



286806

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

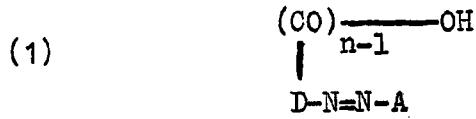
por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COLORANTES AZOICOS
CONTENIENDO CROMO", a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE
ANONYME, domiciliada en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

5. Se ha observado que se llega a nuevos coloran-
tes azoicos conteniendo cromo, que contienen enlazado en
forma compleja un átomo de cromo en dos moléculas dife-
rentes de colorantes monoazoicos, si se hace reaccionar
conjunatemnte en una proporción molecular de aproximada-
mente 1:1 un colorante monoazoico metalizable, exente de
grupos de ácido sulfónico y que no tiene grupos de ácido
carboxílico en posición o al grupo azo, de la fórmula

286806



5.

en la que

D significa el radical de un componente diazoico de la serie del benceno, enlazado al puente azo en posición vecina al grupo $-\text{(CO)}-\text{---}-\text{OH}$,

10.

A significa el radical de un componente de copulación que copula en posición vecina a un grupo ceto fenolizado o fenolizable

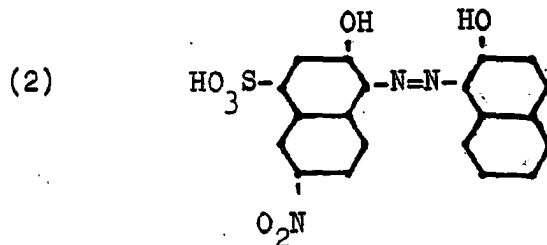
15.

y

n significa un número entero positivo de valor 2 a lo sumo,

y un compuesto complejo de cromo, que contiene enlazado un átomo complejo de cromo en una molécula del colorante monoazoico de la fórmula

20.



25.

los colorantes monoazoicos de la fórmula (1) necesarios al presente procedimiento, se pueden preparar de forma de por sí conocida mediante copulación en un medio desde

30.

286806



- debilmente ácido hasta alcalino, de compuestos de o-carboxi o en especial o-oxidiazoicas de la serie del benceno con componentes azoicos que copulan en posición o a un grupo ceto enolizado o enolizable. Como es evidente de los
5. datos anteriores, los componentes no pueden contener grupos de ácido sulfónico ni grupos de ácido carboxílico libres, con excepción sin embargo de aquellos, que puedan hallarse en posición o al grupo amino diazoable de los componentes diazoicos. De preferencia tampoco poseen ningún grupo
10. de ácido sulfónico que altere funcionalmente, así por ejemplo ningún grupo de amida de ácido sulfónico o de éster de ácido sulfónico. Asimismo se recomienda elegir aquellos componentes que dan colorantes que no contienen, aparte de los grupos oxi que se encuentran en posición
15. orto al grupo azo, ningún otro grupo oxi, apto o bien apropiado para formación compleja. Al considerar estas condiciones pueden entrar en consideración para la síntesis de los colorantes monoazoicos de la fórmula (1), por ejemplo componentes de acuerdo con las siguientes con-
20. diciones:
como componentes diazoicos tales que se derivan de o-carboxiaminas de la serie del benceno, y sobre todo de o-oxiaminas de la serie del benceno, que pueden con-
25. tener aparte del grupo carboxilo o bien hidroxilo y del grupo amino todavía otros substituyentes, como grupos nitro, átomos de halógeno (por ejemplo cloro), grupos alkilo (por ejemplo metilo), grupos alcoxi (por ejemplo metoxi) o grupos acilamino, en especial aquellos con pocos átomos de carbono, es decir por ejemplo a lo
30. sumo 4 átomos de carbono (por ejemplo acetilamino).

286806



Son en especial ventajosos los derivados de 1-oxi-2-aminobenceno o bien 1-carboxi-2-aminobenceno, que muestran en posición 4 un substituyente, de preferencia un grupo nitro.

5. Se citan como ejemplos:
- ácido 2-aminobenzoico,
 - ácido 5-nitro-2-aminobenzoico,
 - ácido 5-cloro-2-aminobenzoico,
 - 4-cloro-2-amino-1-oxibenceno,
 - 10. - 5-cloro-2-amino-1-oxibenceno,
 - 4,6-dicloro-2-amino-1-oxibenceno,
 - 3,4,6-tricloro-2-amino-1-oxibenceno,
 - 4-cloro-5-nitro-2-amino-1-oxibenceno,
 - 4-cloro-6-nitro-2-amino-1-oxibenceno,
 - 15. - 6-nitro-4-metil-2-amino-1-oxibenceno,
 - 6-nitro-4-acetilamino-2-amino-1-oxibenceno,
 - 4,6-dinitro-2-amino-1-oxibenceno, y en especial
 - 4-nitro-2-amino-1-oxibenceno,
 - 5-nitro-2-amino-1-oxibenceno,
 - 20. - 4-nitro-6-cloro-2-amino-1-oxibenceno, y
 - 4-nitro-6-acetilamino-2-amino-1-oxibenceno.

Como componentes azoicos pueden entrar en consideración compuestos ceto, que son copulables en posición vecina a su grupo ceto enolizado o bien enolizable, en especial los derivados de la serie amida o éster del ácido barbitúrico, pirazolona y ácido beta-cetocarboxílico, que están exentos de substituyentes conteniendo azufre. Como ejemplos de componentes azoicos utilizables son de citar:

30. - ácido barbitúrico,

286806



- etiléster del ácido acetoacético,
- feniléster del ácido acetoacético,
- ,ciclohexiléster del ácido acetoacético,
- p-cloro-feniléster del ácido acetoacético,
- 5. - p-metil-feniléster del ácido acetoacético,
- así como los ésteres correspondientes de los ácidos benzoilacético
- 4-cloro-benzoilacético,
- 4-metil-benzoilacético,
- 10. - 4-metoxi-benzoilacético, o
- naftoilacético,
- amidas del ácido acetoacético,
- N-isopropilamida del ácido acetoacético,
- N-butilamida del ácido acetoacético,
- 15. - N-dimetilamida del ácido acetoacético,
- N-diethylamida del ácido acetoacético,
- N-dibutilamida del ácido acetoacético,
- ,N-metoxipropilamida del ácido acetoacético,
- N-metilanilida del ácido acetoacético,
- 20. - etilanilida del ácido acetoacético,
- acetoacetilaminociclohexano,
- acetoacetilaminobenceno,
- 1-acetoacetilamino-2,5-dimetilbenceno,
- 1-acetoacetilamino-2-etilbenceno,
- 25. - 1-acetoacetilamino-4-etilbenceno,
- 1-acetoacetilamino-2,5-diclorobenceno,
- 1-acetoacetilamino-4-metilbenceno,
- 1-acetoacetilamino-4-metoxibenceno,
- benzoilacetamino-ciclohexano,
- 30. - benzoilacetamino-benceno,

286806

5 AS



- 9 1-benzoilacetamino-2-clorobenceno,
- 1-benzoilacetamino-3-clorobenceno,
- 1-benzoilacetamino-4-clorobenceno,
- 1-(4'-metil-benzoilacetamino)-4-metilbenceno,
5. - 1-(4'-metoxibenzoilacetamino)-4-clorobenceno,
- 5-pirazolonas, que están substituídas o insubstituídas
en posición 1, y que llevan en posición 3 un grupo metilo,
o -CO-, como por ejemplo
- 3-metil-5-pirazolona,
10. - 1-alquil-3-metil-5-pirazolonas, como
- 1-metil-3-metil-5-pirazolona,
- 1-n-propil-3-metil-5-pirazolona,
- 1-isopropil-3-metil-5-pirazolona,
- n-butil-3-metil-5-pirazolona,
15. - 1-n-exil-3-metil-5-pirazolona, o
- 1-n-octil-3-metil-5-pirazolona, además
- 1-ciclohexil-3-metil-5-pirazolonas, o
- 1-aryl-3-metil-5-pirazolonas, como
- 1-alfa-naftil-3-metil-3-pirazolona, pero de preferencia
20. - 1-fenil-3-metil-5-pirazolona,
- 1-(2'-clorofenil)-3-metil-5-pirazolona,
- 1-(3'-clorofenil)-3-metil-5-pirazolona,
- 1-(4'-clorofenil)-3-metil-5-pirazolona,
- 1-(2'-metilfenil)-3-metil-5-pirazolona,
25. - 1-(3'-metilfenil)-3-metil-5-pirazolona,
- 1-(4'-metilfenil)-3-metil-5-pirazolona,
- 1-(3'-nitrofenil)-3-metil-5-pirazolona,
- 1-(4'-nitrofenil)-3-metil-5-pirazolona,
- 1-(4'-terciamilfenil)-3-metil-5-pirazolona,
30. - 1-(2',5'-diclorofenil)-3-metil-5-pirazolona,



1963

286806

- 1-(2',5'-dibromofenil)-3-metil-5-pirazolona,
- 1-(2'-metil-6'-clorofenil)-3-metil-5-pirazolona,
- las amidas del ácido 5-pirazolon-3-carboxílico, que pueden estar substituídas o insubstituídas en posición 1, como
- 5. - anilida del ácido 5-pirazolon-3-carboxílico,
- p-cloroanilida del ácido 5-pirazolon-3-carboxílico,
- metilamida del ácido 5-pirazolon-3-carboxílico,
- etilamida del ácido 5-pirazolon-3-carboxílico,
- 10. - isopropilamida del ácido 5-pirazolon-3-carboxílico,
- n-butilamida del ácido 5-pirazolon-3-carboxílico, o
- ciclohexilamida del ácido 5-pirazolon-3-carboxílico,
- N-dimetil- o dietilamida del ácido 5-pirazolon-3-carboxílico,
- 15. - amida del ácido 1-fenil-5-pirazolon-3-carboxílico, o las correspondientes
- metilamida,
- etilamida,
- isopropilamida,
- 20. - n-butilamida, o
- dimetilamida,
- amina del ácido-1-(4-cloro)-fenil-5-pirazolon-3-carboxílico,

25. El colorante monoazoico de la fórmula (2) puede prepararse en especial en forma conocida por copulación.

Su transformación en el complejo de cromo 1:1 se realiza usualmente según métodos conocidos, por ejemplo al reaccionar a temperatura de ebullición o eventualmente a temperaturas que rebasen los 100°C y en medio ácido con un exceso de una sal de cromo trivalente, como

30.



200306 15

formiato de cromo, sulfato de cromo o fluoruro de cromo. Además se recomienda en general emprender la metalización en forma conocida, por ejemplo en presencia de disolventes orgánicos, como alcohol o formamida.

5. En general se muestra como ventajoso que las materias de partida necesarias al presente procedimiento no se sequen después de su preparación y separación, sino que se emplean ulteriormente como pasta húmeda.

10. La reacción y el complejo de cromo 1:1 con los colorantes exentos de metal se realiza preferentemente en medio acuoso, neutro hasta debilmente alcalino, en recipientes abiertos o cerrados, a temperaturas usuales o elevadas, como por ejemplo a temperaturas entre 150 y 120°C. Eventualmente se puede acelerar la reacción por la adición de disolventes, como por ejemplo el

15. alcohol, la formamida, etc. En general se recomienda como más factible hacer reaccionar entre si dosis equivalentes del complejo conteniendo cromo 1:1 y el colorante exento de metal, con lo cual la proporción molecular

20. entre el colorante exento de metal y el complejo 1:1 es de preferencia de 0,85:1 como mínimo y 1:0,85 como máximo; por lo general actúa menos perjudicialmente un exceso de colorante conteniendo metal, que un exceso de colorante exento de metal. Cuanto más cercana es a

25. 1:1 esta proporción, tanto más ventajoso resulta por lo general el resultado.

30. Los complejos mixtos conteniendo cromo, obtenidos según el procedimiento anterior, son apropiados para teñir y estampar materiales diferentes, pero sobre todo para teñir materiales que provienen de animales, como



1963

23306

- son la seda, el cuero y especialmente la lana, así como para teñir y estampar fibras sintéticas de superpoliamidas, superpoliuretanos o nitrilo poliacrílico. Sobre todo son adecuadas para teñir en baños desde neutros a débilmente ácidos, por ejemplo de ácido acético. Las coloraciones así obtenidas son homogéneas y poseen buena solidez a la luz, al lavado, al sudor, al batanado, al deslustrado y al carbón. Pueden substituir a este respecto los colorantes post-cromados o bien de un baño cromado y presentan ventaja frente a los últimos por hacer el procedimiento de teñido más sencillo y más corto.
- 5.
- 10.

- Una ventaja especial de los presentes colorantes consiste en que poseen rendimiento muy elevado, al poderse obtener tonos de color opacos valiosos desde pardos hasta aceituna, en dosis proporcionalmente pequeñas de colorante.
- 15.

- En los ejemplos siguientes, mientras no se indique lo contrario, las partes significan partes en peso, los porcentajes tantos por ciento en peso, y las temperaturas se indican en grados Celsius.
- 20.

E J E M P L O 1.

- Se deslien en 2000 partes de agua caliente, 49,1 partes del compuesto de cromo 1:1 del colorante de ácido 6-nitro-1-amino-2-oxinaftalen-4-sulfónico diazoado y 2-oxinaftaleno y 38,4 partes del colorante de 4,6-dinitro-2-aminofenol diazoado y 1-fenil-3-metil-5-pirazolona y la mezcla se neutraliza seguidamente. Se agita durante 24 horas a 25-98° después de adición de 4,0 partes de hidróxido sódico. Después de la reacción
- 25.
- 30.



286806

5. precipita el colorante en la solución resultante por adición de cloruro sódico, se tiende y se seca. Se obtiene un polvo de color pardo, que se disuelve en agua con color pardo y se disuelve en ácido sulfúrico concentrado con color verde parduzco y tiñe lana en baños debilmente ácidos en tonos de color pardo de buenas propiedades de solidez.

E J E M P L O 2.

10. Se diluyen en 2000 partes de agua caliente, 49,1 parte del complejo de cromo 1:1 del colorante de ácido 6-nitro-1-amino-2-oxinaftalen-4-sulfónico diazoado, 2-oxinaftaleno, 32,5 partes del colorante de ácido 2-aminobenzoicos diazoado y anilida del ácido acetoacético, 15. y la mezcla obtenida se neutraliza. Se agita durante 6 horas a 95-98° después de la adición de 4,0 partes de hidróxido sódico y 6,2 partes de acetato sódico. Después de finalizar la reacción se filtra y el colorante se separa de lo filtrado por adición de cloruro sódico, se 20. filtra y se seca. Se presenta como un polvo de color pardo que se disuelve en agua con calor verde aceituna parduzco, y se disuelve en ácido sulfúrico concentrado con color verde azulado, y tiñe lana en baños debilmente 25. ácidos en tonos de color verde aceituna de muy buenas propiedades de solidez.

30. En la tabla que sigue se representan otras colorantes conteniendo cromo (complejo 1:2); que se obtienen, si se hace reaccionar en la proporción molecular 1:1 el colorante exento de cromo citado en la columna 1, con el compuesto complejo de cromo



1953

283800

1:1 del colorante monoazoico del ácido 6-nitro-1-amino-
-2-oxinaftalen-4-sulfónico diazoado y 2-oxinaftaleno.
En la columna 2, se indican los tonos de color obtenidos
sobre lana, con los colorantes anteriormente citados

283806



	I	II
1		gris
2		pardo
3		pardo
4		pardo violaceo



285800

1953

	I	II
5		pardo violaceo
6		pardo violaceo
7		pardo violaceo
8		pardo
9		pardo

286806

5 APR

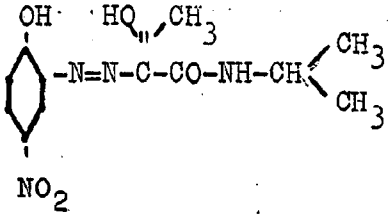
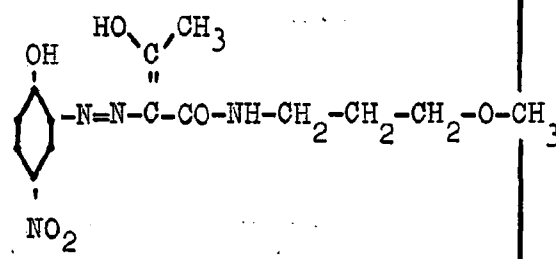
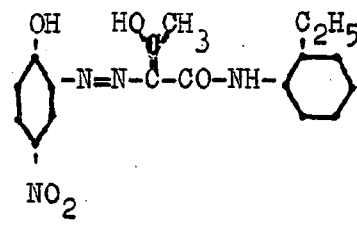
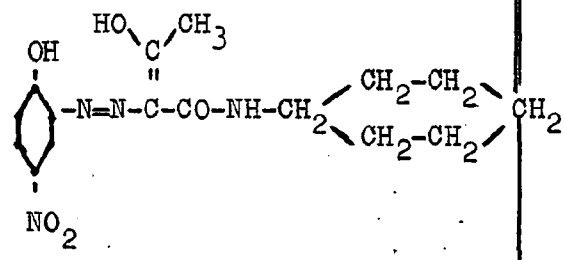


	I	II
10		Verde aceituna parduzco
11		aceituna
12		pardo aceituna
13		verde aceituna parduzco
14		verde aceituna parduzco
15		pardo grisaceo



1913

286806

	I	II
16		aceituna
17		aceituna
18		aceituna
19		aceituna

286806

45



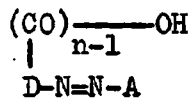
	I	II
20		pardo violaceo
21		pardo violaceo
22		pardo violaceo
23		pardo



N O T A

Hecha la descripción del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones, con prioridad de las demandas de patentes suizas núm. 4228/62, depositada el 6 de Abril de 1.962, y núm. 5. depositada el 25 de Marzo de 1.963, existiendo en ambas unidad de invención.

1. Procedimiento para la preparación de colorantes azoicos conteniendo metal, que contienen enlazado en forma compleja un átomo de cromo en 2 moléculas diferentes de colorantes monoazóicos, caracterizado porque se hace reaccionar entre sí en la proporción molecular de 1:1 aproximadamente, un colorante monoazoico metalizable, exento de grupos de ácido sulfónico y que no tiene grupos de ácido carboxílico en posición o al grupo azo, de la fórmula



20. en la que .

D significa el radical de un componente diazoico de la serie del benceno, enlazado en el puente azo en posición vecina al grupo $-(\text{CO})\text{---}\text{OH}$ _{n-1}

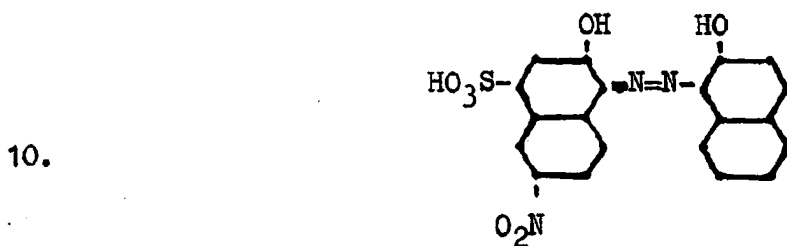
A significa un radical de un componente de copulación que copula en posición vecina a

25.

5
286800

un grupo ceto enolizado o enolizable y
n significa un número entero positivo de valor
2 a lo sumo,

5. y un compuesto complejo, que contiene enlazado un átomo
complejo de cromo en una molécula del colorante monoazóico
de la fórmula



15. 2. Procedimiento, conforme a lo definido en
la reivindicación 1, caracterizado porque se utiliza
como materia de partida un colorante monoazoico exento
de metal de un nitroaminofenol diazoado o de ácido
antranílico diazoado y un compuesto cetometileno exento
de sustituyentes conteniendo azufre.

20. 3. Procedimiento, conforme a lo definido en
una de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque
se utiliza como material de partida un colorante monoazoico
exento de metal de la fórmula



30. en la que
X significa un átomo de hidrógeno o de cloro,
un grupo nitro o un grupo acilamino, y
A₁ significa una 1-fenil-3-metil-5-pirazolona



enlazada en posición 4 al grupo azo o una amida del ácido acetoacético enlazada en posición beta al grupo azo.

5. Procedimiento, conforme a lo definido en una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la reacción se realiza en medio acuoso, de preferencia a temperaturas elevadas, como por ejemplo entre 50 y 120°.

10. 5. Procedimiento para la preparación de colorantes azoicos conteniendo metal.

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

Madrid, a 5 de Abril de 1.963

15. CIBA SOCIETE ANONYME
p. a.

JAME ISERN MIRALLES
P.P.