



292 353

1963

292353

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 METAL", a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE  
ANONYME, domiciliada en Basilea (Suiza).

= . =

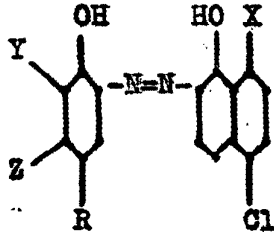
MEMORIA DESCRIPTIVA

5. Se ha observado que se alcanzan nuevos y valiosos colorantes azoicos conteniendo cromo, que contienen enlazado en forma compleja un átomo de cromo en dos moléculas de colorantes monoazoicos diferentes, si se hace reaccionar conjuntamente en la proporción molecular de aproximadamente 1:1, un colorante monoazoico de la fórmula



292353

(I)



5.

en la que

10.

los símbolos R, Y y Z, significan cada uno un átomo de hidrógeno, o de cloro, o un grupo nitro, sin embargo a lo sumo R e Y representan simultáneamente un grupo nitro, y R puede ser asimismo un grupo alquilo o alcoxi de peso molecular inferior, y

15.

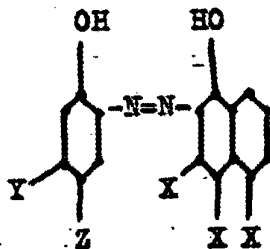
X significa un átomo de hidrógeno o de cloro,

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

20.

25.

(II)



30.

en la que

una X, significa un grupo de ácido sulfónico y las otras dos significan hidrógeno,

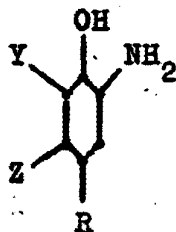


292353

- Y significa hidrógeno o un grupo nitro, y  
Z significa un átomo de hidrógeno o de cloro  
o un grupo nitro, un grupo alquilo o al-  
coxi de peso molecular inferior, con la  
condición ulterior de que Y y Z deben  
ser diferentes entre sí.

- Los colorantes monoazoicos necesarios en el presen-  
te procedimiento, de la fórmula (I), se pueden preparar en  
forma de por sí conocida, mediante copulación en medio  
desde débilmente ácido hasta alcalino, del 5-cloro- o  
5,8-dicloro-1-hidroxi-naftaleno con compuestos o-hidrox-  
idazoicos de aminas de la fórmula

15.



20.

en la que

Y, Z y R tienen la significación indicada en la  
explicación de la fórmula (I).

25.

Como ejemplos de tales aminas se citan:

- 2-amino-1-hidroxibenceno,  
4-metil- o 4-metoxi-2-amino-1-hidroxibenceno,  
5-cloro-2-amino-1-hidroxibenceno,  
4,6-dicloro-2-amino-1-hidroxibenceno,  
3,4,6-tricloro-2-amino-1-hidroxibenceno,  
4-cloro-5- o -6-nitro-2-amino-1-hidroxibenceno,

30.



292353

- 6-nitro-4-metil-2-amino-1-hidroxibenceno,  
5-cloro-4-metoxi-2-amino-1-hidroxibenceno,  
4-nitro-6-cloro-2-amino-1-hidroxibenceno,  
4,6-dinitro-2-amino-1-hidroxibenceno y en especial  
5. 4- o 5-nitro-2-amino-1-hidroxibenceno y  
4-cloro-2-amino-1-hidroxibenceno.

- Los colorantes monoazoicos de la fórmula (II) se pueden preparar en especial mediante copulación del ácido 1-hidroxinaftalen-3-, -4-, o -5-sulfónico con compuestos diazoicos, de por ejemplo  
10. 4-cloro-2-aminofenol,  
4-metil-2-aminofenol,  
4-metoxi-2-aminofenol, o  
15. 4-nitro-2-aminofenol,  
5-nitro-2-aminofenol, o  
4-cloro-5-nitro-2-aminofenol,  
4-metil-5-nitro-2-aminofenol, o  
4-metoxi-5-nitro-2-aminofenol.

20. Su transformación en complejos de cromo 1:1 se efectúa según métodos usuales de por sí conocidos, por ejemplo al hacerlos reaccionar a temperatura de ebullición y eventualmente a temperaturas que exceden los 100°C, en medio ácido con un exceso de una sal de cromo trivalente, como formiato de cromo, sulfato de cromo o fluoruro de cromo.  
25. Con ello se recomienda en general, realizar la metalización en forma conocida en medio acuoso, eventualmente en presencia de disolventes orgánicos, como alcohol o formamida.  
30.



292353

Notoriamente se dejan preparar los complejos de metal 1:1 de colorantes o,o'-dioximonoazoicos, no solamente de los mismos colorantes o,o'-dioximonoazoicos, sino también de los colorantes o-alcoxi-o'-oximonoazoicos correspondientes.

5.

Para la preparación de las materias de partida conteniendo cromo del presente procedimiento pueden utilizarse con arreglo a esto en lugar del compuesto o-oxi-diazoico de la fórmula (II), asimismo los compuestos o-alcoxidiazóicos correspondientes, en especial, el compuesto metoxi.

10.

En general se muestra como ventajoso no secar las materias de partida requeridas para el presente procedimiento tras su preparación y separación, sino elaborarlas ulteriormente como pasta húmeda.

15.

La reacción de los complejos de cromo 1:1 con los colorantes exentos de metal se realiza adecuadamente en medio acuoso, desde neutro hasta debilmente alcalino, en recipientes abiertos o cerrados, a temperatura ordinaria o elevada, por ejemplo a temperaturas entre 50 y 120°. La adición de disolventes, como por ejemplo alcohol, formida, etc., puede acelerar eventualmente la reacción.

20.

Se recomienda en general hacer reaccionar entre sí, dosis lo más equivalentes posible de los complejos 1:1 conteniendo cromo y de los colorantes exentos de metal, con lo que la proporción molecular entre el colorante exento de metal y el complejo 1:1 se hallará adecuadamente entre por lo menos 0,85:1 y 1:0,85; un exceso en colorante conteniendo metal es en general algo más desfavorable que una de tales colorantes exentos de metal. En llegar lo más cerca de esta propor-

25.

30.



292353

ción 1:1, da en general el resultado más ventajoso.

- Los nuevos complejos mixtos conteniendo cromo, obtenibles del anterior procedimiento, son adecuados para teñir y estampar materias diferentes; pero sobre todo para teñir materiales animales, como seda, cuero y en especial lana, pero también para teñir y estampar fibras sintéticas de superpoliamidas, superpoliuretanos o poli-acrilonitrilo, así como fibras mixtas, por ejemplo de lana y superpoliamidas. Son adecuadas sobre todo para teñir en baños debilmente alcalinos, neutros o debilmente ácidos, por ejemplo de ácido acético. Las coloraciones así obtenidas son uniformes y tienen una buena solidez a la luz, al lavado, al batanado, al deslustrado y al carbonizado. Se caracterizan especialmente por su aspecto inmejorable en luz artificial.

En el ejemplo siguiente las partes significan, mientras no se indique lo contrario, partes en peso, los porcentajes tantos por ciento sobre el peso, y las temperaturas se indican en grados Celsius.

20.

EJEMPLO 1.

- 44,1 partes del complejo de cromo 1:1 del colorante de 5-nitro-2-amino-1-hidroxibenceno diazoado y ácido 1-hidroxinaftalen-5-sulfónico y 36,75 partes del colorante de 4-cloro-2-amino-1-hidroxibenceno diazoado y 5,8-dicloro-1-hidroxinaftaleno, se deslien en 5000 partes de agua caliente y la mezcla se neutraliza luego. Tras la adición de 6,0 partes de hidróxido sódico se agita entre 95 y 98°, hasta que ambos colorantes de partida han desaparecido practicamente.

30.



- 9 OCT

292353

Luego se precipita el colorante de la solución azul oscura restante mediante adición de cloruro sódico, se filtra y se seca. Se obtiene un polvo azul oscuro, que se disuelve en agua con color azul y en ácido sulfúrico concentrado con color gris violeta, y tinte lana en baños debilmente ácidos en tonos azul oscuro de buenas propiedades de solidez.

En la tabla siguiente se representan otros colorantes conteniendo cromo (complejo 1:2), que se obtienen, si se hacen reaccionar los colorantes exentos de cromo citados en la columna II, con el compuesto complejo de cromo 1:1 de los colorantes monoazoicos correspondientes, indicados en la columna I. En la columna III se indican los tonos de color obtenidos sobre lana con los colorantes indicados.



292353

|     | I           | II | III            |
|-----|-------------|----|----------------|
| 5.  | <p>(Cr)</p> |    | azul<br>oscuro |
| 10. |             |    |                |
| 15. | <p>(Cr)</p> |    | azul<br>oscuro |
| 20. |             |    |                |
| 25. |             |    | azul<br>oscuro |

9 OCT.



292353

|     | I | II | III         |
|-----|---|----|-------------|
| 5.  |   |    | azul oscuro |
| 10. |   |    |             |
| 15. |   |    | azul rojizo |
| 20. |   |    |             |
| 25. | " |    | azul        |
| 30. |   |    |             |



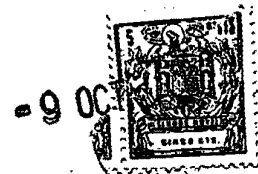
292353

|     | I | II | III             |
|-----|---|----|-----------------|
| 5.  |   |    | azul            |
| 10. |   |    |                 |
| 15. |   |    | azul            |
| 20. |   |    |                 |
| 25. |   |    | gris<br>azulado |
| 30. |   |    |                 |



292353

|     | I | II | III              |
|-----|---|----|------------------|
| 5.  |   |    | violeta<br>sucio |
| 10. |   |    |                  |
| 15. | " |    | gris<br>violeta  |
| 20. |   |    |                  |
| 25. |   |    | azul<br>rojizo   |



292353

|     | I | II | III         |
|-----|---|----|-------------|
| 5.  |   |    | azul oscuro |
| 10. |   |    |             |
| 15. |   |    | azul        |
| 20. |   |    |             |
| 25. |   |    | azul        |
| 30. |   |    |             |



292353

|     | I | II | III                |
|-----|---|----|--------------------|
| 5.  |   |    | gris vio-<br>leta  |
| 10. |   |    |                    |
| 15. |   |    | gris rojizo        |
| 20. |   |    |                    |
| 25. |   |    | violeta<br>azulado |



292353

5.  
10.  
15.  
20.  
25.

| I | II | III                |
|---|----|--------------------|
|   |    | violeta<br>azulado |
|   |    | azul<br>gris       |
|   |    | gris               |

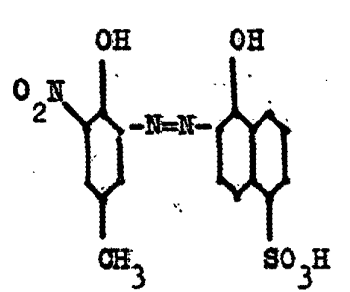
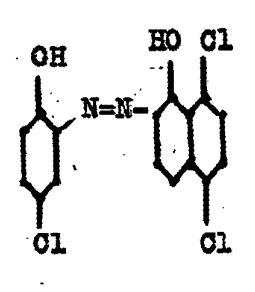


292353

|     | I | II | III         |
|-----|---|----|-------------|
| 5.  |   |    | azul oscuro |
| 10. |   |    |             |
| 15. |   |    | azul        |
| 20. |   |    |             |
| 25. |   |    | azul rojizo |
| 30. |   |    |             |



292353

| I   | II   | III                    |
|---|--|------------------------|
| <p>5.</p>  <p><chem>Cc1ccc(cc1[N+](=O)[O-])O</chem> -N=N- <chem>Oc1ccc2cc(S(=O)(=O)O)ccc2c1</chem></p> |  <p><chem>Oc1ccc(Cl)cc1</chem> -N=N- <chem>Oc1ccc2cc(Cl)ccc2c1Cl</chem></p> | <p>azul<br/>rojizo</p> |

10.



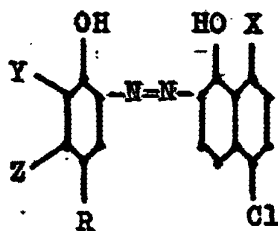
292353

N O T A

5. Descrito el invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de las demandas de patentes suizas N° 11875/62 del 10 de octubre de 1.962 y N° 10927/63 del 4 de septiembre de 1.963.

10. 1. Procedimiento para la preparación de colorantes azoicos conteniendo metal, que contienen enlazado en forma compleja un átomo de cloro en dos moléculas diferentes de colorantes monoazoicos, caracterizado, porque se hace reaccionar conjuntamente en una proporción molecular de aproximadamente 1:1, un colorante monoazoico de la fórmula

15.



20.

en la que

25.

los símbolos R, Y y Z, significan cada uno un átomo de hidrógeno, o de cloro, o un grupo nitro,

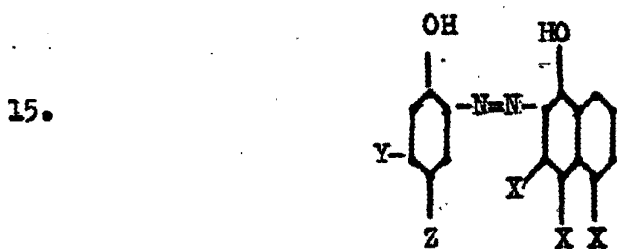


292353

sin embargo R e Y representan a lo sumo, simultáneamente un grupo nitro y, R puede ser asimismo un grupo alquilo o alcoxi molecular inferior y

5. X significa un átomo de hidrógeno o de cloro,

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



20. en la que

una X significa un grupo de ácido sulfónico y las otras dos significan hidrógeno,

Y significa hidrógeno o un grupo nitro, y

25. Z significa un átomo de hidrógeno o de cloro o un grupo nitro, un grupo alquilo o alcoxi molecular inferior, con la condición ulterior de que Y y Z deben ser diferentes entre sí.

30. 2. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado, porque se utiliza, como materia de par-

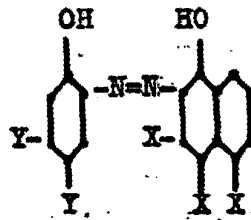


292353

tida exenta de metal, un colorante monoazoico de un nitro o cloroaminofenol diazoado.

5. 3. Procedimiento, según una de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se utiliza, como material de partida un colorante monoazoico, conteniendo cromo de la fórmula

10.



15.

en la que

20.

una Y significa hidrógeno y la otra Y significa un grupo nitro,  
una X significa un grupo de ácido sulfúrico y las otras dos X, significan hidrógeno.

25.

4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado, porque la reacción se realiza en medio acuoso, de preferencia a temperatura elevada, por ejemplo entre 50 y 120°.



292353

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

5. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 20 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 9 de octubre de 1.963.

CIBA SOCIETE ANONYME

p. a.

JAMES ISERN MIRALLES  
P. P.