

Case 6190/E



354.841

~~354.841~~ 1

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

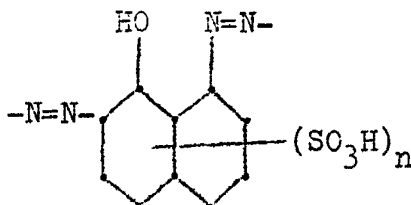
por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COLORANTES AZOICOS CROMADOS FIBRORREACTIVOS", a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, residente en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Se ha descubierto que se llega a nuevos y valiosos colorantes azoicos fibrorreactivos cromados, si se condensan compuestos complejos de cromo, que contienen un átomo de metal ligado en complejo a una molécula de colorante monoazoico y a una molécula de colorante disazoico que presenta la agrupación

10.

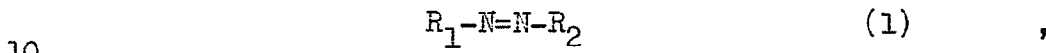




(donde $n = 1$ ó 2) y que además contianen un grupo amínico acilable, con un agente de acilación que además del puesto acilante contenga una agrupación fibrorreactiva.

Los compuestos complejos de cromo que sirven de materias de partida en este invento pueden prepararse así:

1) Se cromata de manera ya conocida un colorante mono-azoico de la fórmula (1):



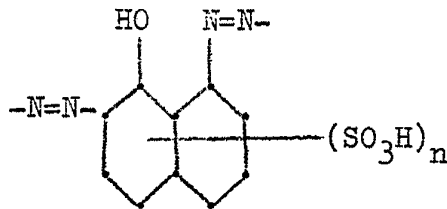
donde

R_1 es un radical arílico que lleva, en posición vecina al puente azoico, un grupo apto para la formación de complejos y

15. R_2 significa el radical de un componente de copulación que copula en posición vecina a un grupo hidroxílico, cetónico o amínico,

de manera que se origine un compuesto complejo de cromo 1: 1, y se hace reaccionar éste con un colorante disazoico que presente la agrupación

20.



25.



(donde $n = 1$ ó 2), el cual debe contener además un grupo amínico acilable en el caso de que no exista en el colorante monoazoico empleado ningún grupo amínico de tal índole.

5. R_1 es de preferencia un radical de la serie bencénica o naftalínica, en particular un radical carboxí-bencénico, hidroxibencénico o naftólico, el cual puede presentar los más diversos substituyentes, como átomos de halógeno, grupos de nitro, de alquilo o de alcoxilo, grupos de acilamino y similares.
- 10.

R_2 puede ser el radical de un componente de copulación fenólico, naftólico o enólico o un radical naftilamínico.

15. Los colorante monoazoicos necesarios para la preparación de los compuestos metálicos que han de utilizarse en este procedimiento pueden obtenerse, por ejemplo, a partir de los componentes diazoicos y de copulación que siguen, entendiéndose, como es lógico, que los componentes diazoicos se emplean en forma de sales de diazonio.
- 20.

Componentes diazoicos:

- 4- o 5-cloro-2-amino-1-oxibenceno,
4-, 5- o 6-nitro-2-amino-1-oxibenceno,
4,6-dicloro-2-amino-1-oxibenceno,
25. 3,4,6-tricloro-2-amino-1-oxibenceno,



- 4-cloro-5- o -6-nitro-2-amino-1-oxibenceno,
4-nitro-6-cloro-2-amino-1-oxibenceno,
6-nitro-4-metil-2-amino-1-oxibenceno,
4-nitro-6-acetilamino-2-amino-1-oxibenceno,
5. 6-nitro-4-acetilamino-2-amino-1-oxibenceno,
4,6-dinitro-2-amino-1-oxibenceno,
1-amino-2-oxinaftalina,
ácido 2-aminobenzoico,
ácido 2-aminobencen-1-carboxílico-4- o -5-sulfónico,
10. ácido 2-amino-1-oxibencen -4- o -5-sulfónico
ácido 4-cloro- o 4-metil-2-amino-1-oxibencen-5- o 6-
sulfónico
ácido 4-nitro-2-amino-1-oxibencen-6-sulfónico,
ácido 6-nitro-2-amino-1-oxibencen-4-sulfónico,
y sobre todo los compuestos naftalínicos como
15. ácido 2-amino-1-oxinaftalin-4- o -8- sulfónico,
ácido 6-bromo- o -6-metil-1-amino-2-oxinaftalin-4-sul-
fónico
y en particular
ácido 1-amino-2-oxinaftalin-4-sulfónico o
20. 6-nitro-1-amino-2-oxinaftalin-4-sulfónico,
amida de ácido 4-cloro- o -4-nitro-2-amino-1-oxibencen-
6-sulfónico,
amida de ácido 6-nitro-2-amino-1-oxibencen-4-sulfónico,
amida de ácido 2-amino-1-oxibencen-4- ó -5-sulfónico,
25. fenilamina de ácido 2-amino-1-oxibencen-4- ó -5-sulfó-



- nico,
mono- o di-metilamida de ácido 2-amino-1-oxibencen-4-
o -5-sulfónico,
amida de ácido 4-metil-2-amino-1-oxibencen-5-sulfónico,
5. metil-, etil-, isopropil- o fenil-amida de ácido
4-cloro-2-amino-1-oxibencen-5-sulfónico,
dimetil-, dietil-, N-metil-N-fenil-, N-metil-N-beta-
oxietil-, N-beta-oxietil-N-fenil- o N-etil-N-fenil-
amida de ácido 4-cloro-2-amino-1-oxibencen-5-sulfónico
10. y los respectivos compuestos que, en lugar de un grupo de
amida de ácido sulfónico, presentan un grupo metilsulfónico,
un grupo etilsulfónico y en particular un grupo fenilsulfó-
nico, un grupo p-metil-sulfónico o un grupo p-clorofenil-
sulfónico.
15. Componentes de copulación:
Oxibencenos como
el p-cresol o el p-terciamilfenol,
el 4-metil-2-acetilamino-1-oxibenceno,
el 4-acetilamino-1-oxibenceno,
20. el 4-(beta-cianoetil)-fenol;
ésteres o amidas de ácido beta-etoxarboxílico, como
la anilida de ácido acetoacético y
el 1-acetoacetilamino-2-, -3- o -4-clorobenceno;
pirazolonas como
25. la 1-fenil-3-metil-5-pirazolona,



- la 1,3-difenil-5-pirazolona,
la 1-(2'-, 3'- o 4'-clorofenil)-3-metil-5-pirazolona,
la 1-(2'-, 3'- o 4'-metilfenil)-3-metil-5-pirazolona,
la 1-(2',5'-diclorofenil)-3-metil-5-pirazolona,
5. la 1-(2'-etil- o 4'-etilfenil)-3-metil-5-pirazolona,
la 1-(naftil-(1')- o -(2'))-3-metil-5-pirazolona,
la fenilamida de ácido 1-fenil-5-pirazolon-3-carboxí-
lico,
la 1-n-octil-3-metil-5-pirazolona;
10. oxiquinolinas, ácidos barbitúricos y naftilaminas como
la 6-bromo-, 6-metoxi- o 6-metil-2-aminonaftalina,
la 2-fenil-aminonaftalina,
la propia 2-aminonaftalina y
el ácido 2-aminonaftalin-2-sulfónico, copulable con
15. desdoblamiento del grupo SO_3H situado en posición 1,
ácido que, como se sabe, conduce a los mismos coloran-
tes que la 2-aminonaftalina;
- pero sobre todo naftoles como
la 6-bromo- o 6-metoxi-2-oxinaftalina
20. y en particular
la 1-acetilamino-7-oxinaftalina,
la 1-n-butiril-amino-7-oxinaftalina,
la 1-benzoilamino-7-oxinaftalina,
la 1-carboetoxiamino-7-oxinaftalina,
25. la 8-cloro-1-oxinaftalina,



- la 5-cloro-1-oxinaftalina,
la 5,8-dicloro-1-oxinaftalina,
la 4,8- o 5,8-dicloro-2-oxinaftalina,
la 2-oxinaftalina y, eventualmente, la 1-oxinaftalina,
5. el ácido 1-fenil- 3-metil-5-pirazolon-2'-, -3'- o
-4'- sulfónico,
el ácido 2'-cloro-1-fenil-3-metil-5-pirazolon-4'- o
-5'-sulfónico,
el ácido 2',5'-dicloro-1-fenil-3-metil-5-pirazolon-4'-
sulfónico,
10. el ácido 1-(naftil-(1'))-3-metil-5-pirazolon-4'-,
-5'-, -6'-, -7'- o -8'-sulfónico,
el ácido 1-(naftil-(2'))-3-metil-5-pirazolon-6'- o
-8'- sulfónico,
15. el ácido 1-acetoacetilaminobencen-4-sulfónico
y sobre todo
el ácido 2-amino- o 2-oxinaftalin-4-, -5-, -6- o -7-
sulfónico,
el ácido 1-oxinaftalin-4-, -5- o -8-sulfónico,
20. el ácido 2-fenil-aminonaftalin-3'- o -4'-sulfónico,
la amida o metilamida de ácido 1-fenil-3-metil-5-
pirazolon-3'-sulfónico,
las amidas del ácido 2-aminonaftalin-4-, -5- o -6-
sulfónico, del ácido 1-oxinaftalin-4-, -6- o -8-sul-
fónico o del ácido 2-oxinaftalin-4-, -5-, -6- o -7-
- 25.



sulfónico;

lo mismo que componentes de copulación provistos de grupos amínicos, como

5. la 1-(3'- o 4'-amino-fenil)-3-metil-5-pirazolona,
el 4-amino-1-acetoacetilaminobenceno

y en particular los aminonaftoles como

10. el ácido 1-amino-8-hidroxi-naftalin-3,6- o -4,6-
disulfónico,
el ácido 1-hidroxi-5-, -6- o -7-aminoaftalin-3-sul-
fónico,
el ácido 1-amino-8-naften-4-sulfónico,
los ácidos H- y K-aminobenzoílicos, etcétera.

15. Los complejos 1:1 que han de emplearse pueden prepararse haciendo reaccionar en medio ácido y a la temperatura de ebullición, o eventualmente a temperaturas que sobrepasen los 100°C, los colorantes monoazúpicos exentos de metal formador de complejo, de conveniencia los que contienen grupos de ácido sulfónico, con un exceso de una sal del cromo trivalente, como el formiato de cromo, el sulfato de cromo

20. o el fluoruro de cromo. Para transformar los colorantes carentes de metal y de grupos de ácido sulfónico en los complejos 1:1 se recomienda en general proceder a la formación del complejo metálico de manera conocida, por ejemplo en presencia de disolventes orgánicos, como alcohol
25. o formamida. También es utilizable una formación desalqui-



lante del complejo metálico. Por lo general resulta ventajoso no secar, después de preparadas y segregadas, las materias de partida necesarias para la preparación de los complejos 1:2, sino pasarlas a la elaboración ulterior en forma de pasta húmeda.

5.

La reacción de los complejos metálicos 1:1 con los colorantes disazoicos exentos de metal se efectúa convenientemente en medio acuoso, neutro hasta ligeramente alcalino, en recipiente abierto o cerrado y a temperatura normal o elevada, por ejemplo a temperaturas entre 50 y 120°. Se recomienda por lo general hacer reaccionar entre sí cantidades lo más equivalentes que sea posible del complejo metalizado 1:1 y del colorante disazoico sin metal.

10.

Cuando el colorante disazoico no contiene, en el componente final que en la fórmula (2) que sigue se designa como R_4 , ningún grupo amino u oxi situado en posición orto respecto al puesto de copulación, el complejo 1:2 crómico de partida, que según el procedimiento aquí expuesto se condensa con un agente de acilación que además del puesto acilante contiene una agrupación fibrorreactiva, puede prepararse también por reacción de un compuesto crómico 1:1 del colorante disazoico del tipo que se ha indicado con un colorante monoazoico desmetalizado del tipo que se ha indicado.

15.

20.

En concepto de colorantes disazoicos entran en cuenta sobre todo los de la fórmula (2)

25.



En concepto de agentes de acilación que según este invento se han de condensar con los compuestos complejos mixtos de cromo 1:2 que así se obtienen, provistos de grupos amínicos acilables, están indicados lo mismo los haluros aromáticos (por ejemplo, cloruro de ácido nitroclorobencensulfónico o nitroclorobencen-carboxílico), que de preferencia, los agentes de acilación alifáticos o heterocíclicos. Como agentes de acilación alifáticos merecen destacarse:

5. el cloruro o bromuro de ácido alfa,beta-dibromopropiónico,
10. el cloruro de cloroacetilo,
el cloruro de ácido beta-cloropropiónico,
el cloruro de ácido alfa- o beta-bromoacrílico,
el cloruro de ácido acrílico,
15. el cloruro de ácido clorocrotónico,
el cloruro de ácido propiólico,
el anhídrido cloromaléico,
el cloruro de ácido beta-fenilsulfonilpropiónico y
el cloruro de ácido tetra-fluorociclobutancarboxílico.
20. Se emplean con ventaja heterociclos que contienen grupos lábiles (por ejemplo, grupos sulfónilicos) y/o átomos de halógeno que están ligados, por ejemplo, a un heterociclo provisto de 2 a 3 átomos de nitrógeno como heteroátomos
25. en un anillo pentagonal o hexagonal, o haluros de ácidos



sulfónicos o carboxílicos halogenados alifáticos. A continuación se expone una lista incompleta de tales agentes de acilación:

5. cloruro de ácido halogenbenzotiazol- u -oxazol-carboxílico o -sulfónico,
cloruro de ácido 4,5-dicloro-1-fenilpiridazon-carboxílico o -sulfónico,
cloruro de ácido 4,5-dicloro-1-fenilpiridazon-propiónico,
10. cloruro de ácido 1,4-dicloroftalacin-carboxílico o -sulfónico,
cloruro de ácido 2,3-dicloroquinoxalin-carboxílico o -sulfónico,
cloruro de ácido 2,4-dicloroquinazolin-carboxílico o -sulfónico
15. 2,4,6-tricloro- o 2,4,6-tribromo-pirimidina y sus derivados que, por ejemplo, llevan en la posición 5 un grupo de cianógeno, nitro, metilo, etilo, carbamida, sulfamida, carbometoxilo, carboalcoxilo, acilo (por ejemplo, benzoílo, acetilo o propionilo) o alquenilo (por ejemplo, alilo o clorovinilo) o un grupo de alquilo substituído (por ejemplo, carboximetilo, clorometilo o bromometilo),
2,4,5,6-tetracloro- o 2,4,5,6-tetrabromopirimidina,
2,6-dicloro- o 2,6-dibromo-4-carboetoxipirimidina,
25. 2,4,5-tricloropirimidina,



- cloruro de ácido 2,4-dicloropirimidin-6-carboxílico,
cloruro de ácido 2,4-dicloropirimidin-5-carboxílico,
2,6-dicloropirimidina o amidas de ácido 2,6-dibromopirimidin-4- o -5-carboxílico o -4- o -5-sulfónico,
5. 2,4-dicloro-5-clorometil-6-metil-pirimidina,
2,4-dibromo-5-bromometil-6-metilpirimidina,
2,4-dicloro-5-clorometil-pirimidina,
2,4-dibromo-5-bromometil-pirimidina,
10. 2,5,6-tricloro-4-metilpirimidina, o
2,6-dicloro-4-triclorometilpirimidina,
4,5-dimetansulfonil-2-cloro (o metansulfonil)-pirimidina,
2,4-dicloro-5-metansulfonil-6-metilpirimidina,
15. 2,4,6-tricloro-1,3,5-triacina o 2,4,6-tribromo-1,3,5-triacina,
cloruro de ácido 3,6-dicloropiridacin-5-carboxílico,
tetracloropiridacina
20. y asimismo las 4,6-dicloro-1,3,5-triacinas que están substituídas en la posición 2 por un radical arilíco o alquílico (por ejemplo, un radical fenílico, metílico o etílico) o por el radical de un compuesto alifático o aromático, mercáptico, ligado por el átomo de azufre, o hidroxílico, ligado por el átomo de oxígeno; o en particular por un grupo
- 25.



-NH₂ o por el radical de un compuesto amínico alifático, heterocíclico o aromático ligado por el átomo de nitrógeno.

A título de tales compuestos, cuyos radicales pueden ligarse en posición 2 al núcleo triacínico por reacción con tri-

5. halogentriacinas, cabe mencionar, por ejemplo, los siguientes:

- compuestos mercápticos o hidroxílicos alifáticos o aromáticos, como

tioalcoholes,

ácido tioglicólico,

10. tiourea,

tiofenoles,

alcohol metílico, etílico e isopropílico,

ácido glicólico,

fenol,

15. cloro- o nitro-fenoles,

ácidos fenol-carboxílicos y -sulfónicos,

naftoles,

ácidos naftolsulfónicos,

etcétera,

20. - pero en particular el amoníaco y los compuestos que contienen grupos amínicos acilables, como

hidroxilamina,

hidracina,

fenilhidracina,

25. ácidos fenilhidracinsulfónicos,



- ácidos carbamídicos y sus derivados,
semi- y tiosemi-carbácidas y carbazonas,
metilamina,
etilamina,
5. isopropilamina,
metoxietilamina,
metoxipropilamina,
dimetilamina,
dietilamina,
10. metilfenilamina,
etilfenilamina,
cloroetilamina,
etanolaminas,
propanolaminas,
15. bencilamina,
ciclohexilamina,
morfolina,
piperidina,
piperacina,
20. éster de ácido aminocarbónico,
éster etílico de ácido aminoacético,
ácido aminoetansulfónico,
ácido N-metilaminoetansulfónico;
- y sobre todo las aminas aromáticas, como
25. anilina,



- N-metilanilina,
toluidinas,
cloroanilinas,
xilidinas,
5. para- o meta-aminoacetanilida,
nitranilinas,
aminofenoles,
nitrotoluidinas,
fenilendiaminas,
10. toluilendiaminas,
anisidina,
fenetidina,
difenilamina,
naftilamina,
15. aminonaftenos,
diaminonaftalinas;
y en particular las anilinas que contienen grupos ácidos,
como
ácido sulfanílico,
20. ácido metanílico,
ácido ortanílico,
ácido anilindisulfónico,
ácido anilin-omega-metansulfónico,
ácido aminodibenzoico,
25. ácidos naftilamin-mono-, -di- y -tri-sulfónicos,
etcétera.



La introducción de los radicales triacínicos substituídos en la posición 2 por el radical de un compuesto hidroxílico, mercáptico o amínico o por amoníaco puede efectuarse también convenientemente haciendo reaccionar

5. primeramente el compuesto complejo de cromo 1:2, ya preparado, con una 2,4,6-trihalogen-1,3,5-triacina (en particular, cloruro de triclanógeno) y reemplazando a continuación, en el radical o los radicales de dihalogentriacina obtenidos, un átomo de halógeno por reacción con uno o varios de los
10. compuestos citados antes.

- Por otra parte, en los colorantes, preparados como se ha indicado antes, que presentan un radical beta-cloropropionílico, alfa,beta-dicloropropionílico o dibromopropionílico, éste puede ser transformado ulteriormente
15. según el invento, por desdoblamiento de haluro de hidrógeno mediante agentes de reacción alcalina, en un radical acílico insaturado (por ejemplo, en un radical acrílico, cloroacrílico o bromoacrílico).

- 2) Una variante del procedimiento aquí expuesto
20. para preparar los colorantes azoicos fibrorreactivos cromados de este invento consiste en acilar el complejo crómico 1:1 del colorante monoazoico con uno de los agentes de acilación mencionados antes y a continuación hacerlo reaccionar con el colorante disazoico. Según otra variante, puede
25. primeramente condensarse la molécula de colorante disazoico con uno de los agentes de acilación citados antes y luego trans-



formársela con el complejo crómico 1:1 del colorante monoazoico en el compuesto de cromo 1:2 del invento.

Los nuevos complejos mixtos reactivos cromados que se obtienen por el procedimiento antes expuesto

5. y sus variantes sirven para teñir y estampar los más diversos materiales, como seda, lana y fibras de superpoliamida, pero en particular materiales polihidroxilados de estructura fibrosa, y más precisamente tanto los de fibras sintéticas (por ejemplo, de celulosa regenerada o de fibras de viscosa) como los materiales naturales (por ejemplo, lino
10. o, sobre todo, algodón). Muchos de estos colorantes tienen ya en baño débilmente ácido hasta ácido gran afinidad para dichos materiales nitrogenados y por lo tanto buen poder de fijación. Las tinturas que con ellos se obtienen, y en
15. particular las tinturas sobre lana, son homogéneas y se distinguen por buena solidez a la luz, al lavado, al batanado, al decapizado, a la carbonación y al frote.

- En calidad de colorantes para la celulosa
- están particularmente indicados los que contienen por molécula de colorante de dos a cuatro grupos sulfónicos.
20. Estos colorantes se prestan para teñir la celulosa por tinción directa en líquido abundante o por fulardeo según el procedimiento tintóreo llamado "Pad", en el cual se impregna el género con soluciones de colorante acuosas,
25. y eventualmente también salinas, y se fijan los colorantes



por un tratamiento con álcali, de preferencia en caliente, al género que se ha de teñir. Este procedimiento da tinturas que se distinguen en general por buena solidez a la luz y sobre todo por extraordinarias propiedades de solidez frente a la humedad.

5.

Por el procedimiento de estampación se obtienen sobre las fibras de celulosa estampados igualmente valiosos y sólidos cuando los colorantes se fijan por tratamiento térmico, en presencia, por ejemplo, de bicarbonato sódico, carbonato potásico o lejía, al género estampado.

10.

A diferencia de los procedimientos de preparación conocidos, el procedimiento aquí expuesto se distingue además por obtenerse colorantes que presentan químicamente notable uniformidad y que dan valiosos matices neutros de gris a negro.

15.

Después de la tinción o de la estampación se recomienda eliminar de la manera más completa posible el colorante no fijado. Con este fin, las tinturas y los estampados se enjuagan a fondo con agua caliente y agua fría y se someten a un proceso de enjabonamiento en presencia de dispersantes y/o humectantes no ionógenos o bien se neutralizan mediante la adición de amoníaco.

20.

En los ejemplos que siguen, las partes significan, en tanto no se indique otra cosa, partes en peso, y los porcentajes, porcentajes en peso; las temperaturas están expresadas en grados centígrados.

25.



EJEMPLO 1

- Se agitan con 500 volúmenes de agua y 10 volúmenes de una solución al 30% de hidróxido sódico 47,35 partes
5. del colorante monoazoico preparado de la manera ordinaria por copulación alcalina de ácido 1-amino-8-oxinaftalina-3,6-disulfónico con 1-hidroxi-2-amino-4-clorobenceno diazoado. La solución resultante se trata con 25 volúmenes de una solución 4-normal de nitrito sódico y luego se instila, en el
10. curso de una hora, en una mezcla de 70 volúmenes de ácido clorhídrico al 36%, 100 volúmenes de agua y 200 partes de hielo molido. Se prosigue agitando a 0-5º, durante 2 horas, la suspensión obtenida, se la exonera, por adición de ácido sulfamínico, de un ligero exceso que a veces existe de ácido
15. nitroso y a continuación se la deslíe, agitando, en la solución de 15 partes de 2-oxinaftalina y 70 partes de carbonato sódico anhidro en 300 volúmenes de agua, 200 partes de hielo y 10 volúmenes de una solución de hidróxido sódico al 30 %.

- Terminada la copulación, se aísla por filtración
20. el colorante disazoico completamente precipitado, se le lava con solución diluída de cloruro sódico y se le exprime. La cantidad de pasta correspondiente a 62,85 partes del colorante disazoico anterior y 52,35 partes del complejo crómico 1:1 del colorante monoazoico obtenible según procedimiento
25. conocido a partir de 1-hidroxi-2-amino-4-clorobenceno, dia-



- zoado, y ácido 1-amino-8-oxinaftalin-3,6-disulfónico se agitan con 750 volúmenes de agua a 60°. Por instilación de una solución diluída de hidróxido sódico, se ajusta de modo permanente un pH de 9 y a continuación se calienta la mezcla a temperatura de 90 a 95° C y agitando. Tan pronto como en la solución líquida resultante no se percibe ya ninguno de los dos componentes de partida, se enfría hasta temperatura de 0 a 3° y se ajusta a reacción neutra por adición de ácido clorhídrico diluído. A continuación, agitando energicamente y refrigerando en baño de hielo, se instila una solución de 27,6 partes de cloruro de ácido alfa,beta-dibromopropiónico en 100 volúmenes de acetona mientras, mediante adición simultánea de solución diluída de hidróxido sódico, se mantiene la reacción de la mezcla a pH de 6 a 7.
15. En cuanto ya no se perciben en la solución reaccional límpida, de color negro profundo, grupos amínicos diazoables, se precipita el colorante por introducción de cloruro potásico, se le aísla por filtración y, después de lavarlo con solución concentrada de cloruro potásico, se le seca en vacío a 60° C.

El nuevo colorante, obtenido en forma de un polvo obscuro de fácil disolución en agua, tiñe la lana, en presencia de productos de adición de óxido de etileno a alcoholes o aminas superiores, con tonalidades plenas de violado gris a negro.



EJEMPLO 2

Una solución, obtenida según las indicaciones del Ejemplo 1, del complejo mixto uniforme acilado con cloruro de alfa,beta-dibromopropionilo se trata, manteniendo una temperatura de 15°, con 10 volúmenes de una solución al 30% de hidróxido sódico y luego se agita durante 15 minutos a pH 12. Seguidamente se neutraliza la solución, de color negro profundo, con ácido clorhídrico diluido, se precipita el colorante por introducción de cloruro potásico, se le aísla por filtración y se le seca en vacío a 60°.

El colorante así obtenido, fácil de disolver en agua, se comporta en el aspecto tintóreo igual que el colorante que se ha descrito en el Ejemplo 1.

EJEMPLO 3

Se agitan con 500 volúmenes de agua y 10 volúmenes de una solución al 30 % de hidróxido sódico 48,4 partes del colorante monoazoico obtenido de la manera ordinaria por copulación alcalina de ácido 1-amino-8-hidroxinaftalín-3,6-disulfónico con 1-hidroxi-2-amino-4-nitrobenceno diazoado. La solución resultante se trata con 25 volúmenes de una solución 4-normal de nitrito sódico y luego se instala, en el curso de una hora, en una mezcla de 70 volúme-



nes de ácido clorhídrico al 36 %, 100 volúmenes de agua y 200 partes de hielo molido. La suspensión obtenida se sigue agitando durante 2 horas a temperatura de 0 a 5º, se exonera por adición de ácido sulfamínico de un ligero exceso de

5. ácido nitroso y seguidamente se deslié, agitando, en la solución de 15 partes de 2-oxinaftalina y 70 partes de carbonato sódico anhidro en 300 volúmenes de agua, 200 partes de hielo y 10 volúmenes de solución al 30 % de hidróxido sódico. Terminada la copulación, se separa por filtración el colorante
10. disazoico completamente precipitado, se le lava con solución diluída de cloruro sódico y se le exprime.

- La cantidad de pasta correspondiente a 63, 9 partes del colorante disazoico anterior y 52,35 partes del complejo crómico 1:1, preparado según procedimiento conocido,
15. del colorante monoazoico a base de 1-hidroxi-2-amino-4-clorobenceno, diazocado, y ácido 1-amino-8-oxinaftalin-3,6-disulfónico se agitan con 750 volúmenes de agua a 60º. Instilando una solución diluída de hidróxido sódico, se ajusta de modo permanente un pH de 9 y a continuación se calienta
 20. la mezcla a temperatura de 90 a 95º y agitando. Tan pronto como ya no se perciben en la solución límpida resultante los componentes de partida, se enfría hasta temperatura de 0 a 3º y se ajusta a reacción neutra por adición de ácido clorhídrico diluído. Luego se combina con una solución
 25. de 19 partes de cloruro de triclanógeno en 100 volúmenes de



acetona y se prosigue la agitación de la mezcla durante algunas horas, a temperatura de 0 a 5°, mientras se mantiene constantemente el pH por debajo de 7 mediante la instilación de una solución diluída de hidróxido sódico. En cuanto ya

5. no se perciben en la solución límpida grupos amínicos diazoables, se la mezcla con la solución neutra de 19 partes de ácido 1-aminobencen-3-sulfónico en 500 partes de agua y se calienta el conjunto a temperatura de 35 a 40°. Se prosigue la agitación a esta temperatura durante algunas

10. horas y al mismo tiempo, por instilación de más solución diluída de hidróxido sódico, se mantiene el pH entre 6,0 y 7.

Cuando ya no se consume más solución de hidróxido sódico, se procede por introducción de cloruro potásico, a la precipitación del colorante. Después de filtrar,

15. lavar con solución concentrada de cloruro potásico y secar a 50°, se obtiene el nuevo colorante en forma de un polvo obscuro, que se disuelve fácilmente en agua dando coloración negroazulada. Por el procedimiento tintóreo que se ha

20. indicado, los materiales celulósicos se tñen con este colorante en tonos muy sólidos de un negro profundo.

EJEMPLO 4

25. Se diazoan como en el ejemplo anterior 48, 4



- partes del colorante monoazoico obtenido de la manera ordinaria por copulación alcalina de ácido 1-amino-8-hidroxi-naftalin-3,6-disulfónico con 1-hidroxi-2-amino-4-nitro-benceno diazoado. Agitando, se instila la suspensión del
5. compuesto diazoico en una solución, enfriada a 5°, de 19 partes de 1-(4'-aminofenil)-3-metil-5-pirazolona y 80 partes de carbonato sódico anhidro en 300 volúmenes de agua y 5 volúmenes de una solución al 30 % de hidróxido sódico. Terminada la copulación, se aísla por filtración el colorante disazoico completamente precipitado, se le lava con
10. solución diluída de cloruro sódico y se le exprime.
- A la temperatura ambiente, se disuelven con 1000 volúmenes de agua 52,35 partes del complejo crómico 1:1, preparado según procedimiento conocido, del colorante
15. monoazoico a base de 1-hidroxi-2-amino-clorobenceno, diazoado, y ácido 1-amino-8-oxinaftalin-3,6-disulfónico. Luego se enfría hasta temperatura de 0 a 5° y se añade una solución de 19 partes de cloruro de triclorógeno en 100 volúmenes de acetona. En el curso de algunas horas, agitando y a temperatura
20. de 0 a 5°, se trata la solución a gotas con la solución diluída de hidróxido sódico necesaria para mantener constantemente el pH por debajo de 7. En cuanto ya no pueden percibirse grupos amínicos diazoables, se mezcla con la solución neutra de 19 partes de ácido 1-aminobencen-3-sulfónico en 500
25. partes de agua y se calienta la mezcla a temperatura de 35 a



40°. Se prosigue la agitación a esta temperatura durante algunas horas al mismo tiempo que, por instilación de una solución diluída de hidróxido sódico, se mantiene el pH entre 6,0 y 7, hasta que ya no se absorbe más hidróxido sódico.

5. En la solución así obtenida del complejo crónico 1:1 se introduce agitando la pasta del colorante disazoico mencionado antes. A continuación se agita la mezcla a temperatura de 35 a 40° hasta que ya no se percibe ninguno de los dos componentes de partida. Al mismo tiempo,
10. mediante instilación de solución diluída de hidróxido sódico, se mantiene a 7, el pH de la solución resultante.

- A continuación se enfría hasta temperatura de 0 a 5° la solución, de color verde profundo, del colorante complejo mixto, uniforme, y se la acila con cloruro de al-
15. fa, beta-dibromopropionilo de la misma manera que se ha descrito en el Ejemplo 2. En cuanto ya no se perciben en la solución reaccional resultante, de color negro verdoso, grupos amínicos diazoables, se precipita el colorante por introducción de cloruro potásico, se le aísla por filtración y,
20. después de lavarlo con solución concentrada de cloruro potásico, se le seca en vacío a 50°.

- El nuevo colorante, obtenido en forma de polvo obscuro, es de muy fácil solubilidad en agua y da sobre el algodón y la lana, por los procedimientos tintóreos que se
25. han indicado, tinturas de color gris oliváceo, con muy buenas propiedades de solidez.



En la tabla que sigue aparecen más ejemplos de complejos mixtos semejantes, obtenibles, según las indicaciones anteriores, a partir del complejo crómico 1:1 del colorante reseñado en la columna I y el respectivo colorante de la columna II, por acilación con el compuesto indicado en la columna III; la columna IV muestra en cada caso el matiz obtenible con el complejo mixto al teñir lana o algodón.



	I	II	III	IV Matiz
5.			cloruro de cloroacetilo	verde oscuro azulado
10.	"	"	cloruro de tricianógeno	"
15.			cloruro de beta-cloro-propionilo	gris
20.	"		cloruro de alfa, beta-dibromopropionilo	gris verdoso
25.			cloruro de cloroacetilo	gris rojizo



	I	II	III	IV Matiz
5.			<p>cloruro de ácido dibromopropiónico</p>	<p>gris rojizo</p>
10.	"		<p>cloruro de ácido acrílico</p>	<p>gris tirando a violeta</p>
15.	"	"	<p>bromuro de ácido alfa-bromoacrílico</p>	<p>"</p>
20.			<p>cloruro de ácido dibromopropiónico</p>	<p>gris rojizo</p>

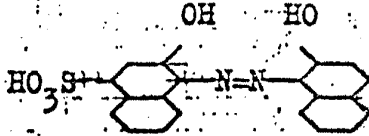
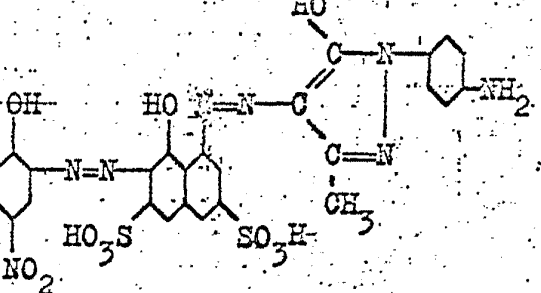
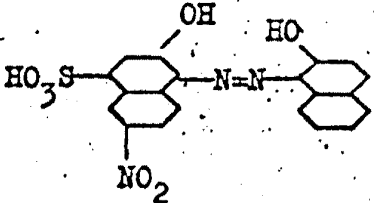
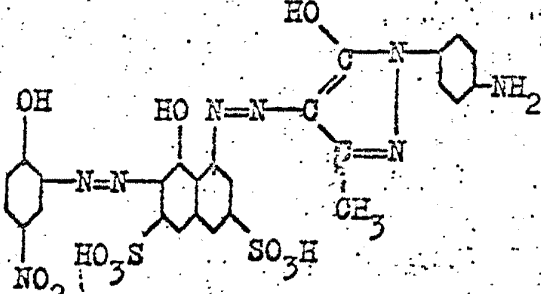
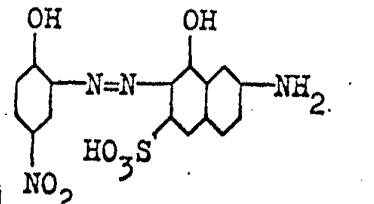
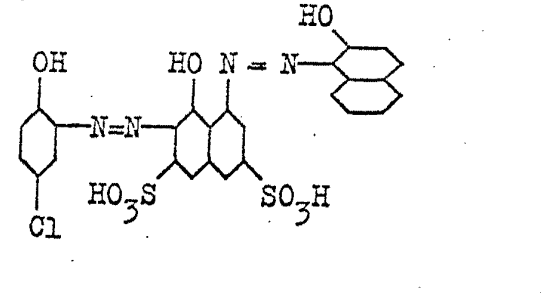
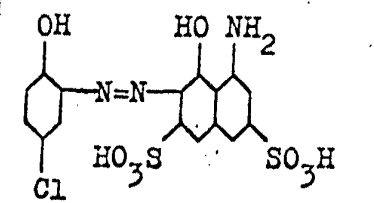
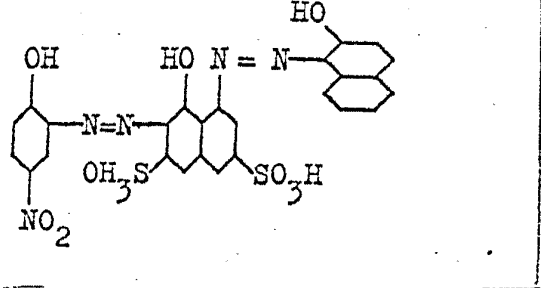




	I	II	III	IV Matiz
5.			cloruro de dibromopro- pionilo	gris azulado
10.	"	"	cloruro de ácido acrilico	"
15.			cloruro de ácido dibro- mo propio- nico	gris
20.			cloruro de ácido dibro- mopropiónico	violado grisaceo
25.				



I	II	III	IV Matiz
<p>5.</p>		<p>cloruro de beta-cloropropionilo</p>	<p>gris ver-doso</p>
<p>10.</p>		<p>cloruro de alfa, beta-dibromo propionilo</p>	<p>oli-váceo</p>
<p>20.</p>		<p>cloruro de ácido alfa-bromoacrílico</p>	<p>pardo</p>
<p>25.</p>		<p>cloruro de ácido acrílico</p>	<p>verde obscuro</p>



I	II	III	IV Matiz
<p>5.</p> 		<p>cloruro de cloroacetilo</p>	<p>verde obscuro azulado</p>
<p>10.</p> 		<p>cloruro de alfa, beta-dibromopionilo</p>	<p>olivaceo</p>
<p>15.</p> 		<p>cloruro de tricianceno</p>	<p>gris rojizo</p>
<p>20.</p> 		<p>cloruro de alfa, beta-dibromopropionilo</p>	<p>gris</p>
<p>25.</p> 		<p>cloruro de alfa, beta-dibromopropionilo</p>	<p>gris</p>



I	II	III	IV Matiz
<p>5.</p>		<p>cloruro de cloroacetilo</p>	<p>gris rojizo</p>
<p>10.</p>		<p>cloruro de ácido alfa beta-dibromopiónico</p>	<p>negro</p>
<p>15.</p>		<p>cloruro de ácido acrílico</p>	<p>negro.</p>
<p>20.</p>		<p>cloruro de cloroacétilo</p>	<p>negro</p>



I	II	III	IV Matiz
<p>5.</p>		<p>cloruro de ácido beta-cloropropiónico</p>	<p>negro</p>
<p>10.</p> <p>"</p>		<p>cloruro de ácido alfa, beta-dibromopropiónico</p>	<p>negro azulado</p>
<p>15.</p> <p>"</p>		<p>cloruro de ácido beta-bromoacrílico</p>	<p>negro</p>
<p>20.</p>		<p>6-metoxi-2,4-diclorotriacina</p>	<p>negro</p>
<p>25.</p> <p>"</p>		<p>cloruro de ácido alfa, beta-dibromopropiónico</p>	<p>negro</p>



	I	II	III	IV Matiz
5.			cloruro de ácido acrílico	negro
10.			cloruro de ácido acético	negro pardusco
15.		"	cloruro de ácido alfa beta-dibromo propiónico	negro
20.	"	"	6-metoxi-2,4-diclorotriacina	negro



RECETA TINTORERA (lana)

- En un baño tintóreo que contiene en 3000 partes de agua 10 partes de sulfato sódico cristalizado, 6 partes de ácido acético al 40 %, 0,5 partes del producto de adición, descrito más adelante (párrafo A), de oleilamina y óxido de etileno y 2 partes del colorante descrito en el Ejemplo 1, se introducen, a temperatura de 50 a 80°, 100 partes de hilo de punto de lana. En el curso de media hora se calienta el baño a temperatura de ebullición y luego se tiñe hirviendo durante una hora, A continuación se enjuaga la lana y se la seca. Se obtiene una tintura gris homogénea.

A. Preparación del producto de adición de óxido de etileno

- Se mezclan 100 partes de oleilamina técnica con 1 parte de sodio finamente dividido y se calienta la mezcla a 140° mientras se introduce óxido de etileno a temperatura de 135 a 140°. Tan pronto como el óxido de etileno es absorbido rápidamente, se baja la temperatura de reacción a 120-125° y se prosigue con la introducción del óxido de etileno hasta que se han absorbido 113 partes de éste. El producto de reacción así obtenible se disuelve en agua de manera prácticamente límpida.



= 37 =

Método tintóreo de fulardeo y fijación a la celulosa
con calor seco

- Se disuelven en 75 partes de agua 3 partes de colorante, 2 partes de carbonato sódico (o 3 partes de bicarbonato sódico) y 25 partes de urea. Con esta solución se impregna un tejido de algodón, que luego se exprime hasta el 75% de aumento de peso y se seca a 80°. A continuación se somete el tejido a calor seco de 140° durante unas 5 minutos, se le enjuaga y se le enjabona a temperatura de ebullición. Resulta una tintura sólida a la ebullición.

Receta para estampación

- Agitando, se deslíe en 100 partes de un espesamiento de alginato sódico al 5 % una solución de 10 partes de colorante y 30 partes de urea en 54 partes de agua. Después de añadir 6 partes de bicarbonato sódico, se estampa de la manera ordinaria con la pasta de estampar obtenida un tejido de algodón, que a continuación se seca y por último se trata durante 8 minutos a 100°C con vapor saturado. Después de enjuagar en agua fría y agua caliente, se obtiene un estampado de color negro profundo, fijado de manera sólida a la ebullición.

POOR
QUALITY



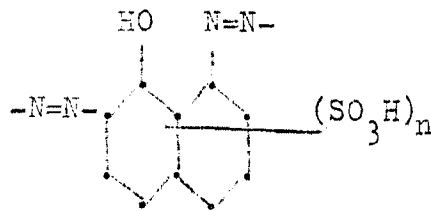
N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patentes suizas núms. 8224/67 del 9.6.67 y 7133/68 del 14.5.68

5.

1. Procedimiento para la preparación de colorantes azoicos cromados fibrorreactivos, caracterizado por condensarse compuestos complejos de cromo, que contienen un átomo de metal ligado en complejo a una molécula de colorante monoazoico y a una molécula de colorante disazoico que presenta la agrupación

10.



15.

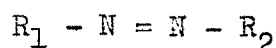
(donde $n = 1$ ó 2) y que además contienen un grupo amínico acilable, con un agente de acilación que, además del puesto acilante, contiene una agrupación fibrorreactiva.

20.

2. Procedimiento según la reivindicación 1,



caracterizado por emplearse compuestos complejos de cromo obtenibles a partir de un colorante monoazoico de la fórmula



5. donde

R_1 es un radical arílico que lleva, en posición vecina al puente azoico, un grupo apto para la formación de complejo y

R_2 es el radical de un componente de copulación

10. que copula en posición vecina a un grupo hidroxílico, cetónico o amínico.

3. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado en que dicho radical arílico R_1 es un radical oxibencénico u oxinaftalínico.

15. 4. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado en que R_2 constituye el radical de un ácido hidroxinaftalinsulfónico.

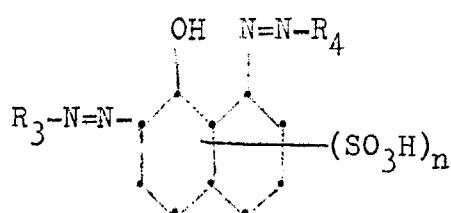
20. 5. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado en que R_2 es un radical de arilida de ácido acetoacético.

6. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado en que R_2 es un radical 5-pirazolónico que está ligado en posición 4 al puente azoico.



7. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplearse una molécula de colorante diazoico a la que corresponde la fórmula siguiente:

5.



donde

10.

\underline{n} es 1 ó 2,

R_3 es un radical bencénico que lleva, en posición orto respecto al puente azoico, un grupo hidroxílico o carboxílico y

R_4 es el radical de un componente de copulación

15.

que copula en posición vecina a un grupo hidroxílico, cetónico o amínico.

20.

8. Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado en que R_4 es un radical hidroxinaftalínico ligado, en posición vecina a su grupo hidroxílico, al puente azoico.

9. Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado en que R_4 es un radical 5-pirazolónico li-



gado en posición 4 al puente azoico.

10. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por emplearse, en concepto de compuesto fibrorreactivos, heterociclos que contienen halógeno.

11. Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado por emplearse, en concepto de heterociclos que contienen halógeno, los que contienen 2 a 3 átomos de nitrógeno como heteroátomos en un anillo pentagonal o hexagonal.

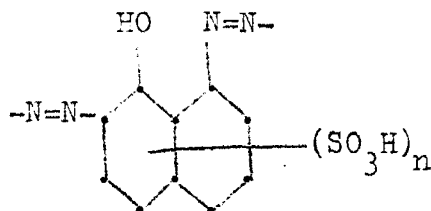
12. Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado por emplearse, en concepto de heterociclos halogenados, clorotricinas.

13. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por emplearse, en concepto de agentes de acilación fibrorreactivos, haluros de ácido sulfónico o carboxílico.

14. Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado por emplearse, en concepto de agentes de acilación fibrorreactivos, el cloruro de ácido 2,3-dibromopropiónico o el cloruro o bromuro de ácido alfa-bromoacrilico



15. Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado por convertirse compuestos complejos de cromo, que contienen un átomo de metal ligado en complejo a una molécula de colorante monoazoico y a una molécula de colorante disazoico que presenta la agrupación



10.

(donde $n = 1$ ó 2) y que además contienen a lo menos un grupo hidrosolubilizante ácido y una agrupación dibromopropionilamínica, con agentes extractores de haluro de hidrógeno, en los respectivos derivados de alfa-bromoacrilato.

15.

16. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado por emplearse compuestos complejos de metal que presentan únicamente un grupo amínico acilable.

17. Procedimiento según la reivindicación 1, que en una variante de realización se caracteriza por condensarse un complejo crómico 1 : 1 de colorante monoazoico con un agente de acilación que, además del puesto acilante, contiene una agrupación fibrorreactiva y hacerse reaccionar a

20.

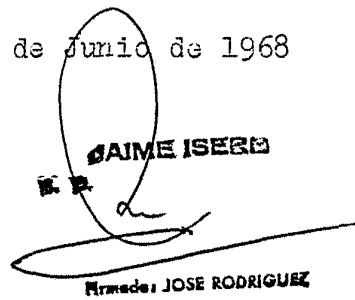


18. Procedimiento para la preparación de colorantes azoicos cromados fibrorreactivos.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 43 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 8 de Junio de 1968

p.a.


Firmado: JOSE RODRIGUEZ