

CASE 1885



1964

3 0 4 8 4 6

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
CROMOSOS O COBALTOSOS", a favor de la firma suiza J.R.
GEIGY A.G., residente en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a nuevos colorantes cromosos o cobaltosos, al procedimiento para su preparación, a su empleo para teñir y estampar material orgánico, en especial material fibroso que contenga poliamida, y asimismo, como producto industrial, al material teñido con ayuda de ellos.

Se sabe que se obtienen colorantes cromosos y cobaltosos si se hace reaccionar un agente dador de cromo o cobalto con un colorante azoico, azometínico, o formazánico que forme complejos metálicos bicíclicos, convirtiéndolo en

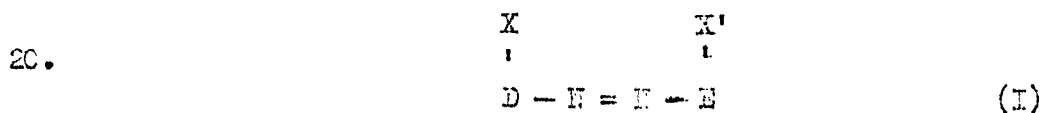


30 4846

un compuesto complejo de cromo o cobalto que contiene junto a un átomo de cromo o de cobalto dos moléculas de colorante azoico, azometínico o formazánico ligado bicíclicamente.

5. Ahora se ha descubierto que se obtienen nuevos colorantes cromosos o cobaltosos que contienen junto a un átomo de cromo o de cobalto dos moléculas de colorantes distintos ligados bicíclicamente y que poseen muy buenas propiedades tintóreas, en particular elevadísima solidez a la luz y solubilidad en agua, si se trata por lo menos un compuesto azoico o azometínico formador de complejos bicíclicos de metal pesado, ventajosamente un compuesto azoico, y por lo menos un compuesto formazánico formador de complejos bicíclicos de metal pesado, con un agente dador de cromo o de cobalto.
- 10.

15. En concepto de compuestos azoicos formadores de complejos bicíclicos de metal pesado cabe considerar en primer término los que corresponden a la fórmula I



donde

25. D significa un radical de la serie bencénica o naftalínica que contiene X en posición vecina a la ligadura azoica,

E significa el radical de un componente azoico copulado en posición vecina a X',

X significa el grupo hidroxilo o carboxilo o un sustituyente transformable en estos grupos, y

30. X' significa el grupo hidroxilo o un grupo amino primario



1964

o secundario.

1846

- De preferencia, D es un radical de la serie bencénica, E significa, por ejemplo, el radical de un compuesto bencénico, naftalínico, 1-aril-pirazólico o de alquilamida o arilamida de ácido acilacético.
- 5.
- D y E, en la fórmula I, pueden contener los sustituyentes usuales en los colorantes, por ejemplo sustituyentes nucleófilos, como grupos alquilo inferiores, insubstituidos o substituidos por grupos hidroxilo, por grupos alcoxi inferiores o por halógenos, como cloro o bromo; grupos alcoxi inferiores, como grupos metoxi o etoxi, grupos ariloxi, como el grupo fenoxi; o grupos acilamino, por ejemplo radicales de alcanoilamino inferior, como el radical acetilamino; radicales aroilamino, como el radical benzoilamino; radicales alquilsulfonilamino, como el radical metilsulfonilamino, o radicales arilsulfonilamino, como el radical fenilsulfonilamino; o también sustituyentes electrófilos. En concepto de sustituyentes electrófilos cabe considerar, por ejemplo, los grupos ciano, nitro, de ácido carboxílico, de ácido sulfónico y trifluorometilo; los halógenos, como flúor, cloro o bromo; los grupos carbacilo, en particular los grupos de alcanóilo, inferior, como el grupo acetilo o propionilo, o grupos aróilo, como el grupo benzoilo; los grupos de alquilsulfonilo inferior, como el grupo metilsulfonilo, el grupo etilsulfonilo o el grupo butilsulfonilo, los grupos de arilsulfonilo, como el grupo fenilsulfonilo; los grupos arilazo, como los grupos fenilazo o naftilazo; los grupos de éster arílico de ácido sulfónico, como el grupo de éster fenílico de ácido sulfónico;
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- los grupos de éster de ácido carboxílico, en particular los

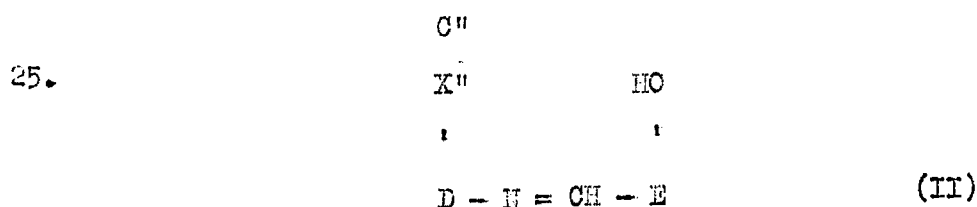


grupos carbalcoxi, como el grupo carbometoxi, carboetoxi, carboisopropoxi, o carbobutoxi, o el grupo carbofenoxi; y el grupo sulfonamido o carboxiamido, insustituídos o H-mono- o H,H-disustituídos.

5. Los anillos aromáticos que ocasionalmente aparecen en estos sustituyentes pueden, a su vez, estar sustituidos en consecuencia, los grupos de alcoxi inferior, como los grupos metoxi o etoxi, o los grupos aciloxi, por ejemplo grupos alcanoiloxi, o arilsulfoniloxi, como el grupo p-metilfenilsulfoniloxi, son ejemplos del caso en que X significa en la fórmula I un sustituyente transformable en un grupo hidroxilo. Cuando X representa un sustituyente transformable en un grupo carboxilo, significa por ejemplo un grupo de éster carboxílico, y en particular, un grupo carbalcoxi inferior.
- 10.
- 15.

De preferencia, X es el grupo hidroxilo, y X' es el grupo hidroxilo o un grupo amino primario o alquilamino inferior cuyo radical alquílico está a veces sustituido por grupos hidroxil o alcoxi.

20. Como compuestos azometínicos formadores de complejos bicíclicos de metal pesado se prefieren los de la fórmula II



donde

30. D y E; significan cada una un radical de la serie benzenica o naftalínica que contiene X'' o respectivamente el



3 4846

grupo hidroxilo en posición vecina a la ligadura azometínica, y

X" significa el grupo carboxilo o, preferentemente, el grupo hidroxilo.

5. D y E' son preferentemente radicales de la serie bencénica.

Los colorantes azometínicos de la fórmula II pueden contener los substituyentes usuales en los colorantes, en particular los que se han citado al describir los colorantes azoicos de la fórmula I.

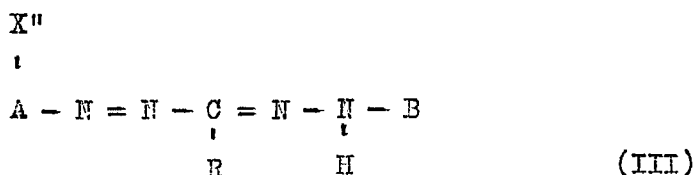
10.

Los compuestos azometínicos de esta índole se obtienen por los métodos ordinarios, por ejemplo mediante condensación de un o-amino-fenol o -naftol o de un compuesto de ácido o-aminobenzoico con un o-hidroxialdehído de la serie, bencénica o naftalínica.

15.

En concepto de compuestos formazánicos utilizables según el invento entran en consideración fundamentalmente todos los formazanos formadores de complejos metálicos tridentados. Particularmente, favorables son los compuestos formazánicos de la fórmula III

20.



25.

donde

A y D significan cada uno un radical de la serie bencénica o naftalínica y A contiene el substituyente X" en posición vecina a la ligadura azoica.

30.

R significa un radical alquilo, alquénilo o cicloal-



quilo, a veces substituído no ionógicamente, o un radical aromático homocíclico o heterocíclico un radical acilo o el grupo nitro o ciano, y

5. X "" significa un grupo metalizable, en particular el grupo hidroxilo o carboxilo.

10. Cuando R es un radical alquilo insubstituído, presenta con ventaja de 1 a 7 átomos de carbono. Este radical puede, según la definición, estar substituído no ionógicamente, por ejemplo por halógeno, como flúor o cloro, por el grupo hidroxilo o ciano o por un grupo alcoxi inferior, R, en el significado de radical alquenilo, contiene en primer término de 2 a 4 átomos de carbono; si R representa un radical aromático homocíclico, se trata en primer término de un radical de la serie bencénica, o naftalínica, Si R es un radical aromático heterocíclico, tiene en particular 5 15. o 6 miembros y contiene preferentemente nitrógeno, oxígeno y/o azufre como heteroátomos, estos heterociclos pueden formar entre sí o con homociclos anillos condensados, Si R significa un radical acilo, es entonces particularmente un radical alcanofilo, como el radical acetilo o propionilo, 20. o un radical butirilo; un radical aróilo, como el radical, benzoílo, un radical de ácido sulfónico orgánico, como el radical metil- o fenil-sulfonilo, o un radical de ácido carbanílico substituído H-homocíclico-aromáticamente.

25. Con ventaja A, B y R son cada uno un radical de la serie bencénica.

30. Los colorantes formazénicos de la fórmula III pueden contener los substituyentes cíclicos usuales en los colorantes, por ejemplo halógenos como el flúor, el cloro o el bromo; grupos alquilo, aralquilo y arilo, eventualmen-



- te substituidos; grupos alcoxi y ariloxi; grupos ciano, nitro, de ácido sulfónico, sulfonamido, de éster sulfónico, de ácido carboxílico, carboxianido, alquilsulfonilo y aril-sulfonilo; grupos amino y grupos acilamino, por ejemplo grupos alcancilamino eventualmente substituidos, como el grupo acetilamino y el cloroacetilamino. Es sumamente ventajoso que estos formazanos contengan grupos acuosolubilizantes, en particular uno o más grupos de ácido carboxílico, ácido sulfónico, sulfonamido, o de alquilsulfonilo inferior, preferentemente grupos metilsulfonilo o etilsulfonilo.
- 5.
- 10.

- Los formazanos de la fórmula III se obtienen por procedimientos ya de sí conocidos. Por ejemplo, se condensa un aldehido con la hidrazina de una de las dos aminas $X'' - A-NH_2$ o $B-NH_2$, para mayor ventaja con la hidrazina de la amina $B-NH_2$, formando la hidrazona y se copula ésta con un compuesto diazónico de la otra amina. O bien se copula, por ejemplo, un equivalente respectivo de un compuesto diazónico de una de las dos aminas anteriores, con un compuesto metilénico o metínico bicopulable, con desdoblamiento de 1 ó 2 grupos fácilmente dissociables o convertibles en tales, como el grupo formilo, acetilo, nitrilo, de ácido carboxílico o un grupo de éster carboxílico o de amida carboxilica.
- 15.
- 20.

- En concepto de agentes dadores de cromo se emplean, por ejemplo, sales simples del cromo, como fluoruro crómico, acetato crómico, formiato crómico o sulfato crómico, o bien sulfato de potasio y cromo⁰ de amonio y cromo; agentes dadores de cobalto apropiados son las sales simples de cobalto, por ejemplo el acetato, el formiato o el sulfato de cobalto.
- 25.
- 30.



10 OCT 1964

- La reacción de los agentes dadores de cromo o cobalto con los compuestos azoicos, azometínicos y formazánicos de acuerdo con la definición se efectúa, por ejemplo, en suspensión o solución acuosas o en fusión, por ejemplo
5. en la fusión de la sal alcalina de un ácido graso inferior, pero ventajosamente en un disolvente orgánico, y eventualmente en presencia de agentes aceptores de ácido, como acetato o carbonato sódicos o potásicos. Disolventes apropiados son, por ejemplo, las amidas de los ácidos grasos, como
10. la formamida o la dimetilformamida, o los alcoholes, como los alcanoles o alquilenglicoles y sus éteres monoalquílicos inferiores. Si es preciso, la reacción puede efectuarse también en presencia de los compuestos capaces de formar con las sales de cromo o de cobalto, en medio alcalino, com-
15. puestos complejos solubles, por ejemplo en presencia de ácido tartárico, cítrico, láctico o salicílico.

- Cuando los colorantes azoicos, azometínicos y formazánicos de acuerdo con la definición se hacen reaccionar con agentes dadores de cobalto, la reacción se efectúa ventajosamente de manera simultánea y los citados colorantes se emplean preferentemente en proporciones molares de 4:1 a
20. 1:4 y, más ventajosamente de 1:1 más o menos.

- La reacción con agentes dadores de cromo se efectúa ventajosamente, por etapas, Así como por ejemplo, se hace
25. reaccionar primeramente un agente dador de cromo con un colorante azoico o azometílico de acuerdo con la definición, para formar un compuesto complejo de cromo que contiene por un átomo de cromo una molécula del citado colorante.

- Esto se realiza ventajosamente a temperaturas de
30. 100 a 140° C, en recipientes abierto o cerrado, y en parti-



3 4840

13 OCT. 1904

cular en agua o en un disolvente orgánico, como un alcohol, y en medio ácido. El compuesto complejo de cromo 1:1 obtenido se hace luego reaccionar con a lo menos un colorante formazánico conforme a la definición, para formar el compuesto complejo de cromo 1:2 que contiene junto a un átomo de cromo una molécula de compuesto azoico o azometínico ligado bicíclicamente y una molécula de compuesto formazánico ligado bicíclicamente.

5.

10.

También esta operación se desarrolla convenientemente en medio acuoso u orgánico, pero en la zona neutra, o a menudo más ventajosamente, alcalina, en presencia de agentes aceptores de ácido, como acetato o carbonato sódicos o potásicos, o lejía acuosa de sosa o potasa.

15.

En una modalidad de realización del invento preferida por su facilidad práctica, se hace reaccionar un agente dador de cobalto simultáneamente con un compuesto azoico o azometínico formador de complejos bicíclicos de metal pesado y un compuesto formazánico formador de complejos bicíclicos de metal pesado, para obtener un compuesto complejo de cobalto que contiene junto a un átomo de cobalto una molécula de compuesto azoico o azometínico ligado bicíclicamente y una molécula de compuesto formazánico ligado bicíclicamente.

20.

25.

Estos colorantes destacan extraordinariamente por su bonísima solubilidad en agua, así como por su solidez a la luz, y a la mojadura y al frote y por la uniformidad de las tinturas que con ellos se obtienen.

30.

Se pueden preparar por el procedimiento de este invento mezclas de esos compuestos complejos mixtos metalizados, tratando dos o más de las mezclas de colorantes de-



3 4843

afinidad al principio, en proporciones cuantitativas adecuadas, con agentes dadores de cromo o de cobalto de la índole que se ha especificado.

5. Los nuevos colorantes metalizados que carecen de grupos acuosolubilizantes pueden emplearse para teñir plásticos, lacas, barnices o masas para hilar a base de acetilcelulosa, o poliamidas.

10. Los colorantes que contienen grupos acuosolubilizantes, por ejemplo grupos de disociación ácida como los grupos de ácido carboxílico o ácido fosfónico, y sobre todo, los grupos de ácido sulfónico, sirven para teñir y estampar material fibroso orgánico, en particular de contenido poliamídico, por ejemplo material polipeptídico natural, como cuero, lana o seda, o fibras de poliamida sintética, como nylon o fibras de poliuretano. Para teñir material de esta clase son particularmente aptos los colorantes cromo-
15. sos o cobaltosos de este invento que presentan a lo sumo un grupo de ácido sulfónico; con frecuencia prenden a este material ya en baño neutro hasta débilmente ácido.

20. Otro grupo valioso de colorantes con substituyentes acuosolubilizantes lo constituyen los colorantes de este invento que, aparte de los que participan en la formación del complejo, no contienen otros grupos de disociación ácida, en particular ningún grupo de ácido carboxílico o de
25. ácido sulfónico, sino que deben su solubilidad en agua, por ejemplo, a grupos de alquilsulfonilo inferior, a los grupos sulfonamido y a los grupos sulfonamido substituidos por radicales alifáticos inferiores. Estos colorantes poseen muy buena afinidad para la lana y el material poliamídico de
30. comportamiento tintóreo semejante y prenden a él por com-



1964

pleto ya en baño neutro hasta ligeramente ácido.

A veces se favorece todavía la solubilidad en agua de estos colorantes carentes de grupos de ácido sulfónico añadiéndoles agentes humectantes o dispersantes anionactivos o no ionógenos.

5.

Las tinturas que se producen sobre el material de fibra poliamídica con los colorantes de este invento tienen muy buena solidez a la luz, al frote y a la mojadura, así como buena solidez al lavado, a los álcalis, al batanado, al agua de mar y al decaturizado; y al mismo tiempo son muy uniformes.

10.

Otros detalles pueden verse en los ejemplos que siguen. En estos ejemplos, las partes significan, en tanto no se indique expresamente otra cosa, partes en peso, las temperaturas están señaladas en grados centígrados, y las partes en peso se refieren a los volúmenes como el gramo al centímetro cúbico.

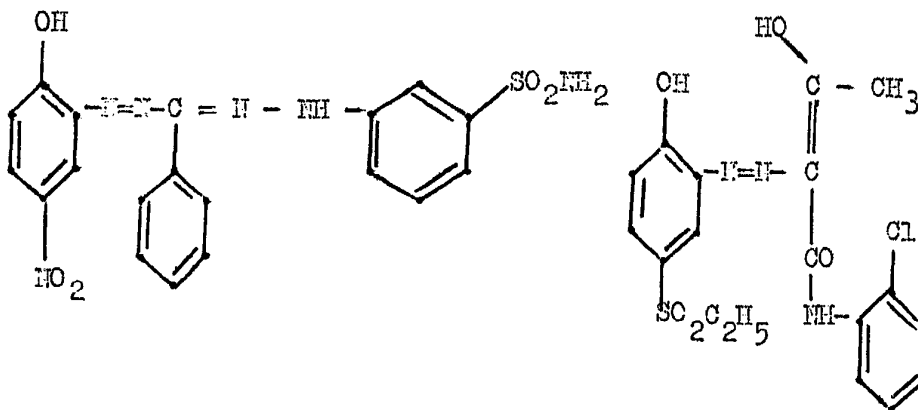
15.

EXAMPLE 1.

20.

Complejo de cobalto:

25.



30.



22 partes de colorante formazánico, obtenido, mediante copulación de una cantidad equimolecular de 4-nitro-2-amino-1-hidroxibenceno, diazoado, con la 3-sulfonamida de benzaldehidofenilhidrazona, se tratan, junto con 21,2 partes de colorante monoazoico a base de 2-amino-1-hidroxibencen-4-etilsulfona, diazoada y o-cloranilida de ácido acetoacético, en 300 partes de formamida a 80-85° con 15 partes de acetato de cobalto (correspondientes a 3,54 partes de cobalto) y se mantienen a dicha temperatura hasta que se termina la formación del complejo metálico, se precipita el colorante cobaltoso mediante la adición de solución de cloruro sódico, se le separa por filtración y se le seca.

Este colorante constituye un polvo oscuro, que tinte la lana, en bafic neutro hasta ligeramente ácido, con tonos verde-oliváceos que tiran al amarillo, de buenas propiedades de solidez a la mojadura y muy buena solidez a la luz.

Si en este ejemplo se emplean el citado colorante formazánico y el colorante azoico en cantidades de 13,2 y 29,7 partes, respectivamente, en lugar de 22 y 21,2 partes, respectivamente, se obtiene, procediendo en lo demás de la misma manera, un colorante todavía más amarillento,

Se obtiene un colorante que tira al gris, de propiedades igualmente buenas, si en este ejemplo se emplea el citado colorante formazánico o respectivamente el colorante azoico en cantidades de 30,9 o respectivamente 12,7 partes y se procede igual en lo demás.

Se obtienen colorantes de propiedades similares si en este ejemplo se reemplaza el colorante monoazoico a base de 2-amino-1-hidroxibencen-4-etilsulfona, diazoada, y

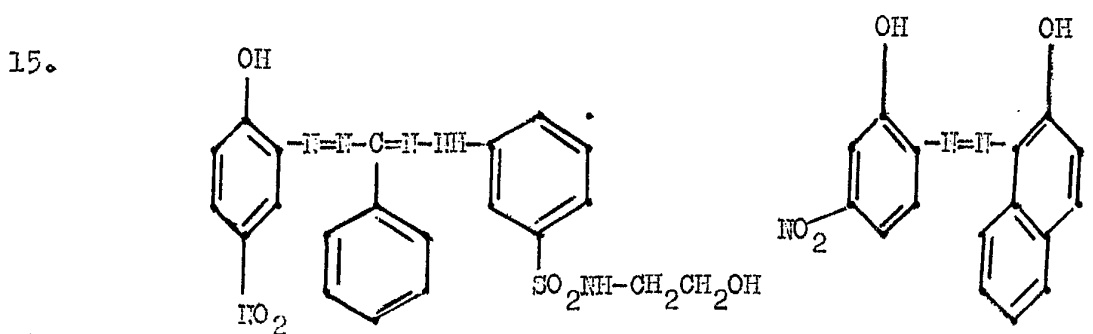


4843

o-cloranilida de ácido acetoacético por 21,2 partes de colorante monoazoico a base de 2-amino-1-hidroxibencen-4-etil-sulfona, diazoada, y m-cloranilida de ácido acetoacético, o por 19,5 partes del colorante monoazoico a base de 2-amino-1-hidroxibencen-4-etilsulfona, diazoada, y anilida de ácido acetoacético, o por 18,8 partes del colorante monoazoico a base de 4-nitro-2-amino-1-hidroxibenceno, diazoado, y o-cloranilida de ácido acetoacético.

10. E J E M P L O 2.

Complejo de cobalto:



24,2 partes del colorante formazánico obtenido por copulación de 4-nitro-2-amino-1-hidroxibenceno, diazoado, con la N-(beta-hidroxietil)-amida del ácido benzaldehído-fenilhidrazon-3-sulfónico se tratan, junto con 15,5 partes del colorante monoazoico a base de 5-nitro-2-amino-1-hidroxibenceno, diazoado, y 2-hidroxinaftalina, en 300 partes de dietilformamida, a 80-85°, con 15 partes de acetato de cobalto (correspondientes a 3,54 partes de cobalto) y se mantienen en a dicha temperatura hasta que ya no son apreciables

25.

30.



los colorantes de partida. A continuación se precipita el colorante cobaltoso por adición de solución de cloruro sódico, se le separa por filtración, se le lava con solución diluida de cloruro sódico y se le seca. Este colorante constituye un polvo oscuro, que tinte la lana, en baño neutro, con tonos azul marinos muy sólidos a la luz y muy sólidos a la mojadura.

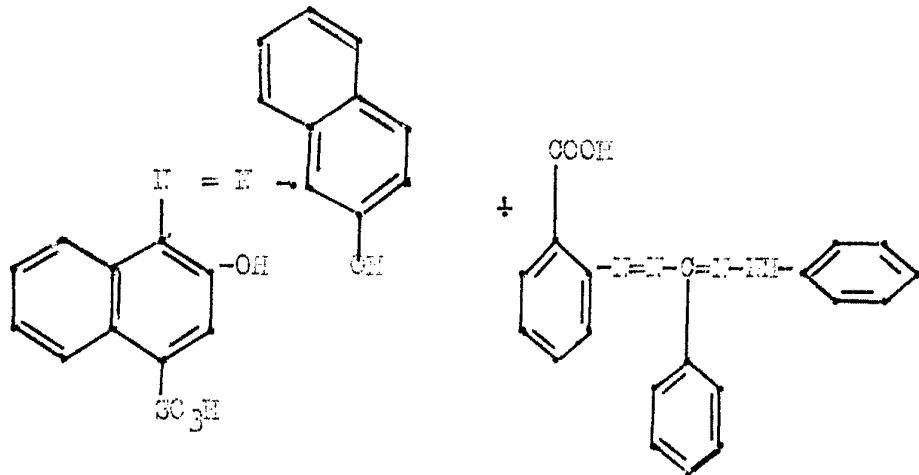
Se obtienen colorantes similares si en este ejemplo se reemplaza el colorante formazánico a base de 4-nitro-2-amino-1-hidroxibenceno, diazoado, y N-(beta-hidroxi-etil)-amida de ácido benzaldehído-fenilhidrazón-3-sulfónico por 22 partes del colorante formazánico a base de 4-nitro-2-amino-1-hidroxibenceno, diazoado, y benzaldehído-fenilhidrazón-3- o -4-sulfonamida.

15.

REEMPLAZO 3.

Complejo de cromo:

20.



25.

30.

A 333 volúmenes de formamida se incorporan 22,2 partes del compuesto complejo crómico del tipo I de cromo I de colorante, que corresponde a 2,6 partes de cromo y



37 4848

19,7 partes de colorante monoazoico a base de 1-amino-2-hidroxi-naftalin-4-sulfónico, diazoado, y 2-hidroxi-naftalina, a esta solución se añaden 17,2 partes del colorante formazánico a base de ácido 2-aminobencen-1-carboxílico, diazoado, y benzaldehidofenilhidrazona y a continuación se trata la mezcla con 15 partes de sosa calcinada y se la calienta a 100-1050, hasta que las materias iniciales se han desmanecido. Se precipita el colorante cromoso mediante la adición de solución de cloruro sódico, se le separa por filtración se le lava con solución diluída de cloruro sódico y se le seca. Constituye un polvo obscuro, que tiña la lana, en baño neutro hasta débilmente ácido, con tonos grises de buenas propiedades de solidez.

Se obtienen colorantes similares si en este ejemplo se reemplaza el colorante formazánico a base de ácido 2-aminobencen-1-carboxílico, diazoado, y benzaldehido-fenilhidrazona por 25 partes del colorante formazánico a base de 2-aminobencen-1-carboxi-5-sulfonamida, diazoada, y benzaldehidofenilhidrazona; por 27,7 partes del colorante formazánico a base de 2-aminobencen-1-carboxi-5-sulfon-1-metilenida, diazoada, y benzaldehidofenilhidrazona; o por 22,8 partes del colorante formazánico a base de 4-hidroxi-3-amino-difenilsulfona, diazoada, y benzaldehidofenilhidrazona.

25.

EXEMPLO 4.

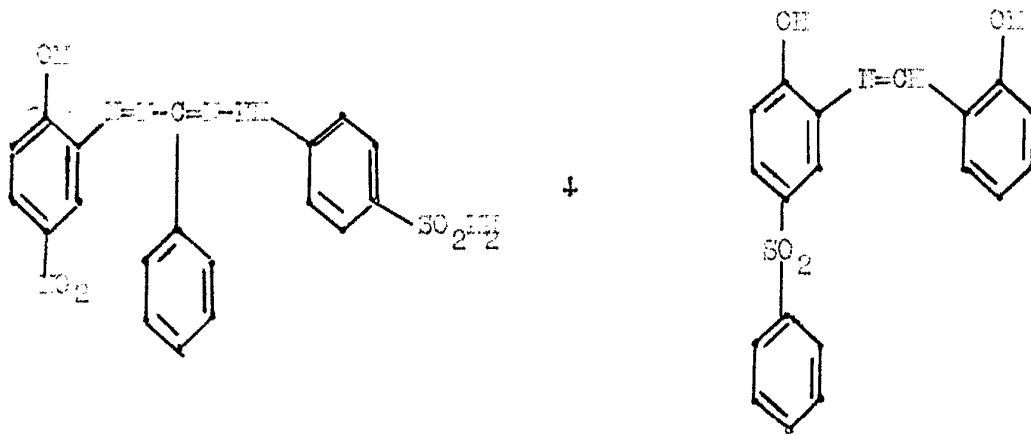
Complejo de cobalto:

**POOR
QUALITY**



37 4843

10 007, 084



22 partes del colorante formazánico obtenido mediante copulación de cantidades equimoleculares de 4-nitro-2-amino-1-hidroxibenceno, diazoado, con benzaldehidofenilhidrazón-4-sulfonamida se tratan, junto con 17,7 partes del colorante azometínico obtenido por condensación de 4-hidroxi-3-amino-di-fenilsulfona y aldehído salicílico, en 300 partes de formamido a 80-85° con 15 partes de acetato de cobalto (correspondientes a 3,54 partes de cobalto), y se mantienen a dicha temperatura hasta que se ha terminado la formación del complejo metálico. Por medio de la adición de solución concentrada de cloruro sódico se precipita el colorante metalizado y luego se le separa por filtración, se le lava con solución diluida de cloruro sódico y se le seca. Constituye un polvo oscuro, que tinte la lara, en baño neutro hasta débilmente ácido, con hermosos tonos verdeoliváceos, de buenas propiedades de solidez.

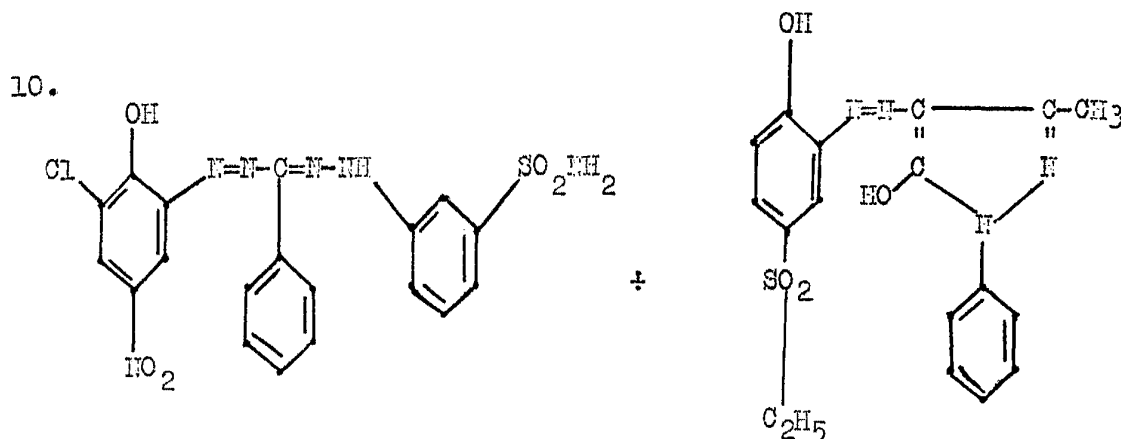
Se obtienen colorantes similares, si en este ejemplo se reemplaza el colorante azometínico a base de 4-hidroxi-3-aminodifenilsulfona y aldehído salicílico por 18,1 partes del colorante azometínico a base de 4-hidroxi-3-



formil-azobenceno y 4-nitro-2-amino-1-hidroxibenceno, o por 19,4 partes del colorante azometínico a base de 4-hidroxí-3-aminodifenilsulfona y 2-hidroxí-5-cloro-benzaldehído.

5. RECIETA 5.

Complejo de cobalto:



20. 23,7 partes del colorante formazánico obtenido mediante copulación de cantidades equimoleculares de 4-nitro-6-cloro-2-amino-1-hidroxibenceno, diazoado, con benzaldehídrofenilhidrazón-3-sulfonamida se calientan, junto con 19,3 partes del colorante monoazoico a base 2-amino-1-hidroxí-bencen-4-etilsulfona, diazoada, y 1-fenil-3-metil-pirazolona, a 80-85° en 300 partes de formamida y 15 partes de acetato de cobalto (correspondientes a 3,54 partes de cobalto) hasta que está terminada la formación del complejo metálico.

30. Luego se precipita el colorante cobaltoso por adición de solución concentrada de cloruro sódico, se le



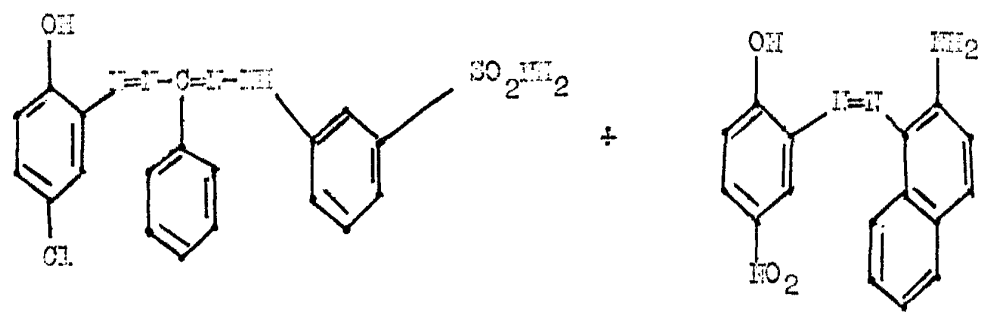
5. separa por filtración, se le lava con solución diluida de cloruro sódico y se le seca. Después de secado constituye un polvo obscuro, que tinte la lana, en baño neutro hasta débilmente ácido, con tonos pardooliváceos de grandes propiedades de solidez a la mojadura y muy buena solidez a la luz.

10. Se obtienen colorantes con propiedades de solidez igualmente altas si en este ejemplo se reemplaza el colorante monoazoico a base de 2-amino-1-hidroxi-bencen-4-etilsulfona, diazoada, y 1-fenil-3-metil-5-pirazolona por 20 partes del colorante monoazoico a base de 2-amino-1-hidroxi-bencen-4-n-propilsulfona, diazoada y 1-fenil-3-metil-5-pirazolona; por 18,6 partes del colorante monoazoico a base de 2-amino-1-hidroxi-bencen-4-sulfonamida, diazoada, y 1-fenil-3-metil-5-pirazolona; por 17 partes del colorante monoazoico a base de 4-nitro-2-amino-1-hidroxibenceno, diazoado, y 1-fenil-3-metil-5-pirazolona; o por 16,4 partes del colorante monoazoico a base de 4-cloro-2-amino-1-hidroxibenceno, diazoado, y 1-fenil-3-metil-5-pirazolona.

20.

RECIPIENTE 6.

Complejo de cobalto:





21,5 partes del colorante formazánico obtenido por copulación de cantidades equimoleculares de 4-cloro-2-amino-1-hidroxibenceno, diazoado, con benzaldehido-fenilhidrazon-3-sulfonamida se tratan con 15,4 partes del colorante monoazoico obtenido mediante copulación de 4-nitro-2-amino-1-hidroxi-benceno, diazoado, y 2-aminonaftalina, en 300 volúmenes de formamida a 80-85° con 15 partes de acetato de cobalto (correspondientes a 3,54 partes de cobalto) y se mantienen a dicha temperatura hasta que ya no son apreciables los colorantes de partida.

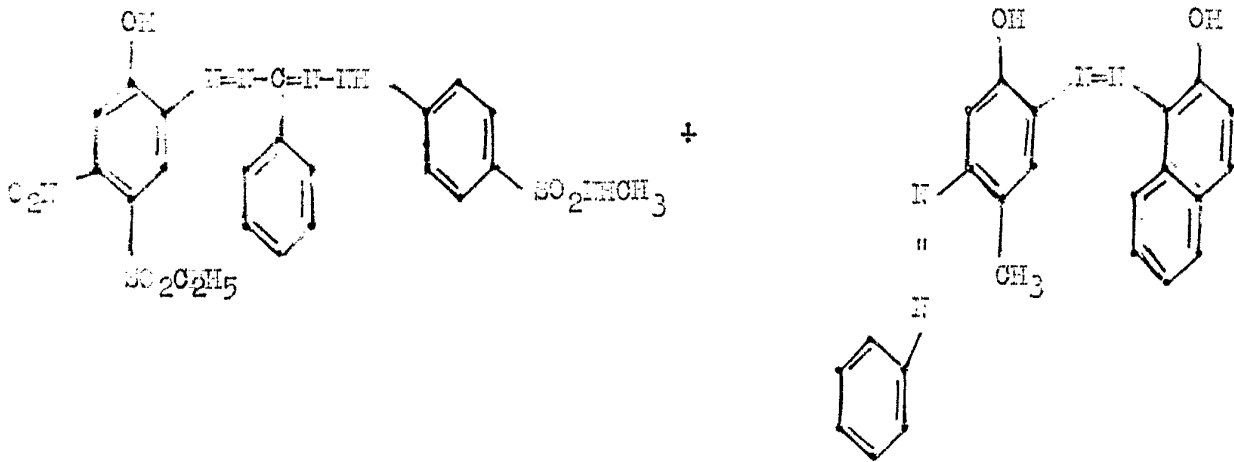
Mediante tratamiento de la mezcla reaccional con solución concentrada de cloruro sódico, se precipita el colorante cobaltoso y luego se le separa por filtración, se lo lava con solución diluida de cloruro sódico y se le seca.

Después de secado constituye un polvo obscuro, que tinte la lana, en baño neutro hasta débilmente ácido, con tonos sólidos de un gris oliváceo.

Si en este ejemplo se reemplaza el colorante monoazoico a base de 4-nitro-2-amino-1-hidroxibenceno, diazoado, y 2-amino-naftalina por 16,8 partes del colorante monoazoico a base de 4-nitro-2-amino-1-hidroxibenceno, diazoado, y 2-etilamino-naftalina, o por 17,6 partes del colorante monoazoico a base de 4-nitro-2-amino-1-hidroxibenceno, diazoado, y 2-(beta-hidroxietil)-amino-naftalina, o por 19,2 partes del colorante monoazoico a base de 4-nitro-2-amino-1-hidroxibenceno, diazoado, y 2-fenilamino-naftalina, se obtienen colorantes de propiedades similares.

EJEMPLO 7.

Complejo de cobalto:



- 27,3 partes del colorante formazánico obtenido mediante copulación de cantidades equimoleculares de 5-nitro-2-amino-1-hidroxibencen-4-etilsulfona, diazoada, con N-metilanida de ácido benzaldehído-fenilhidrazón-4-sulfónico se calientan a 30-35° con 19,1 partes del colorante diazoico obtenido a base de 3-hidroxi-5-metil-4-amino-azobenceno, diazoado y 2-hidroxinaftalina, en presencia de 15 partes de acetato de cobalto (correspondientes a 3,54 partes de cobalto) en 300 volúmenes de dimetilformamida.
10. hasta que ya no son apreciables los colorantes de partida.

Mediante tratamiento de la mezcla reaccional con solución concentrada de cloruro sódico se precipita el colorante cobaltoso y luego se le separa por filtración y se le seca.

15. Después de secado, el colorante constituye un polvo oscuro que tinte la lana, en baño débilmente ácido o neutro, con tonos azules oliváceos, de propiedades de solidez, generalmente buenas.

20. Si se hacen reaccionar los colorantes formazánicos reseñados en la columna II de la tabla que sigue con



los compuestos azoicos o azometínicos indicados en la columna III y con una sal soluble de los metales citados en la columna IV, procediendo conforme al modo operatorio, de los ejemplos 1 a 7, que preceden, se obtienen colorantes igualmente valiosos, que dan sobre la lana los matices tintóreos indicados en la columna V para los complejos metálicos correspondientes.

5.



T A B L A.

| I | II | III | IV | V |
|----|---|---|---------|--|
| 19 | Compuesto formazónico a base de: | Compuesto azoico o azometínico a base de: | Metal | Maticz tintórico del complejo metálico sobre la lana |
| 8 | 4-nitro-2-amino-1-hidroxibenceno → benzaldehído- fenilhidrazón-3-sulfonamida | 4-nitro-2-amino-1-hidroxibenceno → 2-aminonaftalina | cobalto | gris oliváceo |
| 9 | idem. | idem → 2-(beta-hidroxi- etil)-aminonaftalina | idem. | idem. |
| 10 | idem. | idem → 1-fenil-3-metil- 5-pirazolona | idem. | caqui |
| 11 | idem. | idem → 1-fenil-3-metil- 5-pirazolon-(3'-sulfonamida) | idem. | idem. |
| 12 | idem. | idem → anilida de ácido acetoacético | idem. | verde oliváceo tirando al amarillo |
| 13 | idem. | idem → 2-hidroxinaftalina | idem. | pardoviolado |
| 14 | idem. | idem → 1-fenil-3-metil- 5-pirazolon-3'-sulfónico | romo | aceticuna- do tirando al amarillo |
| 15 | idem. | idem → 1-(3'-nitro-fenil)- 3-metil-5-pirazolona | cobalto | caqui |
| 16 | idem. | 4,6-di-nitro-2-amino-1- hidroxibenceno → 2-hidro- xinaftalina | " | negro |
| 17 | idem. | 2-amino-1-hidroxibencen- -4-etilsulfona → 1-fenil- 3-metil-5-pirazolona | idem | caqui oliváceo |
| 18 | idem. | idem → 1-(3'-clorofenil)- -3-metil-5-pirazolona | idem. | idem. |
| 19 | idem. | idem → 1-(4'-metoxi-fenil)- -3-metil-5-pirazolona | idem. | idem. |
| 20 | idem. | idem → 2-hidroxinaftalina | idem. | corinto |



1964

30 4846

| | | | | |
|----|--|---|---------|------------------------|
| 21 | 4-nitro-2-amino-1-hidroxi-benceno → benzaldehido-fenilhidrazón-3-sulfonamida | 4-cloro-2-amino-1-hidroxi-benceno → 1-fenil-3-metil-5-pirazolona | cobalto | pardo oliváceo |
| 22 | idem. | 4,6-dinitro-2-amino-1-hidroxi-benceno → idem | idem. | pardo |
| 23 | 4-nitro-2-amino-1-hidroxi-benceno → benzaldehido-fenilhidrazón-3-sulfonamida | 2-amino-1-hidroxi-benceno-4-metilsulfona → 1-(4'-metilfenil)-3-metil-5-pirazolona | idem. | pardo oliváceo |
| 24 | idem. | 4-fenilsulfonil-2-amino-1-hidroxi-benceno-3'-sulfonamida → hidroxinaftalin-6-sulfonamida | idem. | violado pardusco |
| 25 | idem. | ácido 2-amino-1-hidroxi-benceno-4-sulfónico → 2-hidroxi-naftalina | romo | gris tirando a violado |
| 26 | idem. | ácido 6-nitro-1-amino-2-hidroxi-naftalin-4-sulfónico → 2-hidroxi-naftalina | idem. | negro grisáceo |
| 27 | idem. | 4-fenilazo-2-amino-1-hidroxi-benceno + 5-nitro-2-hidroxi-benzaldehido | cobalto | caqui |
| 28 | idem. | (2'-carboxifenil)-amida de ácido 2-amino-1-hidroxi-benceno-4-sulfónico → 2-hidroxi-naftalina | idem. | corinto |
| 29 | 4-nitro-2-amino-1-hidroxi-benceno + 4-cloro-2-amino-1-hidroxi-benceno → benzaldehido-fenilhidrazón-4-sulfonamida | 5-nitro-2-amino-1-hidroxi-benceno → 2-hidroxi-naftalina | idem. | azul marino |
| 30 | idem. | 5-nitro-4-cloro-2-amino-1-hidroxi-benceno → 2-hidroxi-naftalina | idem. | idem. |
| 31 | idem. | 5-nitro-2-amino-1-hidroxi-benceno + 5-nitro-4-cloro-2-amino-1-hidroxi-benceno → 2-hidroxi-naftalina | idem. | idem. |
| 32 | ácido 2-amino-benceno-1-carboxílico → benzaldehido-2,5-di-cloro-fenilhidrazona | ácido 1-amino-2-hidroxi-naftalin-4-sulfónico → 2-hidroxi-naftalina | romo | gris |



30 4846

| | | | | |
|-----|--|--|---------|------------------------------------|
| 33 | ácido 2-aminobencen-1-carboxílico → 2,5-diclorobenzaldehído-2,5-dicloro-fenil-hidrazona | ácido 1-amino-2-hidroxinaftalin-4-sulfónico → 2-hidroxinaftalina | romo | gris oliváceo |
| 34 | ácido 2-aminobencen-1-carboxílico → benzaldehído-3-cloro-5-(4'-cloro-2'-sulfó)-fenoxi-fenilhidrazona | 4-nitro-2-amino-1-hidroxi-benceno → 1-acetil-amino-7-hidroxinaftalina | idem. | idem. |
| 35. | 2-aminobencen-1-carboxi-5-sulfón-amida → benzaldehído fenilhidrazona | 2-amino-1-hidroxibencen-4-metilsulfona → 1-carbometoxiamino-7-hidroxinaftalina | idem. | idem. |
| 36 | 4-nitro-2-amino-1-hidroxibenceno → benzaldehído fenil-hidrazón-4-sulfonamida | 2-amino-1-hidroxibencen-4-etilsulfona → 1-fenil-3-metil-5-pirazolona | cobalto | pardo oliváceo |
| 37 | idem. | idem → 2' hidroxinaftalina | idem. | corinto |
| 38 | idem. | idem → o-cloroanilida de ácido acetoacético | idem. | verde oliváceo |
| 39 | idem. | 4-nitro-2-amino-1-hidroxibenceno → 1-fenil-3-metil-5-pirazolona | idem. | verde oliváceo tirando al amarillo |
| 40. | idem. | 2-amino-1-hidroxibencen-4-etilsulfona → 1-fenil-3-metilpirazolona + o-cloroanilida de ácido acetoacético | idem. | verde oliváceo |
| 41 | N-di-(metilsulfonil)-amino-2-aminobenceno → benzaldehído fenilhidrazón-3-sulfonamida (saponificada) | 5-nitro-2-amino-1-hidroxibenceno → 2-hidroxinaftalina | idem. | azul marino |
| 42 | 4-nitro-2-amino-1-hidroxibenceno → benzaldehído-fenilhidrazón-4-sulfón-N,N-bis-(beta-hidroxi-etil)-amida | 5-nitro-2-amino-1-hidroxibenceno → 2hidroxinaftalina | idem. | idem. |
| 43 | 6-acetilamino-2-amino-1-hidroxibencen-4-metilsulfona → benzaldehído-fenilhidrazón-3-sulfonamida | 5-nitro-2-amino-1-hidroxibenceno → 2-hidroxinaftalina | idem. | azul marino |
| 44 | idem. | 4-nitro-2-amino-1-hidroxibenceno + 2-hidroxil-1-naftaldehído | idem. | caqui |



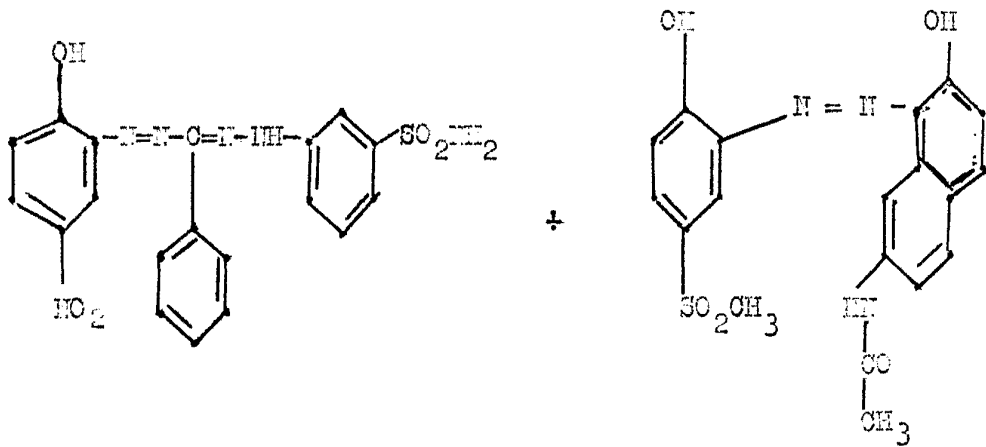
49/3 10/10/24

| | | | | |
|-----|--|---|---------|----------|
| 45 | 5-nitro-2-amino-1-hidroxiben- ben-4-etilsulfona---->fur- furoil-fenilhidrazón-3-sulfo- namida | 2-amino-1-hidroxi- bencen-4-etilsulfo- na---->1-fenil-3- metil-5-pirazolona | cobalto | oliváceo |
| 46 | idem. | 2-amino-1-hidroxiben- cen-4-etilsulfona----> 1-(3'-clorofenil)-3- metil-5-pirazolona | idem. | idem. |
| 47 | 4-cloro-2-amino-1-hidroxiben- ceno---->ciclohexilaldehido- fenilhidrazón-3-sulfonamida | idem. | idem. | idem. |
| 48 | idem. | 2-amino-1-hidroxi- bencen-4-etilsulfona -----1-fenil-3-metil -5-pirazolona | idem. | idem. |
| 49 | 2-amino-1-hidroxibencen-4- fenilsulfon-3'-sulfonamida ---->butilaldehido-fenilhi- drazón-3-sulfonamida | idem. | idem. | idem. |
| 50. | 2-amino-1-hidroxibencen-4- fenil-sulfon-3'-sulfonami- da---->crotonaldehido-fenil- hidrazón-3-sulfonamida | idem. | idem. | idem. |



1000

RECIPIENTES 51.



22 partes del colorante formazánico obtenido mediante copulación de 4-nitro-2-amino-1-hidroxibenceno, disocido, con benzaldehído-benzilhidrazón-3-sulfonamida, así como 20 partes del colorante monoazoico obtenido mediante copulación de 2-amino-1-hidroxibencen-4-metilsulfona, diazoica, y 1-acetilamino-7-hidroxinaftalina se calienta a 100-105° con 16 partes de acetato de cromo (correspondientes, a 3,12 partes de cromo) en 333 volúmenes de formamida y en presencia de 15 partes de sosa calcinada, hasta que se han desvanecido los productos de partida.

Seguidamente se precipita el colorante cromoso por adición de solución de cloruro sódico, se le separa por filtración, se le lava con solución diluida de cloruro sódico y se le seca.

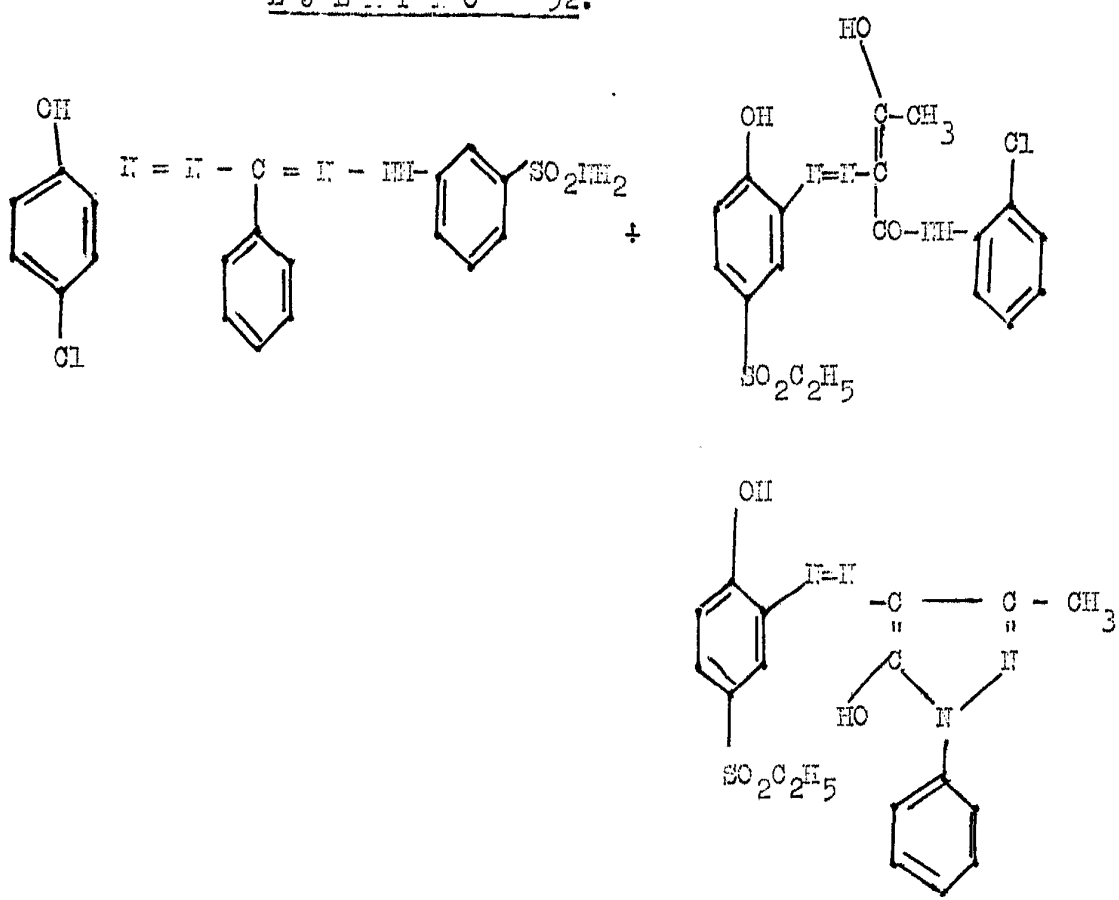
Este colorante constituye un polvo obscuro, que tinte la lana, en baño débilmente ácido hasta neutro, con tonos sólidos de color gris oliváceo.

POOR QUALITY

10 30 OCT 1944

30 4846

E J E M P N O 52.



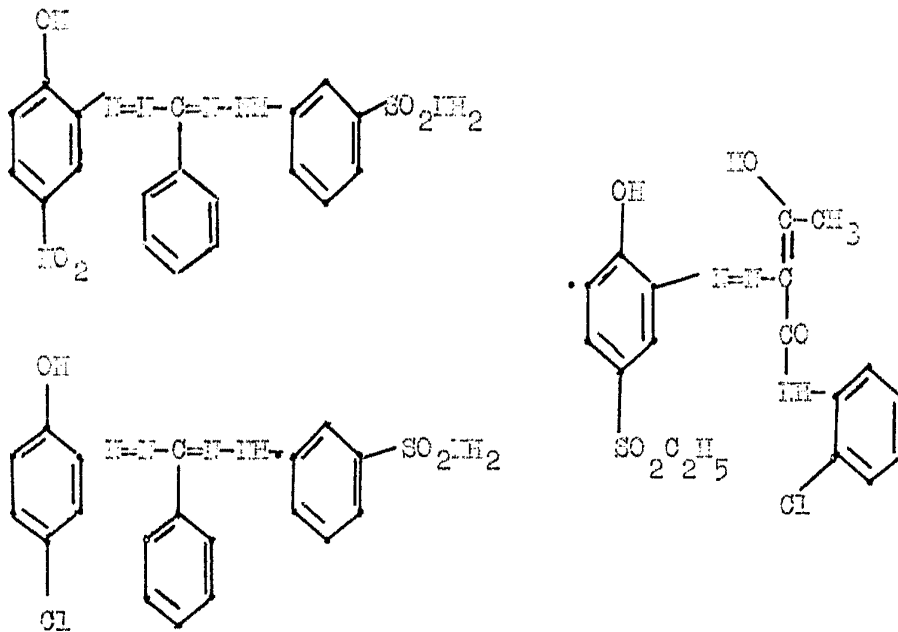
5. 21,5 partes del colorante fomalzánico obtenido mediante co pulación de cantidades equimoleculares de 4-cloro 2-amino-1-hidroxibenceno, diazoado, con benzaldehidofenilhidrazón-3-sulfonamida se tratan, junto con 10,6 partes del colorante monoazoico a base de 2-amino-1-hidroxibencen-4-etilsulfona, diazoadada, y 1-fenil-3-metil-5-pirazolona, en 350 partes de fomanida, a 80-85°, con 15 partes de sosa y 15 partes de acetato de cobalto (correspondientes a 3,54 partes de cobalto) y se mantienen a esta temperatura hasta
10. que se termina la formación del complejo metálico. Mediante adición de solución de cloruro sódico se precipita el colorante cobaltoso y luego se le filtra y se le seca.
15. Este colorante constituye un polvo obscuro, que tinte la lana, en baño neutro hasta débilmente ácido, con tonos oliváceos de buenas propiedades de solidez.



3 4846

SECRET 53.

Complejo de cobalto:



11 partes del colorante formazónico obtenido mediante copulación de una cantidad equimolecular de 4-nitro-2-amino-1-hidroxibenceno, diazoado, con benzaldehído fenilhidrazón-3-sulfonamida, así como 10,8 partes del colorante formazónico obtenido mediante copulación de 4-cloro-2-amino-1-hidroxibenceno, diazoado, con la misma hidrazona se tratan, junto con 21,2 partes del colorante monoazoico a base de 2-amino-1-hidroxibencen-4-etilsulfona y o-clorobenzaldehído de ácido acetoacético, en 350 partes de formamida a 80-85° con 15 partes de acetato de cobalto (correspondientes a 3,54 partes de cobalto) y 15 partes de sosa y se mantienen a dicha temperatura hasta que se termina la formación del complejo metálico, se precipita el colorante cobaltoso mediante la adición de solución de cloruro sódico, se le separa por filtración y se le seca.



Este colorante constituye un polvo oscuro, que tinte la lana, en baño neutro hasta débilmente ácido, con tonos verdes oliváceos, de buenas propiedades de solidez a la humedad y buena solidez a la luz.

5.

E J E M P L O 54.

Se disuelven en 40000 partes de agua y 2 partes del colorante del ejemplo 3 y, a 40-50°, se introducir en el baño tintórico 100 partes de lana previamente humectada. Se calienta el baño hasta la ebullición en el curso de media hora, se le mantiene al punto de ebullición durante 3/4 de hora, se enjuaga la lana con agua fría y se la seca.

La tintura azul marino obtenida es muy sólida a la mojadura y a la luz.

= . =



II O B A

Descrito el objeto de la presente invención, se de-
claran nuevas y de propia invención, las siguientes reivindi-
caciones, con prioridad de la demanda de patente suiza, número
12538/63 del 11 de Octubre de 1.963.

5.

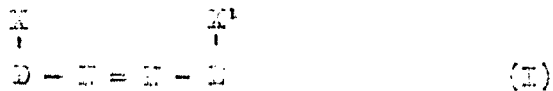
1. Procedimiento para la preparación de colorantes
cromosos o cobaltosos que junto a un átomo de cromo o de
cobalto contienen dos moléculas de colorantes distintos
ligados bicíclicamente, que se caracteriza por tratarse a
lo menos un compuesto azoico o azometínico formador de com-
plejos bicíclicos de metal pesado y a lo menos un compues-
to formazínico formador de complejos bicíclicos de metal pe-
sado con un agente dador de cromo o de cobalto.

10.

15.

2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1,
que se caracteriza por el empleo de un compuesto azoico for-
mador de complejos bicíclicos de metal pesado, de la fórmula
I

20.



donde

25.

D significa un radical de la serie bencénica o naftalí-
nica que contiene X en posición vecina a la ligadura
azoica.

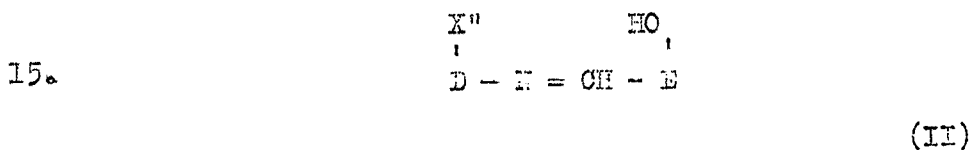
**POOR
QUALITY**



30 4843

- E significa el radical de un componente de copulación copulado en posición vecina a X',
- X significa el grupo hidroxilo o carboxilo o un sustituyente convertible en un grupo de dicha índole y
- 5. X' significa el grupo hidroxilo o un grupo amino primario o secundario.

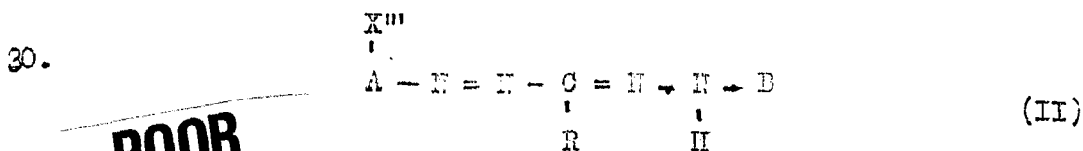
- 3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, que se caracteriza por el empleo de un compuesto azometínico formador de complejos bicíclicos de metal pesado, de la fórmula II
- 10.



donde

- D y E' significan cada uno un radical de la serie bencénica o naftalénica que contiene X'' o el grupo hidroxilo en posición vecina a la ligadura azometínica y
- 20. X'' significa el grupo carboxilo o el grupo hidroxilo.

- 4. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por el empleo de un compuesto formazínico formador de complejos bicíclicos de metal pesado, de la fórmula III
- 25.



POOR QUALITY



30 4848

donde A y B significan cada uno un radical de la serie ben-
cénica o naftalínica, conteniendo A el substituyente X^{II}
en posición vecina a la ligadura azoica,

5. R significa un radical alquilo, alquenilo o cicloal-
quilo, eventualmente substituido no ionógenamente, o un ra-
dical aromático homocíclico o heterocíclico, un radical aci-
lo, el grupo nitro o el grupo ciano y

X^{II} significa un grupo metalizable.

10. 5. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones
1 a 4, que se caracteriza por el empleo de un compuesto for-
mazánico formador de complejos bicíclicos de metal pesado,
de la fórmula III, en la que X^{II}, significa el grupo hidro-
nilo o carboxilo.

15.

6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1,
caracterizado por hacerse reaccionar un agente dador de cromo
con un compuesto azoico o azometínico formador de com-
plejos bicíclicos de metal pesado, para formar compuestos
20. complejos de cromo que por un átomo de cromo contienen una
molécula de colorante azoico o azometínico, y estos compues-
tos se hacen reaccionar con un compuesto formazánico forma-
dor de complejos bicíclicos de metal pesado, para formar
compuestos complejos de cromo que contienen junto a un átomo
25. de cromo una molécula de compuesto azoico o azometínico
ligado bicíclicamente y una molécula de compuesto formazá-
nico ligado bicíclicamente.

30. 7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1,
que se caracteriza por hacerse reaccionar un agente dador

30 4846



1964

de cobalto simultáneamente con un compuesto azoico o azometínico formador de complejos bicíclicos de metal pesado y un compuesto formazánico formador de complejos bicíclicos de metal pesado, para formar compuestos complejos de cobalto que contienen junto a un átomo de cobalto una molécula de compuesto azoico o azometínico ligado bicíclicamente y una molécula de compuesto formazánico ligado bicíclicamente:

8. Procedimiento para la preparación de colorantes cromosos o cobaltosos.

10. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 33 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 10 de octubre de 1964.

J.R. GEIGY A.G.

p. a.

JAIME ISERN

P. P.

jm.