



25 46 12

254612

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

a favor de:

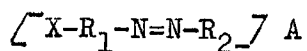
FARBWERKE HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, vormalis Meister Lucius
& Brüning, de nacionalidad alemana, residente en Frankfurt (M)
- Hoechst (República Federal Alemana), por:

"PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE COLORANTES MONOAZOICOS AL CRO
MO".

Memoria descriptiva

La presente invención tiene por objeto nuevos colorantes
monoazoicos al cromo. En particular comprende los complejos del
cromo de los colorantes azoicos, correspondientes a la fórmula
general siguiente:

5



en la cual:

R₁ representa un radical de la serie bencénica,



254612

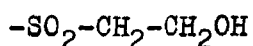
R_2 representa el radical de un componente de copulación naftó-
lico o enólico, que contiene un grupo hidroxílico en una posi-
10 ción próxima al grupo azoico; R_1 y R_2 no contienen grupos sulfó-
nicos ligados al núcleo. X representa un grupo hidroxílico o car-
boxílico, en la posición orto, en relación con el grupo azoico,
y

A representa el grupo $-SO_2-CH_2-CH_2-OSO_3H$ o el grupo $SO_2-CH=CH_2$,
15 fijado a un núcleo aromático.

La casa demandante ha descubierto, efectivamente, que se
pueden obtener nuevos colorantes monoazoicos al cromo valiosos
por transformación de colorantes o,o'-dihidroxi-azoicos u o-hi-
droxi-o'-carboxi-azoicos, que no lleven grupos sulfónicos en el
20 núcleo y que contenga una o dos veces uno de los grupos: $-SO_2-$
 $CH_2-CH_2-OSO_3H$ ó $SO_2-CH=CH_2$ en sus complejos de cromo, lo que se
puede efectuar, tratando los colorantes en medio neutro o alcali-
no con los complejos de cromo de ácidos o-hidroxi-carboxílicos
aromáticos, en particular con el ácido cromosalicílico o sus sa-
25 les. En los colorantes cromíferos acabados, la proporción entre
el número de moléculas de colorante y el número de átomos de cro-
mo es de 2:1 a 1:1, preferentemente 2:1.

Los colorantes que sirven de productos de partida para el
proceso de la presente invención, pueden obtenerse por introdu-
30 ción de uno o dos grupos $-SO_2-CH_2-CH_2-OSO_3H$, en los colorantes
o,o'-dihidroxi-azoicos u o-hidroxi-o'-carboxi-azoicos que no
lleven grupos sulfónicos en el núcleo.

Los componentes diazoicos y azoicos pueden obtenerse según
uno de los métodos conocidos, por reacción de un compuesto ami-
35 nado diazotable o de un compuesto azoico, que lleve el grupo:



con el ácido sulfúrico concentrado, con formación de ésteres



254612

40 sulfúricos ácidos. Por diazotación o copulación subsiguiente,
se pueden obtener los colorantes que contengan el grupo $-SO_2CH_2-$
45 CH_2-OSO_3H . Además de lo dicho, es posible transformar los colo-
rantes azoicos que contengan, una o dos veces, el grupo $-SO_2-$
 CH_2-CH_2-OH en los ésteres sulfúricos ácidos, haciendo reaccio-
nar los colorantes con el ácido sulfúrico concentrado. Por tra-
tamiento con un agente de reacción alcalina, el grupo formado
45 por el éster sulfúrico de hidroxí-etil-sulfona, es transforma-
do en grupo vinil-sulfona.

Son de importancia especial entre los colorantes monoazoi-
cos al cromo que hacen objeto de la presente invención, los que
llevan el grupo anionóide de ácido sulfónico ligado a cadena
50 lateral. Estos colorantes son muy solubles en agua y muestran
afinidad para la fibra en baño de teñido neutro o ligeramente
ácido, independiente de la presencia del grupo sulfónico.

Los nuevos colorantes son muy apropiados para la tinción
de lana y de las fibras de poliamida. Como consecuencia de su
55 buena afinidad en baño neutro o ligeramente ácido, son superiores
a los colorantes complejos de cromo conocidos, que contienen gru-
pos sulfónicos en el núcleo y deben ser utilizados para la tin-
ción en baños fuertemente acidulados, lo que perjudica a la ma-
teria fibrosa. Los tintes obtenidos con los compuestos complejos
60 de cromo se distinguen por una solidez excelente o fijeza en el
tratamiento por vía húmeda, porque, durante la tinción, el átomo
de cromo así como el grupo $-SO_2-CH=CH_2$ formado durante el teñido,
o ya presente, se combina con la ceratina de la lana.

Ejemplo 1

65 Se diazotan, de la manera usual, 217 partes, en peso, de
2-amino-1-hidroxi-benceno-4-(beta-hidroxi-etil-sulfona) y se co-
pulan con 180 partes, en peso, de 1-fenil-3-metil-5-pirazolona

254612



70 en presencia de un exceso de solución de carbonato sódico. Se
separa el producto así obtenido con cloruro sódico y se filtra
a vacío. Después del secado, el colorante se introduce, a una
temperatura comprendida entre 10 y 20°, en 2.500 partes, en pe
so de ácido sulfúrico del 96% y, una vez disuelto, se precipita,
vertiéndolo sobre hielo. Se filtra a vacío y se lava con una so
lución de cloruro sódico hasta que la reacción sea neutra. Para
75 efectuar la incorporación de cromo al colorante, se calienta
hasta ebullición en 5.000 partes, en volumen, de agua, con 750
partes, en volumen, de una solución neutra de cromosalicilato
sódico, que contenga 28 partes, en peso, de cromo. Una vez acaba
da la incorporación de cromo al colorante, se precipita éste
80 con cloruro sódico, se filtra a vacío y se seca. Constituye un
polvo rojo, castaño, que se disuelve fácilmente en el agua. Ti
ñe la lana y las fibras de poliamida en baño neutro o ligeramen
te acidulado en tonalidades rojo-anaranjadas, siendo sus propie
dades de solidez muy buenas en tratamiento por vía húmeda y po
85 seyendo una resistencia a la luz de buena a muy buena.

Ejemplo 2

Se diazotan, de la manera usual, 217 partes, en peso, de 2-
amino-1-hidroxi-benceno-4-(beta-hidroxi-etil-sulfona) y se copu
lan con 201 partes, en peso, de 1-acetamino-7-hidroxi-naftaleno,
90 en presencia de un exceso de una solución de carbonato sódico.
El colorante así obtenido es tratado y esterificado, como se des
cribe en el ejemplo 1. Se efectúa la incorporación de cromo, co
mo se indica en el ejemplo 1, pero trabajando en una solución
fácilmente alcalinizada por adición de carbonato sódico. El com
95 puesto de cromo del colorante obtenido constituye un polvo azul
oscuro, que se disuelve en agua, por calentamiento, para dar una
solución azul oscura. Tiñe la lana y las fibras de poliamida en

254612



tonalidades gris pardo, que tienen muy buenas propiedades de so-
lidez al tratamiento por vía húmeda y una resistencia a la luz
de buena a muy buena.

Ejemplo 3

Se disuelven 190 partes, en peso, del compuesto de diazonio
(al 81%) preparado a partir del éster sulfúrico de la 2-amino-
1-hidroxi-benceno-4-(beta-hidroxi-etil-sulfona) en 1.700 partes,
en volumen, de agua. Se introduce esta solución, a una tempera-
tura comprendida entre 3 y 5º, en una solución de 119 partes, en
peso, de 1-carbetoxi-amino-7-hidroxi-naftaleno, en 5.000 partes,
en volumen, de agua, 520 partes, en volumen, de una solución de
sosa cáustica normal. 70 partes, en peso, de carbonato sódico y
700 partes, en peso de cloruro potásico. Acabada la copulación
se añaden 350 partes, en peso, de cloruro potásico y se filtra
a vacío el colorante que se precipita. Se lava con una solución
de cloruro potásico hasta que el filtrado tenga una reacción
completamente neutra y pasa sin coloración alguna. Una vez seco
el colorante constituye un polvo azul ceniciento oscuro, y que
tiene un grado de pureza del 72'7%.

Después se disuelven, a una temperatura comprendida entre
65 y 70º, 348 partes, en peso, de este colorante monoazoico en
6.000 partes, en volumen, de agua, y se calienta hasta ebulli-
ción durante 4 ó 5 horas, con 630 partes, en volumen, de una so-
lución neutra y acuosa de cromosalicilato sódico, que contenga
un átomo de cromo para 3.000 partes en volumen.

Terminada la formación del complejo de cromo, se precipita
éste, completamente, por medio de cloruro sódico, se filtra a
vacío después de enfriarlo y se lava con una solución de cloruro
sódico al 10%, hasta que el filtrado queda sin ninguna colora-
ción. En el estado seco, el complejo de cromo del colorante cons-

254612



130 tituye un polvo azul ceniciento oscuro. Tiñe la lana en tonalidades azul ceniciento, de muy buenas propiedades de solidez al tratamiento por vía húmeda y una resistencia a la luz de buena a muy buena.

135 El compuesto de diazonio, que resulta del éster sulfúrico de la 2-amino-1-hidroxi-benceno-4-(beta-hidroxi-etil-sulfona), puede prepararse de la manera siguiente: A una temperatura comprendida entre 10 y 20º se transforman 217 partes, en peso, de 2-amino-1-hidroxi-benceno-4-(beta-hidroxi-etil-sulfona) en éster sulfúrico de beta-hidroxi-etil-sulfona con 700 partes, en peso, de ácido sulfúrico al 95%. Una vez que se ha terminado la esterificación, se vierte la solución, todavía ácida, sobre 140 1.500 partes, en peso, de hielo y se diazota, a una temperatura comprendida entre 3 y 5º, con 200 partes, en volumen de una solución de nitrito sódico 5 normal. Después de agitarla durante algún tiempo, se filtra al vacío la sal de diazonio la cual se separa y se lava con una pequeña cantidad de acetona.

145 Ejemplo 4

Se diazotan, de manera usual, 217 partes, en peso, de 2-amino-1-hidroxi-benceno-4-(beta-hidroxi-etil-sulfona) y se copulan con 177 partes, en peso, de anilida del ácido acetilacético. Se separa completamente el colorante obtenido con cloruro 150 sódico y se filtra a vacío. Se esterifica, conforme se describió en el ejemplo 1. Para la transformación en complejo de cromo, se trata como se indica en el ejemplo 2. El compuesto de cromo del colorante, es un polvo amarillo, el cual se disuelve fácilmente en agua caliente. Tiñe la lana, las fibras de poliamida y la seda, en tonalidades amarillas, poseyendo muy buenas 155 propiedades de solidez al tratamiento por vía húmeda.

Ejemplo 5

Se diazotan, de manera usual, 137 partes, en peso, de ácido

- / -
254612



160 l-amino-benceno-2-carboxílico y se copulan con 282 partes, en
peso, de l-(4'-beta-hidroxi-etil-sulfonil)fenil-3-metil-5-pira
zolona, en presencia de un exceso de una solución de carbonato
sódico. Se separa completamente el producto así obtenido, con
cloruro sódico, y se filtra a vacío. Después se introduce el
165 colorante seco a una temperatura de 20°. en 2.700 partes, en
peso, de ácido sulfúrico al 96%, una vez disuelto, se preci-
pita vertiéndolo sobre hielo. Se filtra a vacío y se lava con
una solución de cloruro sódico hasta que su reacción sea neu-
tra.

170 La incorporación de cromo al colorante se efectúa como se
describe en el ejemplo 1. Una vez terminada la incorporación
de cromo, se precipita completamente el complejo de cromo con
cloruro potásico, se filtra a vacío después de enfriado y se la
va con una solución concentrada de cloruro potásico. Una vez
seco, el complejo de cromo del colorante constituye un polvo
175 amarillo, que se disuelve fácilmente en el agua. Tiñe la lana
y las fibras de poliamida, en tonalidades amarillas, teniendo
muy buenas propiedades de solidez al tratamiento por vía húme-
da y una resistencia a la luz de buena a muy buena.

180 La tabla siguiente indica un cierto número de otros colo-
rantes azóicos, aplicables según la presente invención y mencio
na, al mismo tiempo, las tonalidades de los complejos de cromo,
presentando estas tonalidades igualmente buena solidez o fijeza.

254612



	Componente diazoico	Componente azoico	Tonalidades del complejo de cromo en la lana.
185	1-amino-2-hidroxi-3-bromo-benceno-5-vinil-sulfona	1-acetamino-7-hidroxi-naftaleno	ceniciento
	ácido 1-amino-benceno-2-carboxílico	1-(4'-vinil-sulfonil-fenil)-3-metil-5-pirazolona	amarillo
190	éster sulfúrico de 1-amino-2-hidroxi-benceno-5-(beta-hidroxi-etil-sulfona)	2-hidroxi-naftaleno	gris violáceo
	éster sulfúrico de 1-amino-2-hidroxi-benceno-5-(beta-hidroxi-etil-sulfona)	1-amino-7-hidroxi-naftil-urea	ceniciento
195	1-amino-2-hidroxi-benceno-5-vinil-sulfona	1-fenil-3-metil-5-pirazolona	anaranjado.
	1-amino-2-hidroxi-benceno-5-vinil-sulfona	1-(3'-cloro-fenil)-3-metil-5-pirazolona	anaranjado.
	1-amino-2-hidroxi-benceno-5-vinil-sulfona	1-carbetoxi-amino-7-hidroxi-naftaleno	ceniciento.
200			

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Alemania el 11 de Marzo de 1953, bajo el número F 11 305 IVd/22a, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial y del artículo 4º del Convenio de la Unión. Igualmente esta Patente de Invención se acoge a los beneficios del Convenio para la rehabilitación de derechos de Propiedad Industrial entre España y la República Federal de Alemania, de acuerdo con la parte I del mismo, artículos 1º y 2º (Boletín Oficial del Estado 26 de Junio de 1959).

210 REIVINDICACIONES

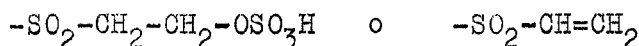
=====

1). Procedimiento de preparación de colorantes monoazoicos al cromo, caracterizado por el hecho de tratarse, en medio neutro o alcalino,

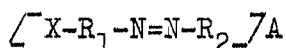
254612



215 lino, los colorantes o,o'-dihidroxi-azoicos u o-hidroxi-o'-carboxi-
azoicos, que no lleven grupos sulfónicos en el núcleo y que contengan,
una o dos veces, uno de los grupos



con los complejos de cromo de ácidos o-hidroxi-carboxílicos aromáticos,
en particular con el ácido cromosalicílico o sus sales.
220 2). Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por
el hecho de prepararse los complejos de cromo de los colorantes
monoazoicos, correspondientes a la fórmula general.:



en la cual:

225 R_1 representa un radical de la serie bencénica, R_2 representa
el radical de un componente de copulación naftólico o enólico,
conteniendo un grupo hidroxílico en una posición próxima al
grupo azoico, no conteniendo R_1 y R_2 grupos sulfónicos ligados
al núcleo, X representa un grupo hidroxílico o carboxílico, en
posición, orto, en relación al grupo azoico y A representa el
230 grupo $-\text{SO}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OSO}_3\text{H}$ o el grupo $-\text{SO}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ fijado a un núcleo
aromático.

3). PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE COLORANTES MONOAZOICOS AL CROMO.

235 Esta Memoria consta de nueve hojas foliadas y mecanografiadas por un solo lado de sus caras.

Madrid, a 29 de Diciembre de 1959