		
		ácido 3-aminobencen-1-sulfónico	gris verdoso
17	compuesto de complejo de cobalto 1:2 del colorante indicado bajo 16	id.	gris violeta

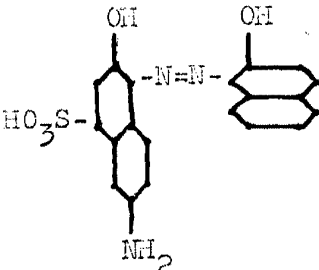
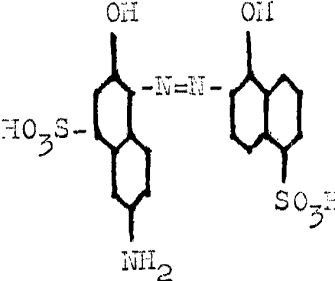
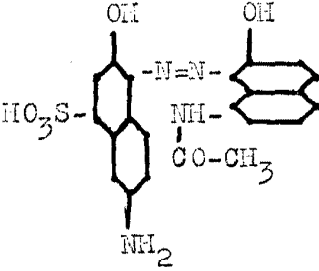
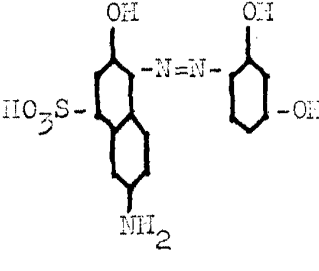
251716



18	<p>compuesto de complejo de cobalto 1:2 del colorante de fórmula</p>		
		<p>ácido 3-aminobenzen-1-sulfónico</p>	<p>pardo rojizo</p>
19	<p>compuesto de complejo de cromo 1:2 del colorante de fórmula</p>		
		<p>amoníaco</p>	<p>gris azulado</p>
20	<p>id.</p>	<p>ácido 2-aminobenzen-1-sulfónico</p>	<p>id.</p>
21	<p>compuesto de complejo de cromo 1:2 del colorante de fórmula</p>		
		<p>NH_2--SO_3H</p>	<p>id.</p>
22	<p>id.</p>	<p>ácido 1-aminonaftalin-4-sulfónico</p>	<p>id.</p>
23	<p>compuesto de complejo de cromo 1:2 del colorante de fórmula</p>		
		<p>ácido 1-aminobenzen-3-sulfónico</p>	<p>gris</p>

251716 26



24	<p>compuesto de complejo de cromo 1:2 del colorante de fórmula</p>		<p>ácido 1-aminoben- cen-4-sulfónico</p>	<p>gris que tira a azul</p>
25	<p>compuesto de complejo de cromo 1:2 del colorante de fórmula</p>		<p>anilina</p>	<p>gris azula- do que ti- ra a verde</p>
26	<p>id.</p>	<p>amoníaco</p>	<p>id.</p>	
27	<p>compuesto de complejo de cromo 1:2 del colorante de fórmula</p>		<p>ácido 1-aminoben- cen-4-sulfónico</p>	<p>gris ver- doso</p>
28	<p>compuesto de complejo de cromo 1:2 del colorante de fórmula</p>		<p>ácido 1-aminoben- cen-4-sulfónico</p>	<p>gris vio- leta</p>
29	<p>id.</p>	<p>ácido 4-metil-1- -aminobencen-3- -sulfónico</p>	<p>id.</p>	

251716 26 A



El colorante mencionado bajo el N^o 5 de esta tabla ha sido preparado por copulación de ácido 6-nitro-1-amino-2-oxinaftalín-4-sulfónico diazotado con ácido 2-amino-5-oxinaftalín-7-sulfónico en solución alcalina, transformación del monoazocolorante obtenido en el compuesto de complejo de cromo 1:2, acetilación del grupo amino y subsiguiente reducción del grupo nitro mediante sulfuro sódico.

E J E M P L O 4.

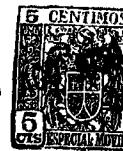
58 partes del colorante que es obtenido por copulación de ácido 6-nitro-1-amino-2-oxinaftalín-4-sulfónico diazotado en solución alcalina con ácido 2-fenilamino-5-oxinaftalín-7-sulfónico y subsiguiente reducción del grupo nitro mediante sulfuro sódico, son transformadas según las indicaciones del ejemplo 1 en el compuesto de complejo de cromo 1:2.

La solución bruta, neutralizada, obtenida es mezclada con una suspensión neutra del producto de condensación primario preparado a base de 19 partes de cloruro cianúrico y 30,3 partes de ácido 2-aminonaftalín-4,8-disulfónico. La mezcla es agitada durante 3 horas a 35 - 40° y mantenida débilmente alcalina por adición bicarbonato sódico. El colorante de monoclorotriazina formado es precipitado con sal, separado por filtración y secado. Tiñe el algodón en tonos de azul verdoso.

Se obtiene un colorante con propiedades similares, si se utiliza para la preparación del producto de condensación primario en vez del ácido 2-aminonaftalín-4,8-disulfónico, el ácido 2-aminobencen-1-carboxílico, o ácido 3-aminobencen-1-carboxílico o ácido 1-aminobencen-2,5-disulfónico.

Igualmente se puede substituir el producto de condensación primario utilizado por 24,2 partes de 2,4-dicloro-6-fenoxitriazina, o por 18,1 partes de 2,4-dicloro-6-metoxitriazina,

25 17 18 26



a cuyo efecto se originan colorantes con propiedades igualmente similares. En este caso la condensación es llevada a cabo, ventajosamente en dioxano acuoso.

5. El complejo de cobalto, correspondiente al ejemplo anterior tiñe las fibras celulósicas en tonos opacos de un azul que tira a rojo.

EJEMPLO 5.

10. 61 partes del colorante obtenido por copulación de ácido 6-nitro-1-amino-2-oxinaftalin-4-sulfónico diazotado en presencia de hidróxido cálcico con ácido 1-amino-8-oxinaftalin-3,6-disulfónico, son transformadas por calentamiento de varias horas con solución de cromosalicilato en el compuesto de complejo de cromo 1:2 que es reducido a continuación con sulfuro de hidrógeno sódico a 60°.

15. La solución bruta obtenida, primero es ajustada a un pH de 5 y mezclada a 5° con una solución de 38 partes de cloruro cianúrico en 100 partes de acetona, a cuyo efecto se mantiene neutra la mezcla reaccional mediante adición de solución de carbonato sódico diluída. El diclorcompuesto que se ha formado seguidamente es transformado, por tratamiento con solución de amoníaco diluída a 40°, en el aminoclorocompuesto. El colorante obtenido tiñe el algodón en tonos verde azulados.

20. El correspondiente complejo de cobalto tiñe el algodón en tonos de un gris azulado que tira a rojo.

25. Colorantes con propiedades similares son obtenidos con empleo de bromuro cianúrico en lugar del cloruro cianúrico.

EJEMPLO 6.

30. 300 partes de la solución del compuesto de complejo de cromo 1:2 obtenido según las indicaciones del ejemplo 2, párrafos 1 y 2, son paulatinamente mezcladas entre 5° y 10° con

251716 26



5 partes de cloruro de ácido beta-cloropropiónico. Por paulatina adición de una solución de carbonato sódico diluída la mezcla reaccional es mantenida débilmente ácida hasta neutra. Después de la acilación completa de los dos grupos amino, el colorante es precipitado por adición de cloruro sódico, separado por filtración y secado. Tiñe el algodón en tonos opacos de un azul que tira a verde de muy buena solidez al lavado.

Si se utiliza en lugar del cloruro de ácido beta-cloropropiónico la correspondiente cantidad de cloruro alfa,beta-dicloropropiónico, o de cloruro de ácido acrílico, o de cloruro de ácido alfa-cloroacetílico, o de cloruro de ácido beta-bromopropionico, entonces se obtiene colorantes con propiedades muy similares.

E J E M P L O 7.

Se utiliza la solución obtenida según las indicaciones del ejemplo 4, y neutralizada del compuesto de complejo de cromo 1:2, tratándola bajo enfriamiento con hielo con 17,5 partes de cloruro de ácido alfa,beta-dicloropropiónico en presencia de un exceso en acetato sódico. Se obtiene un colorante que tiñe el algodón en tonos azules que tiran a verde.

Colorantes con propiedades similares son obtenidos con empleo de cantidades correspondientes de cloruro de ácido beta-cloropropiónico, cloruro de ácido acrílico, o cloruro de ácido beta-bromopropiónico.

E J E M P L O 8.

Se utiliza la solución obtenida según las indicaciones del ejemplo 5, y neutralizada, del compuesto de complejo de cromo 1:2, tratándola entre 0 y 10° con 25 partes de cloruro de ácido beta-cloropropiónico, a cuyo efecto el ácido que va quedando libre durante la reacción es neutralizado continuamen-

251716

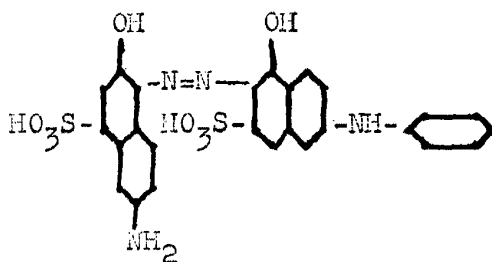


te por adición de solución de hidróxido sódico 1-n. El colorante obtenido tiñe el algodón en tonos algo más azules que el del ejemplo 5.

5. Se puede utilizar en lugar del cloruro de ácido beta-cloropropiónico, asimismo, cantidades correspondientes de cloruro de ácido alfa,beta-dicloropropiónico, o cloruro de ácido acrílico, o la cantidad correspondiente de anhídrido acrílico, obteniéndose al efecto colorantes con propiedades similares.

E J E M P L O 9.

10. Se utiliza la solución obtenida según las indicaciones del ejemplo 4, y neutralizada, del compuesto de cromo 1:2 del colorante de fórmula



15. La solución es mezclada con una solución de 20 partes de 2,4,6-tricloropirimidina en 200 partes de alcohol y 25 partes de acetato sódico. La mezcla es calentada a 60° durante 4 a 6 horas, el alcohol es separado por destilación y el colorante es precipitado después de la adición de 10 partes de bicarbonato sódico, separado por filtración y secado.

20. Tiñe el algodón en tonos opacos de azul verdoso de muy buena solidez al lavado.

Si se utiliza la cantidad correspondiente de la solución obtenida según las indicaciones del ejemplo 2 del compuesto de cromo 1:2, entonces se obtiene un colorante que tiñe el algodón en sólidos tonos verde azulados.

25. La 2,4,6-tricloropirimidina puede ser substituída igual-

25 17 16



mente por la 2,4,5,6-tetracloropirimidina, a cuyo efecto son obtenidos colorantes con propiedades similares.

EJEMPLO 10.

5. Se utiliza el compuesto de complejo de cobalto 1:2 del colorante indicado bajo 1 en la tabla según el ejemplo 3, tratándolo con arreglo a las indicaciones del ejemplo 6 con cloruro de ácido beta-cloropropiónico hasta la completa acilación del grupo amino. Se obtiene un colorante que tiñe las fibras celulósicas en tonos rojoparduscos de muy buena solidez al lavado.
- 10.

Se obtiene un colorante con propiedades similares, si se substituye el cloruro de ácido beta-cloropropiónico por el cloruro de ácido alfa,beta-dicloropropiónico, o cloruro de ácido acrílico.

15. Si se utiliza el compuesto de complejo de cobalto del colorante indicado bajo 5 en la tabla según el ejemplo 3, tratándolo con cloruro de ácido acrílico, entonces se obtiene un colorante que tiñe el algodón en tonos de un gris violeta que tira a rojo.

20. EJEMPLO 11.

2 partes del colorante obtenido según el ejemplo 1, párrafos 1 a 3, son disueltas en 100 partes de agua. Con la solución obtenida es impregnado un tejido de algodón de tal manera que aumenta por 75% de su peso, siendo entonces secado.

25. Seguidamente se impregna el tejido con una solución caliente de 20° que contiene por litro 10 gramos de hidróxido sódico y 300 gramos de cloruro sódico, se exprime a 75% de aumento de peso, se vaporiza la tintura durante 60 segundos a 100 - 101°, se enjuaga se enjabona durante un cuarto de hora en una solución hirviendo al 0,3% de un producto de lavar exento
- 30.

251716



de iones, se enjuaga y se seca. Se obtiene una tintura verde azulada sólida al lavado y a la luz.

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 alcanzaré igualmente la protección que se recabe. Podrá, pues, realizarse con los medios y aparatos más adecuados, por quedar todo ello comprendido dentro del espíritu de las reivindicaciones

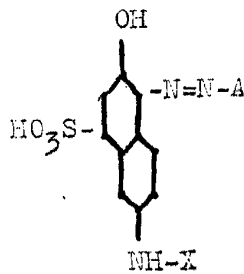
5. todo ello comprendido dentro del espíritu de las reivindicaciones

= . =

N O T A

10. Descrito el objeto de la invención se declara nuevas las siguientes reivindicaciones con prioridades suizas núms. 63 352 del 27 de Agosto de 1958, 75 857 del 17 de Julio de 1959 y 77 018 del 14 de Agosto de 1959, existiendo en ellas unidad de invención:

15. 1. Procedimiento para la preparación de azocolorantes que contienen metal, caracterizado porque se prepara compuestos de complejo de metal pesado, particularmente compuestos de complejo de cromo o de cobalto 1:2, de monoazocolorantes de fórmula



en la que significan

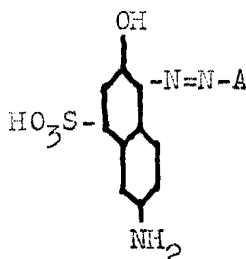
251716



26

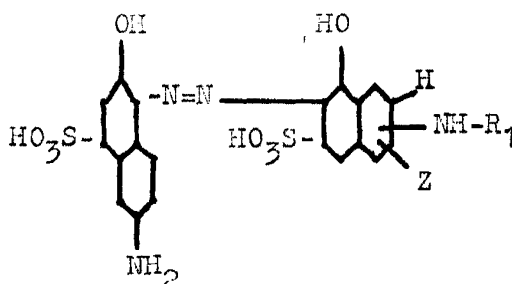
A el radical de un componente de copulación enlazado en posición vecina a un grupo oxi con el puente azoico, y X un sustituyente apto para reaccionar.

- 5. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se condensa una trihalógeno-1,3,5-triazina, particularmente la 2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina, por una parte, con un compuesto de complejo de metal pesado particularmente con un compuesto de cromo o de cobalto que por átomo de metal contiene en enlace complejo dos moléculas de monoazocolorante,
- 10. de un monoazocolorante de fórmula



- 15. en la que A significa el radical enlazado en posición vecina al grupo oxi de un componente de copulación, de tal manera que sólo uno de los átomos de halógeno de la trihalógenotriazina utilizada es substituído y, eventualmente, por la otra, con amoníaco, con un mercapto- u oxicompuesto orgánico, o con una amina orgánica, a lo sumo secundaria sin carácter de colorante que forma un producto de condensación que presenta un radical de halógeno-, particularmente de monoclóro-1,3,5-triazina.

- 20. 3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se condensa un compuesto de cromo o de cobalto 1:2 complejo de un monoazocolorante de fórmula





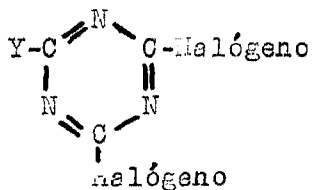
251716

en la que significan

R₁ un radical benceno, un radical acilo, o un átomo de hidrógeno, y

Z un átomo de hidrógeno, o un grupo de ácido sulfónico

5. con una 2,4-dihalógeno-1,3,5-triazina, particularmente con una diclorotriazina de fórmula



en la que significan

Y un grupo oxo o mercapto eterificado, un grupo NH₂, o el radical de una amina enlazado por el grupo amino, a lo sumo secundaria,

10.

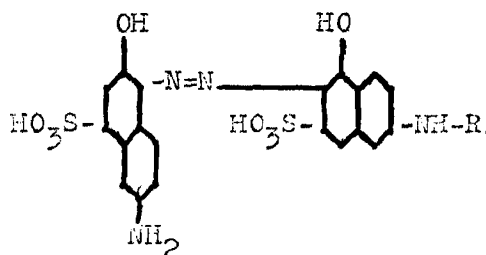
de tal manera que es substituído solamente uno de ambos átomos de halógeno del anillo de triazina.

4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3 caracterizado porque se utiliza compuestos de complejo de metal pesado de monoazocolorantes que presentan respectivamente en ambos componentes de colorante un grupo amino acilable, y porque se cuida de que en ambos entre un substituyente apto para reaccionar.

15.

5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 2 y 3, caracterizado porque se utiliza como materias de partida compuestos de cromo o de cobalto 1:2 complejos de monoazocolorantes de fórmula

20.

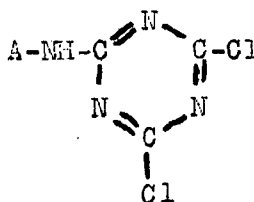


25 17 16⁶



en la que R₁ significa un radical scilo, o un radical de benceno que contiene eventualmente grupos de ácido sulfónico.

- 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 3 y 5, caracterizado porque se utiliza como materias de partida
- 5. compuestos de dihalógenotriazina de fórmula



en la que A significa un radical de benceno, un radical alquilo, o un átomo de hidrógeno.

- 7. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los compuestos de metal pesado mencionados en las
- 10. reivindicaciones 2 a 5 de monoazocolorantes de las fórmulas indicadas son convertidas por acilación en el grupo NH₂ mediante halogenuros de los ácidos acrílico, propiónico o halógenocarboxílico saturados de bajo peso molecular.

- 8. Procedimiento para la preparación de azocolorantes que contienen metal.
- 15.

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

Madrid, a 26 de Agosto de 1959.

CIBA SOCIÉTÉ ANONYME.

P. e.

JAIME ISERN
[Handwritten signature]