

384610

P. 45.892.-
HOE 69/F 285

Clase: 609
Clase: 609
Clase: 609

Memoria descriptiva

384610



para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de FARBWERKE HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT VORMALS
MEISTER LUCIUS & BRÜNING

entidad / ~~de nacionalidad~~ alemana

con domicilio en Frankfurt/Main, República Federal Alemana

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COLORANTES AZOIC-
COS COMPLEJOS DE CROMO" (Clase Internacional 609b)

22.9.70

- 1 -

BAD ORIGINAL

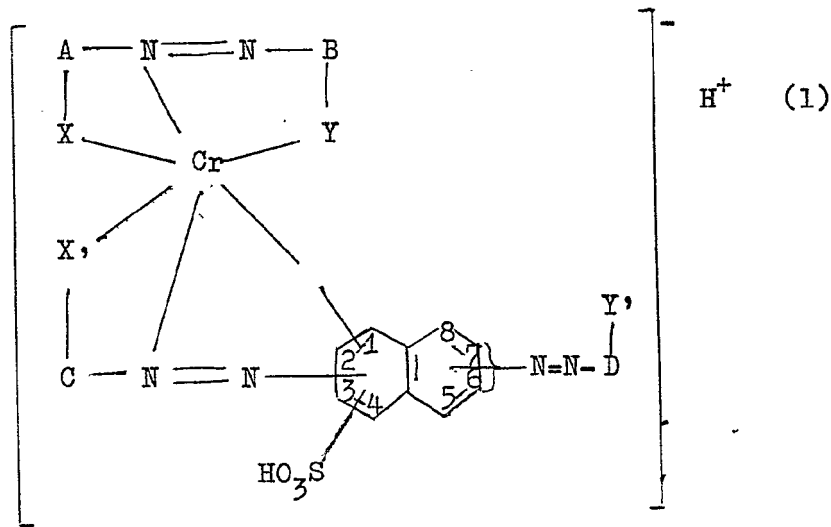


Se ha encontrado que se pueden preparar nuevos colorantes complejos de cromo 2:1 asimétricos que contienen uno o dos grupos de ácido sulfónico, químicamente uniformes, solubles en agua, de la fórmula general (1)

5

10

15



20

25

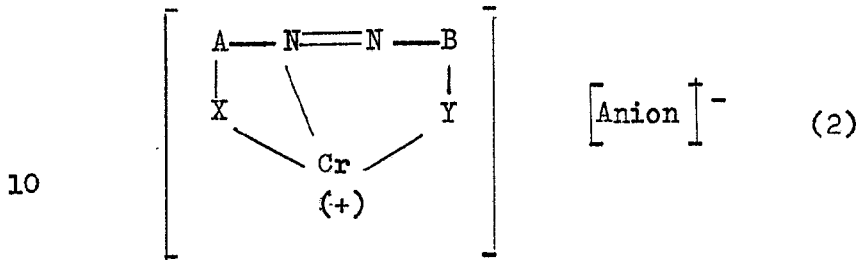
30

en la que A-X y C-X', como radicales de componentes diazoicos, significan radicales fenileno o naftileno, que pueden contener grupos de ácido sulfónico, de amida de ácido sulfónico o de N-monoalcoholamida o N-dialcoholamida de ácido sulfónico, átomos de halógeno, preferiblemente átomos de cloro, además grupos nitro; amida de ácido carboxilo, alcohol o alcoxi, por ejemplos grupos metilo, etilo, metoxi o etoxi, representando X y X'-O- ó -COO-, significando B-Y y D-Y' radicales de componentes de copulación de la serie de naftaleno, pirazolona y arilamidas de ácido aceto-acético, que se copulan en posición orto para formar un grupo hidroxilo o amino, representando Y -O- ó -NH- y representando Y' -OH, y en el cual el átomo de oxígeno unido al núcleo de naftaleno, participante en la formación de complejo con cromo



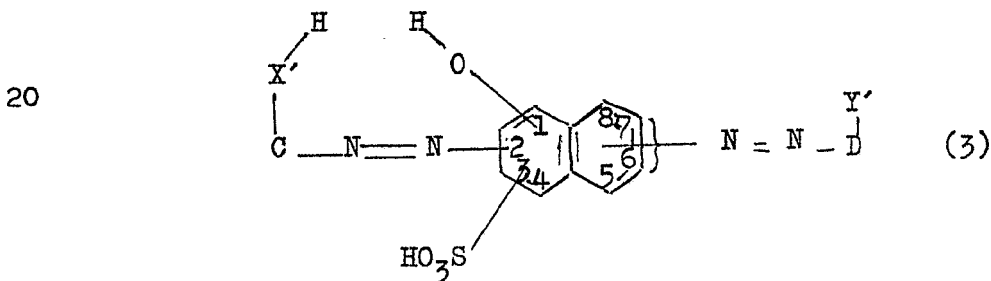
mo, se encuentra en posición 1 ó 2 del núcleo de naftaleno y el grupo azoico contiguo se encuentra correspondientemente en posición 2 ó 1:

5 a) haciendo reaccionar un colorante monoazoico complejo de cromo 1:1 de la fórmula general (2)



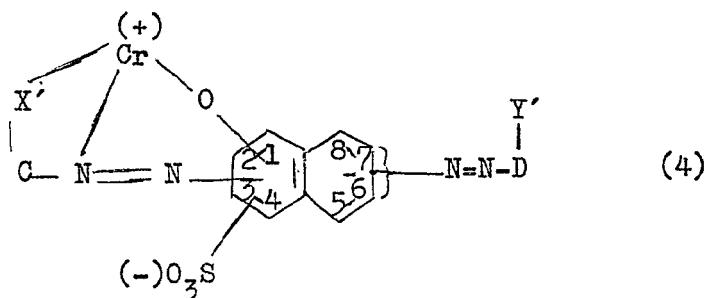
en que A, B, X e Y tienen los significados precedentemente indicados, con la cantidad equimolecular de un colorante disazoico, capaz de formar complejos con metales, de la fórmula general (3)

15

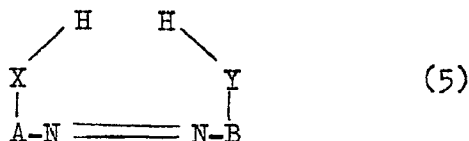


25 en que C, D, X' e Y' tienen los significados precedentemente citados y el grupo hidroxilo se encuentra en posición 1 ó 2 del núcleo de naftaleno y el grupo azoico contiguo se encuentra correspondientemente en posición 2 ó 1, o

30 b) haciendo reaccionar un colorante disazoico complejo de cromo 1:1 de la fórmula general (4)



10 en que C, D, X' e Y' tienen los significados precedente-
mente citados, y el átomo de oxígeno que participa en la
formación de complejos con cromo se encuentra en posición
1 ó 2 del núcleo de naftaleno y el grupo alcohólico conti-
guo se encuentra correspondientemente en posición 2 ó 1,
con la cantidad equimolecular de un colorante monoazoico,
capaz de formar complejos, de la fórmula general (5)



20 en que A, B, X é Y tienen los significados precedentemente
citados, en cada caso en presencia de agentes fijadores
de ácido en medio acuoso u orgánico acuoso en el margen de
pH entre aproximadamente 4,5 y aproximadamente 9,0, y en-
tre aproximadamente 50° y aproximadamente 100°C.

25 Como agente fijador de ácido se emplean por ejem-
plo hidróxidos, carbonatos o bicarbonatos de metal alcali-
no, preferiblemente los correspondientes compuestos de so-
dio, o sales de metal alcalino de ácidos orgánicos, tales
como por ejemplo acetatos alcalinos preferiblemente aceta-
to de sodio.

30 Los radicales fenileno o naftileno, que repre-
sentan a A y C en las fórmulas generales (1), (2), (3),

384610



(4) y (5) precedentemente citadas, pueden contener como
sustituyentes grupos de ácido sulfónico, de amida de ácido
sulfónico o de N-monoalcoholamida o N-dialcoholamida de áci
do sulfónico, átomos de halógeno, preferiblemente átomos
de cloro, además el grupo nitro, grupos alcoholo tales como
por ejemplo los grupos metilo o etilo, grupos alcoxi,
tales como por ejemplo el grupo metoxi o etoxi, o grupos
de amida de ácido carboxílico.

Como radicales de los componentes de copulación
B-Y y D-Y' entran en consideración radicales de derivados
hidroxílicos y amínicos de la serie de naftaleno y de pi-
razolona, así como N-acetoacetilarilamidas, los cuales se
copulan en posición orto para formar el grupo OH o NH₂ con
los componentes diazoicos, cuyos radicales están designa-
dos con A en las fórmulas generales (1), (2) y (5), o con
los derivados de naftaleno, cuyo grupo amino diazotable se
encuentra en posición 6 o en posición 7.

En calidad de aniones en la fórmula general (2)
precedentemente citada entran en consideración aniones no
formadores de complejos, tales como por ejemplo iones ni-
trato, sulfato, halogenuro, formiato y acetato, pero espe-
cialmente iones cloruro y los iones sulfonato ($-SO_3^-$) que
dentro de la fórmula general (2) están unidos con los ra-
dicales A o B y dentro de la fórmula general (4) están uni-
dos con el anillo de naftaleno, de modo que el colorante
azoico complejo de cromo 1:1 está presente en forma de sal
compleja interna.

La reacción de los colorantes azoicos complejos
de cromo 1:1 de las fórmulas generales (2) o (4) con colo-
rantes azoicos formadores de complejos de las fórmulas ge-



nerales (3) o (5) tiene lugar en agua o en mezclas de agua con disolventes orgánicos miscibles con agua, tales como por ejemplo acetona, etanol o etilenglicol.

5 Los colorantes azoicos complejos de cromo 2:1 que se pueden obtener de acuerdo con el procedimiento son aislados por precipitación salina con cloruros alcalinos.

10 Los colorantes azoicos complejos de cromo 1:1 empleados de acuerdo con el procedimiento como compuestos de partida, de las fórmulas generales (2) y (4) citadas, se obtienen por calentamiento de colorantes azoicos de las fórmulas generales (3) y (5) a 100 hasta 130°C en medio orgánico acuoso o en medio orgánico, por ejemplo n-butanol o etilenglicol, con cantidades equivalentes de un agente que
15 cede cromo, tal como cloruro de cromo trivalente, acetato formiato de cromo trivalente. Compuestos de cromo trivalente apropiados para la preparación de los citados colorantes complejos de cromo 1:1, se obtienen también por reducción de cromato alcalino en n-butanol o etilenglicol, o mezclas
20 de los dos, en presencia de ácido clorhídrico concentrado, cuya cantidad es dosificada de tal modo que la proporción molar de cromato alcalino a ácido clorhídrico (HCl) es de 1:4.

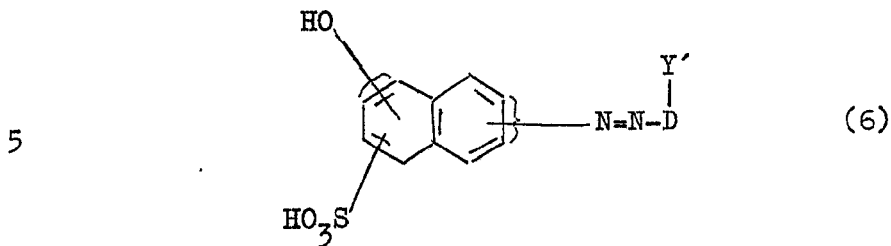
25 Los colorantes diazoicos formadores de complejos de la fórmula general (3) se obtienen según dos modos de procedimiento diferentes;

30 a) diazotando primero ácido 2-amino-8-naftol-6-sulfónico o ácido 2-amino-5-naftol-7-sulfónico o ácido 6-amino-2-naftol-4-sulfónico y copulando con componentes de copulación, cuyos radicales están designados en los que antecede con D-Y', y combinando luego los colorantes mono

384610

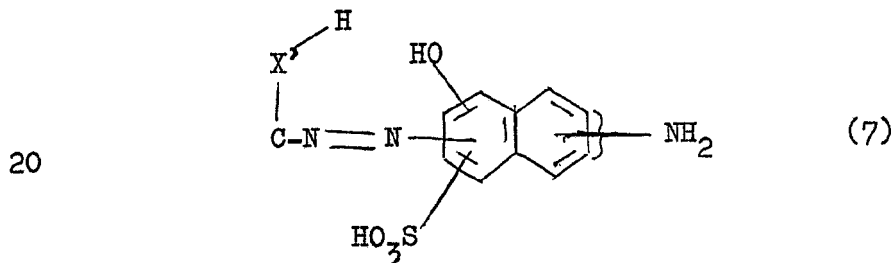


zoicos obtenidos de la fórmula general (6)



en que D e Y' tienen los significados precedentemente citados, con derivados diazotados de 2-aminofenol o 2-aminonaf-
10 tol; o

b) copulando derivados diazotados de 2-aminofenol o de 2-aminonaftol, cuyos radicales han sido designados precedentemente con C, primero con ácido 2-amino-8-naftol-6-sulfónico, ácido 2-amino-5-naftol-7-sulfónico o ácido
15 do 6-amino-2-naftol-4-sulfónico, y diazotando el colorante monoazoico obtenido de la fórmula general (7)



en que C y X' tienen los significados precedentemente citados, y el grupo hidroxilo se encuentra en posición 1 ó 2
25 del núcleo de naftaleno y el grupo azoico contiguo se encuentra correspondientemente en posición 2 ó 1, y combinando con componentes de copulación cuyos radicales están designados en la fórmula general (3) con D-Y'.

Los colorantes complejos de cromo 2:1 que se pueden obtener según el procedimiento son apropiados para te-
30

22.9.70

384610



ñir y estampar tejidos a base de fibras nitrogenadas tanto de procedencia natural como también de procedencia sintética, tales como por ejemplo fibras de seda, de lana, de poliamida o de poliuretano. La aplicación de los nuevos colorantes complejos metálicos se lleva a cabo según los procedimientos de tinción y de estampación generalmente usuales en la técnica. Para teñir material fibroso nitrogenado, los nuevos colorantes azoicos complejos metálicos, juntamente con un agente dispersante aniómicamente activo o no iónico, pudiendo ascender la proporción ponderal de colorante a agente de dispersión desde 1:0,1 hasta 1:1, son llevados a un baño neutro o débilmente ácido de calor de pH constante o prácticamente constante, y allí, preferiblemente a 70 hasta 120°C, se tiñe en presencia de compuestos, que son habituales para la tinción de materiales textiles nitrogenados, tales como por ejemplo sulfato de sodio, acetato de amonio, sales de amonio cuaternario. En este caso, el valor del pH del baño de tinción puede ser modificado también durante el proceso de tinción por adición de ácidos o de sales ácidas o de álcalis o de sales alcalinas, por ejemplo comenzando el proceso de tinción a pH = 7,5 y reduciéndolo a 4,0 durante el proceso de tinción. Los colorantes azoicos metalizados preparados de acuerdo con el procedimiento poseen tonos de color gris, azul marino, azul-gris, pardo oscuro y pardo-gris. Muestran una excelente afinidad para tejidos textiles a base de materiales fibrosos nitrogenados naturales o sintéticos, especialmente a base de fibras de poliamida. Las tinciones sobre estas fibras con los colorantes preparados de acuerdo con el invento se caracterizan por muy buenas propiedades de

solidez frente a la luz y de solidez en húmedo.

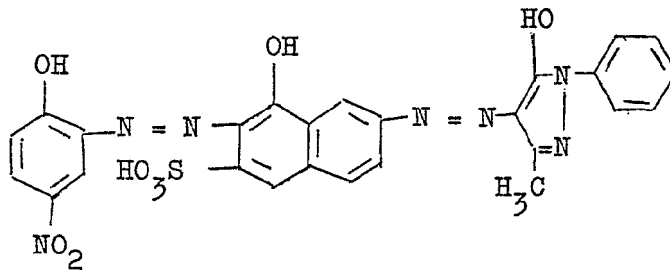


Ejemplo 1.

a) 30,8 partes en peso de 4-nitro-2-aminofenol
son agitados en 200 partes en volumen de agua y 200 partes
5 en peso de hielo con 50 partes en peso de ácido clorhídri-
co al 37%, y son diazotadas por adición gota a gota de 40
partes en volumen de solución 5 N de nitrito de sodio. Des-
pués de ajustar el valor del pH de la suspensión diazoica
a 6,5, se añade una solución acuosa neutra de 47,8 partes
10 en peso de ácido 2-amino-8-naftol-6-sulfónico en 300 par-
tes en volumen de agua. El valor del pH es ajustado poste-
riormente a 8,0 hasta 8,5. Por adición de 10 partes en pe-
so de piridina se acelera la reacción de copulación. El co-
lorante monoazoico es sometido a precipitación salina, es
15 separado por filtración, es lavado y a continuación es di-
suelto de nuevo en 500 partes en volumen de agua a pH 9,0.
Después de la adición de 40 partes en volumen de solución
5 N de nitrito de sodio, se vierte lentamente la solución
en una mezcla intensamente agitada de 60 partes en peso de
20 ácido clorhídrico al 37%, de 300 partes en peso de hielo y
de 300 partes en volumen de agua. Esta suspensión diazoica
se añade, después de seguir agitando durante 3 horas más,
a una solución de 34,8 partes en peso de 1-fenil-3-metil-
5-pirazolona y 12,0 partes en peso de sosa cáustica en 400
25 partes en volumen de agua. El valor del pH en la copulación
es de 9,5 hasta 10,0. Después de aproximadamente 12 horas,
el colorante disazoico es precipitado por adición de cloru-
ro de sodio, es filtrado con succión y es lavado con solu-
ción salina. El colorante obtenido corresponde a la fórmu-
30 la

22.9.70

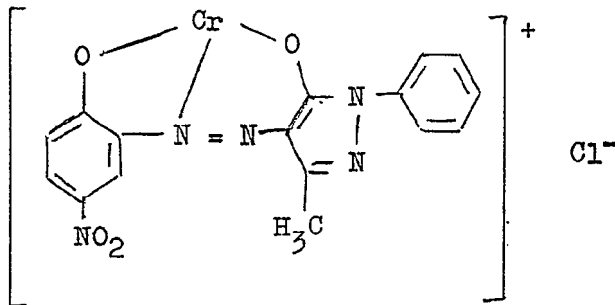
384610



5

b) 58,9 partes en peso del colorante disazoico obtenido según a) y 42,4 partes en peso del complejo de cromo 1:1 con la constitución

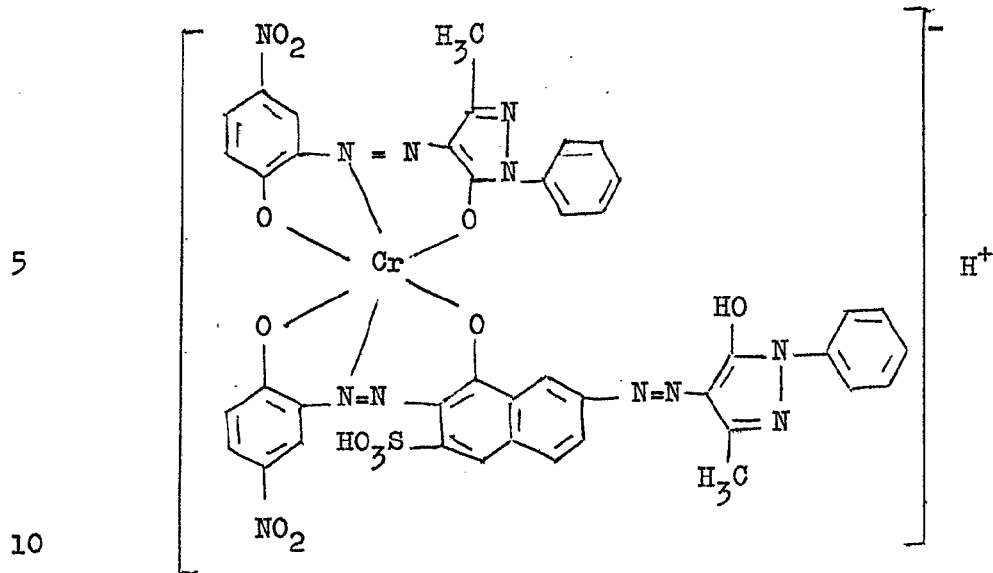
10



15

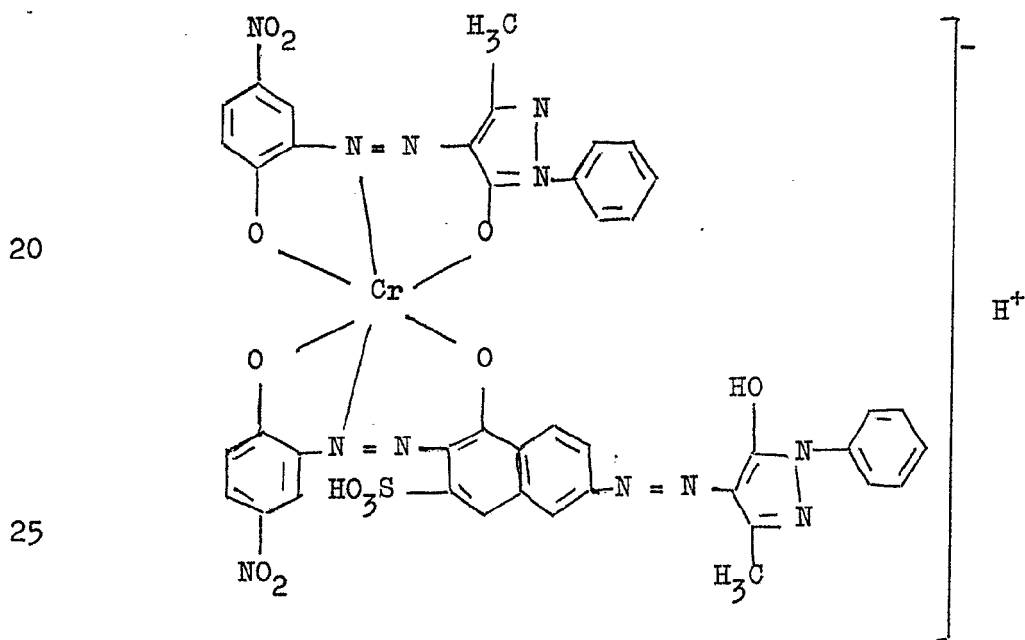
son calentadas juntamente con 45 partes en peso de acetato de sodio cristalizado durante 6 hasta 7 horas en una mezcla de 750 partes en volumen de agua y de 300 partes en volumen de dimetilformamida, bajo agitación a 85-90°C, hasta la terminación de la formación del complejo de cromo 2:1. El colorante complejo de cromo 2:1 es sometido a precipitación salina con 75 partes en peso de cloruro de sodio. Se obtiene un polvo negro de colorante, con el cual se obtienen, a partir de un baño de ácido acético, sobre material de poliamida, tinciones de color pardo oscuro con muy buenas propiedades de sólidos frente a la luz y en húmedo. El colorante obtenido corresponde a la fórmula

30



Ejemplo 2. Si en el Ejemplo 1, en lugar de ácido 2-amino-8-naftol-6-sulfónico se utiliza el ácido 2-amino-5-naftol-7-sulfónico, se obtiene un colorante final de la fórmula

15



el cual, sobre materiales fibrosos de poliamida, proporciona, a partir de un baño de ácido acético, tinciones pardas con muy buenas solidez frente a la luz y en húmedo

30

22.9.70

384610



Ejemplo 3.

5 a) 47,8 partes en peso de ácido 6-amino-2-naftol-4-sulfónico son disueltos en 300 partes en volumen de agua hasta quedar neutras a pH 7,5, son mezcladas con 40 partes en volumen de solución 5 N de nitrito de sodio, y son añadidas lentamente gota a gota a una mezcla de 150 partes en peso de hielo y 50 partes en peso de ácido clorhídrico al 37%. Después de aproximadamente 30 minutos se descompone el ácido nitroso en exceso con ácido amidosulfónico. A continuación se vierte la suspensión diazoica de color pardo amarillento en una solución intensamente agitada de 28,8 partes en peso de beta-naftol y de 16 partes en peso de sosa cáustica en 150 partes en peso de hielo y 150 partes en volumen de agua.

15 Se sigue agitando durante aproximadamente 10 horas más, se aísla el colorante monoazoico formado por precipitación salina con cloruro de sodio. Después de separar por filtración, el residuo de filtración es disuelto en 600 partes en volumen de agua, y es mezclado con una suspensión diazoica, que había sido preparada del siguiente modo:

25 A una mezcla de 30,8 partes en peso de 5-nitro-2-aminofenol, 200 partes en volumen de agua, 200 partes en peso de hielo y 50 partes en peso de ácido clorhídrico al 37% se añadieron gota a gota 40 partes en volumen de solución 5 N de nitrito de sodio. El valor del pH de la mezcla de copulación fué ajustado a 8,5 hasta 9,5. Después de añadir 10 partes en peso de piridina se siguió agitando durante aproximadamente 15 horas. El colorante disazoico formado es precipitado por adición de una solución de cloruro de so

30

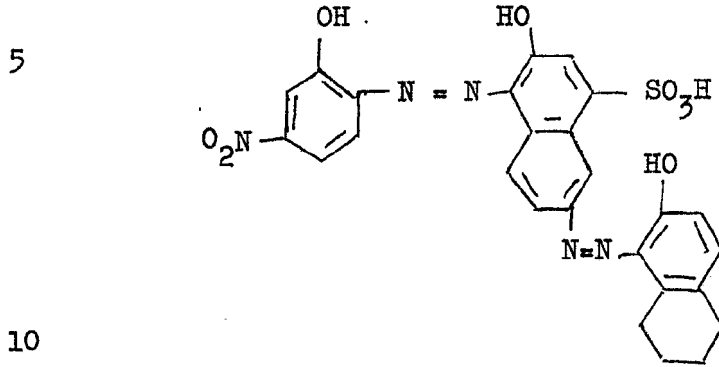
384610



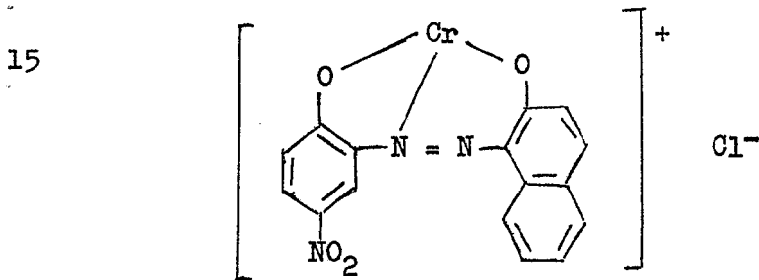
16

dio.

El colorante obtenido corresponde a la fórmula



b) 55,9 partes en peso del colorante disazoico
obtenido según a) y 39,45 partes en peso del colorante mo-
noazoico complejo de cromo 1:1 con la constitución



son calentados conjuntamente con 45 partes en peso de ace-
tato de sodio cristalizado durante 6 hasta 7 horas en una
mezcla de 750 partes en volumen de agua y 300 partes en vo-
lumen de dimetilformamida bajo agitación a 80 hasta 90°C
hasta la terminación de la formación del complejo de cromo
25 2:1. El colorante complejo de cromo 2:1 es sometido a pre-
cipitación salina con 50 partes en peso de cloruro de so-
dio. Se obtiene un polvo de colorante negro, con el cual,
a partir de un baño débilmente ácido, se obtienen sobre la-
na tinciones grises con buenas propiedades de solidez fren-
te a la luz y en húmedo.

30

384610

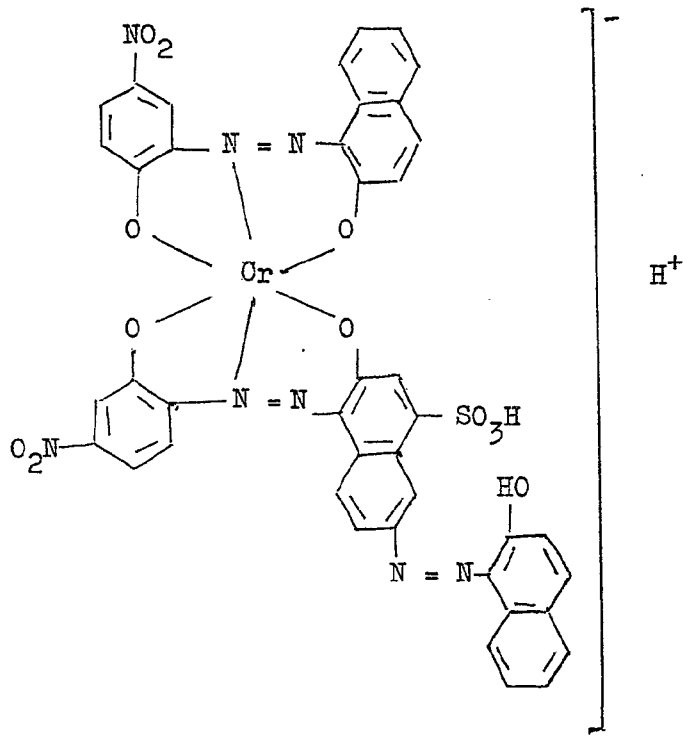


El colorante corresponde a la fórmula

5

10

15



Ejemplo 4.

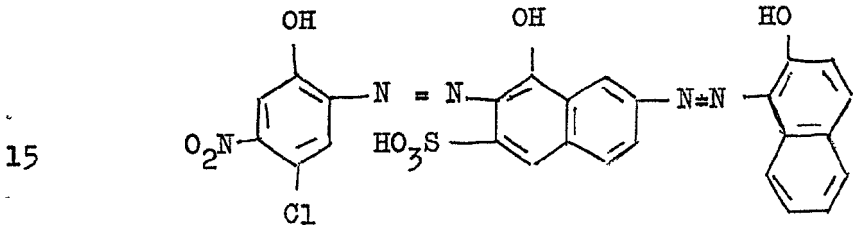
a) 37,70 partes en peso de 4-cloro-5-nitro-2-amino-
 20 nofenol son agitadas en 350 partes en volumen de agua y
 200 partes en peso de hielo con 50 partes en peso de ácido
 clorhídrico al 37% y, por adición gota a gota de 40 partes
 en volumen de solución 5 N de nitrito de sodio, son diazo-
 25 tadas. Después de ajustar el valor del pH de la suspensión
 diazoica a 6,5, se añade una solución acuosa neutra de
 47,8 partes en peso de ácido 2-amino-8-naftol-6-sulfónico
 en 300 partes en volumen de agua. El valor del pH es ajus-
 tado posteriormente a 8,0 hasta 8,5 y se añaden 10 partes
 en peso de piridina. El colorante monoazoico es sometido a
 precipitación salina, es separado por filtración y es lava-
 do y es disuelto de nuevo en 500 partes en volumen de agua
 30 a pH 9,0. Después de añadir 40 partes en volumen de solu-

384610

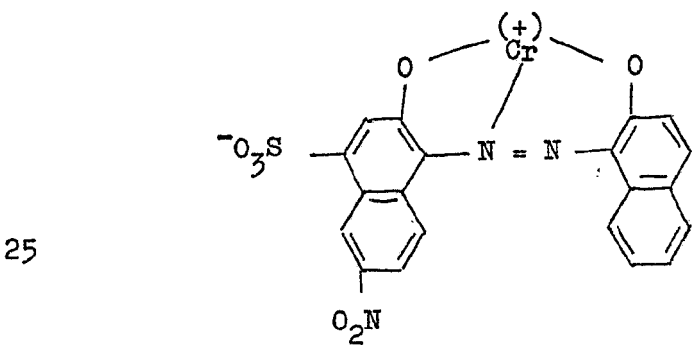


5 ción de nitrito de sodio se vierte lentamente en una mez-
 10 cla intensamente agitada de 60 partes en peso de ácido
 15 clorhídrico al 37%, de 300 partes en peso de hielo y de
 20 300 partes en volumen de agua. Esta suspensión diazoica se
 25 añade después de seguir agitando durante 3 horas más a una
 30 solución de 28,8 partes en peso de beta-naftol y de 16,0
 35 partes en peso de sosa cáustica en 150 partes en peso de
 40 hielo y 150 partes en volumen de agua. Después de 12 horas
 45 se precipita el colorante disazoico por adición de cloruro
 50 de sodio, se separa por filtración y se lava.

El colorante corresponde a la fórmula



20 b) 59,35 partes en peso del colorante disazoico
 25 obtenido según a) y 48,8 partes en peso del colorante mo-
 30 noazoico complejo de cromo 1:1, con la constitución



30 son calentados a 80°C bajo agitación juntamente con 45 par-
 35 tes en peso de acetato de sodio cristalizado durante 7 ho-
 40 ras en una mezcla de 750 partes en volumen de agua y 200

22.9.70

38461ñ

16 00

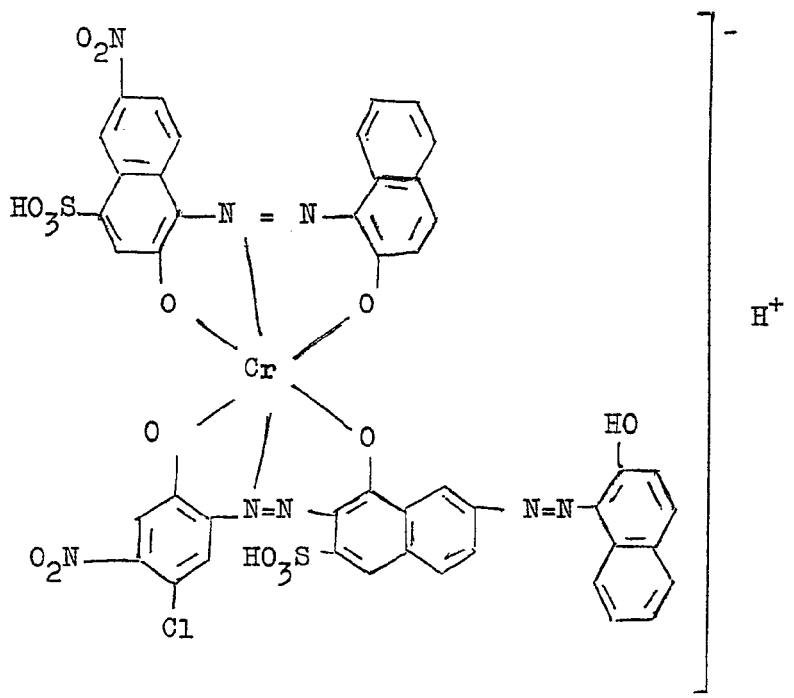


partes en volumen de dimetilformamida. Después de termina-
da la formación de complejo de cromo 2:1 se separa el co-
lorante complejo de cromo 2:1 con 100 partes en peso de clo-
ruro de sodio. El colorante, que corresponde a la fórmula

5

10

15



proporciona sobre materiales fibrosos de poliamida, a par-
tir de un baño débilmente ácido, tinciones de color azul
marino con buenas solideces frente a la luz y en húmedo

Ejemplo 5.

20

25

30

a) 37,70 partes en peso de 4-cloro-5-nitro-2-ami-
nofenol son agitadas en 350 partes en volumen de agua y
200 partes en peso de hielo con 50 partes en peso de ácido
clorhídrico al 37%, y son diazotadas por adición gota a go-
ta de 40 partes en volumen de solución 5 N de nitrito de
sodio. Después de ajustar el valor del pH de la suspensión
diazotada a 6,5, se añade una solución acuosa neutra de 47,8
partes en peso de ácido 2-amino-8-naftol-6-sulfónico en

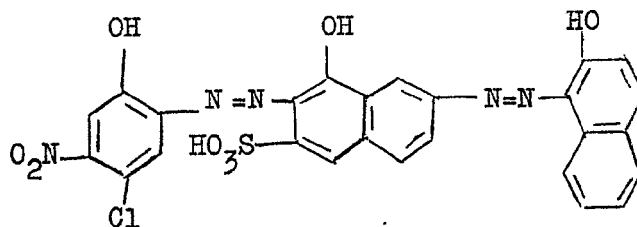
22.9.70

38461A



300 partes en volumen de agua. El valor del pH es ajustado posteriormente a 8,0-8,5 y se añaden 10 partes en peso de piridina. El colorante monoazoico es sometido a precipitación salina, es separado por filtración y es lavado, y es disuelto de nuevo en 500 partes en volumen de agua a pH 9,0. Después de la adición de 40 partes en volumen de solución 5 N de nitrito de sodio, se vierte lentamente en una mezcla intensamente agitada de 60 partes en peso de ácido clorhídrico al 37%, de 350 partes en volumen de hielo y de 300 partes en volumen de agua. Esta suspensión diazoica se añade, después de seguir agitando durante 3 horas más, a una solución de 28,8 partes en peso de beta-naftol y de 16,0 partes en peso de sosa cáustica en 150 partes en peso de hielo y 150 partes en volumen de agua. Después de 12 horas se precipita el colorante disazoico por adición de cloruro de sodio; se separa por filtración y se lava.

El colorante corresponde a la fórmula:

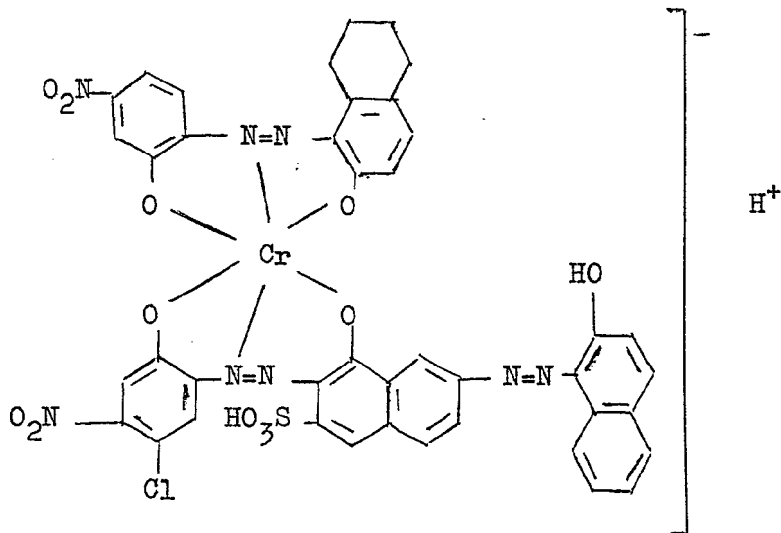


b) A una mezcla de 400 partes en volumen de etilenglicol y 100 partes en volumen de agua se disuelven bajo agitación 29,3 partes en peso de $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, se añaden 59,35 partes en peso del colorante disazoico obtenido según a) y se calienta bajo agitación durante 8 horas a 100 hasta 105°C. A continuación se añaden 30,9 partes en peso del colorante monoazoico 2-oxi-4-nitrobenceno-1-azo(1')-2'-



oxinaftaleno, 60 partes en peso de acetato de sodio cristalizado y 300 partes en volumen de agua y se calienta durante 5 horas a 80 hasta 90°C. El colorante complejo de cromo 2:1 de la fórmula

5



10

15

es precipitado por adición de cloruro de sodio. Se obtiene un polvo de color negro-azul, que sobre materiales fibrosos de poliamida, a partir de un baño débilmente ácido, proporciona tinciones de color azul oscuro con buenas solideces frente a la luz y en húmedo.

20

Ejemplo 6.

Si en el Ejemplo 5, en lugar del colorante monoazoico 2-oxi-4-nitro-benceno-1-azo-(1')-2'-oxinaftaleno se utilizan 33,9 partes en peso del colorante monoazoico 2-oxi-5-nitrobenzene-1-azo-(4')-1'-fenil-3'-metil-5'-pirazolona, se obtiene un colorante azoico complejo de cromo 2:1 de la fórmula

25

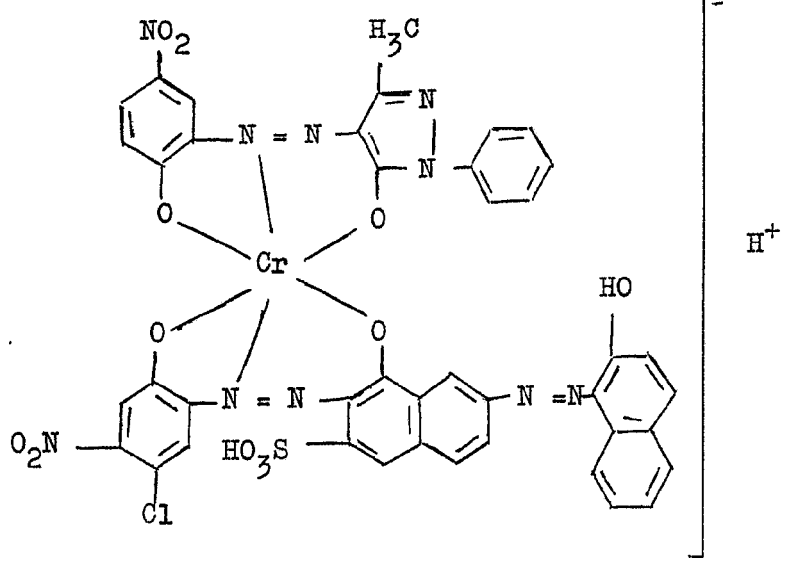
30

384610



16

5



10

el cual, a partir de un baño de tinción débilmente ácido, proporciona sobre materiales fibrosos de poliamida tinciones de color pardo oscuro con muy buenas solidez frente a la luz y en húmedo.

15

Ejemplo 7.

20

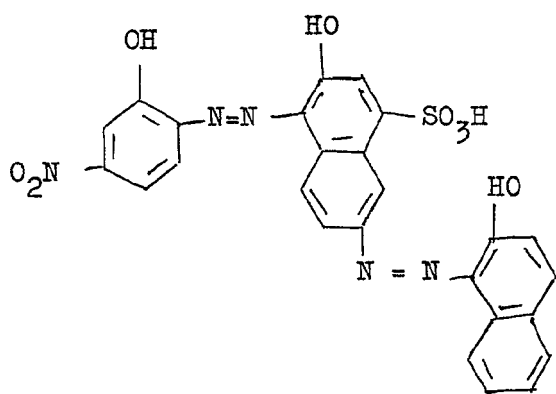
a) 47,8 partes en peso de ácido 6-amino-2-naftol-4-sulfónico son disueltas a pH 7,5 en 300 partes en volumen de agua, son mezcladas con 40 partes en volumen de solución 5 N de nitrito de sodio, y son añadidas gota a gota lentamente a una mezcla de 150 partes en peso de hielo y 50 partes en peso de ácido clorhídrico al 37%. Después de aproximadamente 30 minutos el ácido nitroso en exceso es descompuesto con ácido amido-sulfónico. Luego se añade la suspensión diazoica, de color pardo amarillenta, a una solución intensamente agitada de 28,8 partes en peso de beta-naftol y de 16 partes en peso de sosa cáustica en 150 partes en peso de hielo y 150 partes en volumen de agua. Se sigue agitando durante 10 horas más y se aísla el colorante monoazoico por precipitación salina con cloruro de sodio. Después de la separación por filtración se disuelve

25

30

el residuo de filtración en 600 partes en volumen de agua, y se mezcla con una suspensión diazoica, que había sido preparada del siguiente modo:

A una mezcla de 30,8 partes en peso de 5-nitro-2-amino-fenol, de 200 partes en volumen de agua y de 200 partes en peso de hielo y de 50 partes en peso de ácido clorhídrico al 37% se añadieron gota a gota 40 partes en volumen de solución 5 N de nitrito de sodio. Después de ajustar el valor del pH de la mezcla de copulación a 8,5 hasta 9,5, y después de añadir 10 partes en peso de piridina se agitó durante aproximadamente 15 horas. El colorante disazoico formado, que había sido precipitado con cloruro de sodio, corresponde a la fórmula



b) A una solución de 16,0 partes en peso de dicromato de sodio cristalizado en 400 partes en volumen de etilenglicol y 100 partes en volumen de agua, se añaden gota a gota bajo agitación 40 partes en peso de ácido clorhídrico al 37%, subiendo la temperatura a aproximadamente 40°C. Después de reducción completa se mezcla con 55,9 partes en peso del colorante disazoico obtenido según a) y se calienta bajo agitación durante 10 horas a 105°C. A continuación se añaden 30,9 partes en peso del colorante monoa-

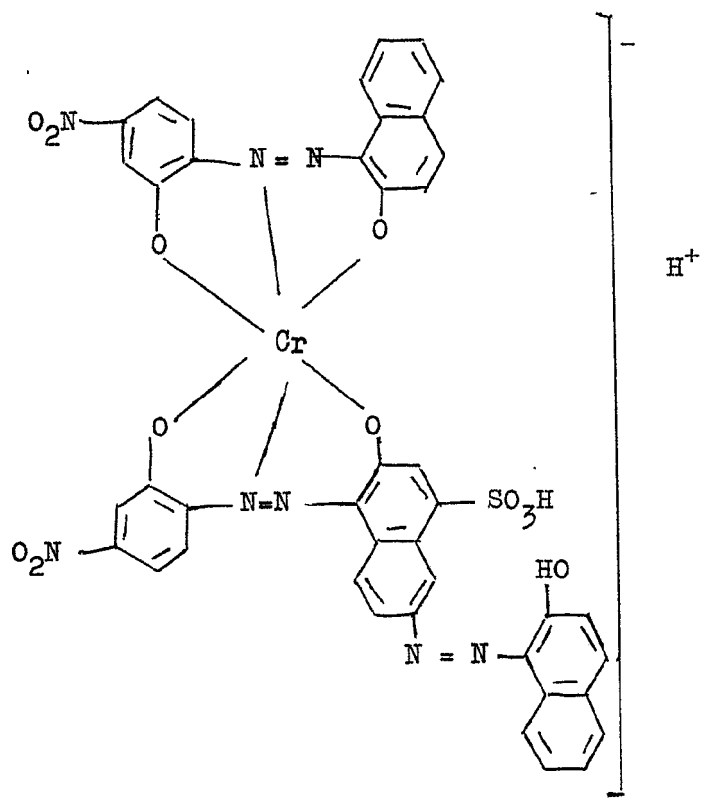


zoico 2-oxi-4-nitrobenceno-1-azo-(1')-2'-oxinaftoleno, 60 partes en peso de acetato de sodio cristalizado y 300 partes en volumen de agua y se calienta durante 5 horas a 90°C. El colorante complejo de cromo 2:1 de la fórmula

5

10

15



20

proporciona sobre lana una tinción de color azul marino con buenas solideces frente a la luz y en húmedo.

Ejemplo 8.

25

a) 30,8 partes en peso de 4-nitro-2-aminofenol son agitadas en 200 partes en volumen de agua y 200 partes en peso de hielo con 50 partes en peso de ácido clorhídrico al 37% y son diazotadas por adición gota a gota de 40 partes en volumen de solución 5 N de nitrito de sodio. Después de ajustar el valor del pH de la suspensión diazoica a 6,5, se añade una solución acuosa neutra de 47,8 partes en peso de ácido 2-amino-5-naftol-6-sulfónico en 300 par-

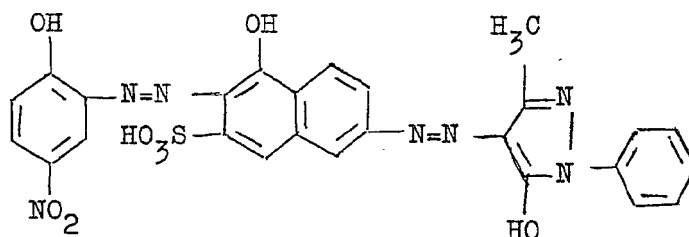
30

384610



tes en volumen de agua. El valor del pH es ajustado poste-
riormente a 8,0 hasta 8,5. Por adición de 10 partes en pe-
so de piridina se acelera la reacción de copulación. El co-
lorante monoazoico es sometido a precipitación salina, es
5 separado por filtración y es lavado. A continuación se di-
suelve de nuevo el colorante en 500 partes en volumen de
agua a pH 9,0, se mezcla con 40 partes en volumen de solu-
ción 5 N de nitrito de sodio y se añade lentamente a una
mezcla intensamente agitada de 60 partes en peso de ácido
10 clorhídrico al 37%, de 300 partes en peso de hielo y de 300
partes en volumen de agua. Esta suspensión diazoica se aña-
de, después de seguir agitando durante 3 horas más, a una
solución de 34,8 partes en peso de 1-fenil-3-metil-5-pira-
zolona y 12,0 partes en peso de sosa cáustica en 400 par-
tes en volumen de agua. El valor del pH en la copulación
15 es de 9,5-10,0. Después de aproximadamente 12 horas el co-
lorante disazoico es precipitado con cloruro de sodio, es
filtrado con succión y es lavado. Corresponde a la fórmula

20



25

b) A una solución de 29,3 partes en peso de
 $\text{CrCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ en 400 partes en volumen de etilenglicol y 100
partes en volumen de agua se añaden 58,9 partes en peso
del colorante disazoico obtenido según a), y se calienta ba-
jo agitación durante 7 horas a 100 hasta 105°C. A conti-
30 nuación se añaden 30,9 partes en peso del colorante mono-



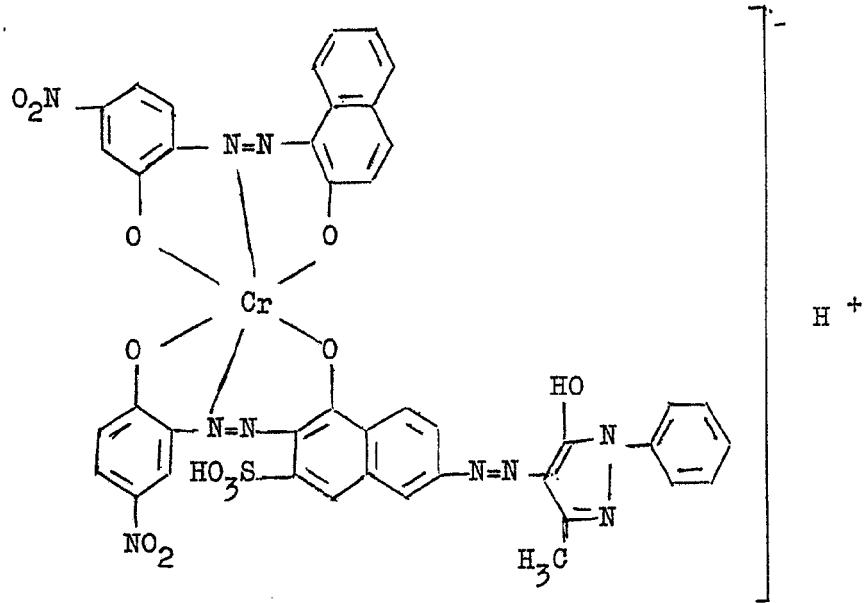
160-01070

azoico 2-oxi-4-nitrobencono-1-azo(1')-2'-oxinaftaleno,
 60,0 partes en peso de acetato de sodio cristalizado y 300
 partes en volumen de agua, y se calienta durante 6 horas a
 90°C. Se obtiene un colorante azoico complejo de cromo 2:1
 de la fórmula

5

10

15



el cual sobre materiales fibrosos de poliamida, a partir
 de un baño débilmente ácido, proporciona tinciones de co-
 lor pardo oscuro con muy buenas solideces en húmedo.

20

La siguiente tabla contiene otros ejemplos de co-
 lorantes complejos de cromo 2:1, que habían sido prepara-
 dos según los procedimientos descritos en los Ejemplos 1
 a 8.

25

30

334610

Tabla : Colorantes complejos de cromo 2:1 de la fórmula general 1

Ejem- plo nº	Componente diazoico A	Componente de copu- lación B	Componente diazoico C	Acido aminonaf- tolsulfónico	Componente de co- pulación D	Tono de co- lor sobre materiales fibrosos de poliamidós
9	4-cloro-5-nitro-2-aminofenol	2-naftol	4-nitro-2-aminofenol	Acido 2-amino-8-naftol-6-sulfónico	2-naftol	Gris
10	Igual	Igual	Igual	Acido 2-amino-5-naftol-7-sulfónico	Igual	Gris rojizo
11	4-nitro-2-amino-fenol	Igual	Igual	Acido 2-amino-8-naftol-6-sulfónico	Igual	Gris rojizo
12	Igual	1-fenil-3-metil-5-pirazolona	Igual	Igual	Igual	Pardo oscuro
13	Igual	Igual	Igual	Acido 2-amino-5-naftol-7-sulfónico	Igual	Pardo
14	4-cloro-5-nitro-2-aminofenol	2-naftol	4-cloro-5-nitro-2-aminofenol	Acido 2-amino-8-naftol-6-sulfónico	Igual	Gris azul
15	Igual	Igual	Igual	Acido 6-amino-2-naftol-4-sulfónico	Igual	Gris azul
16	4-cloro-5-nitro-2-aminofenol	1-fenil-3-metil-5-pirazolona	4-cloro-5-nitro-2-aminofenol	Acido 2-amino-8-naftol-6-sulfónico	2-naftol	Gris rojizo
17	Igual	Igual	Igual	Igual	1-fenil-3-metil-5-pirazolona	Pardo
18	4-nitro-5-aminofenol	2-naftol	Igual	Igual	2-naftol	Gris



Tabla : Colorantes complejos de cromo 2:1 de la fórmula general I

Ejempl plo n°	Componente diazoico A	Componente de copu- lación B	Componente diazoico C	Acido aminonaf- tolsulfónico	Componente de co- pulación D	Tono de co- lor sobre materiales fibrosos de poliamida
19	Acido 1-amino-2-naf- tol-4-sulfónico	Igual	4-cloro-5-nitro-2- aminofenol	Igual	Igual	Azul marino
20	Acido 1-amino-6-ni- tro-2-naftol-4-sul- fónico	1-fenil-3-metil-5- pirazolona	4-cloro-5-nitro-2- aminofenol	Acido 2-amino-8- naftol-6-sulfóni- co	2-naftol	Gris rojizo
21	4-cloro-2-amino-fe- nol	2-naftol	Igual	Igual	Igual	Azul marino
22	Igual	Igual	Igual	Acido 2-amino-5- naftol-7-sulfóni- co	Igual	Azul marino
23	Igual	Igual	Igual	Acido 6-amino-2- naftol-4-sulfóni- co	Igual	Azul marino
24	Igual	Igual	4-cloro-2-amino- fenol	Acido 2-amino-8- naftol-6-sulfóni- co	Igual	Azul marino
25	4-cloro-5-nitro-2- aminofenol	2-naftol	Acido 2-aminoben- zoico	Acido 2-amino-8- naftol-6-sulfóni- co	2-naftol	Azul marino
26	2-aminofenol-4-ami- na de ácido sulfóni- co	Igual	2-amino-4-metil- fenol	Igual	1-fenil-3-metil- 5-pirazolona	Pardo



Tabla : Colorantes complejos de cromo 2:1 de la fórmula general I

Ejemplo nº	Componente diazoico A	Componente de copulación B	Componente diazoico C	Acido aminonaf-tolsulfónico	Componente de copulación D	Tono de color sobre materiales fibrosos de poliamida
27	2-amino-5-nitro-4-metoxifenol	Igual	5-nitro-2-aminofenol	Igual	2-naftol	Azul marino
28	4-nitro-2-amino-fenol	1-fenil-3-metil-5-pirazolona	Igual	Igual	N-acetoacetil-aminobenceno	Pardo
29	Igual	2-naftol	4-nitro-2-aminofenol	Igual	4-N-acetoacetilaminoclorobenceno	Pardo
30	5-nitro-2-amino-fenol	Acido 2-naftil-amino-1-sulfónico	Igual	Igual	2-naftol	Gris

384610



25 AGO 1971



5 La presente solicitud, que corresponde a la pre-
sentada en la República Federal Alemana, el 17 de Octubre
de 1969, bajo el N° P 19 52 305.8, se acoge a los benefi-
cios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad
Industrial.

REIVINDICACIONES

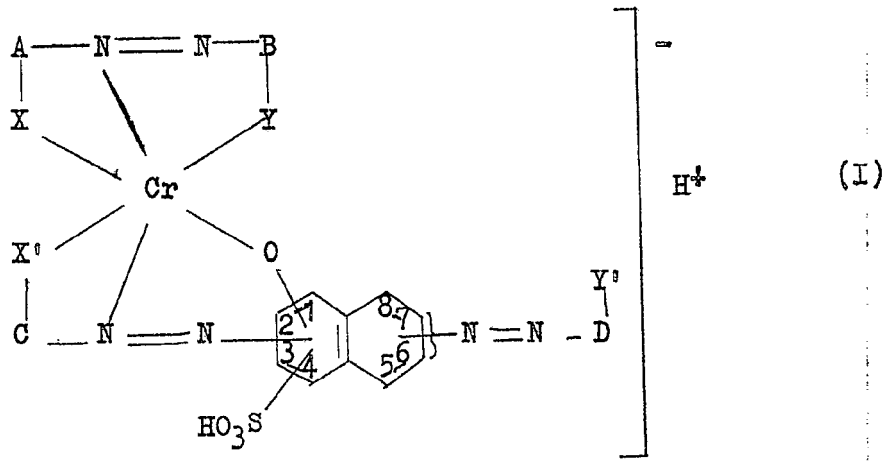
10 Los puntos de invención propia y nueva, que se
presentan para que sean objeto de esta solicitud de Paten-
te de Invención en España, por VEINTE años, son los siguien-
tes:

1º.- Procedimiento para la preparación de colo-
rantes azoicos complejos con cromo 2:1 que en forma de -
los ácidos libres corresponden a la fórmula general (I)

11.8.71

384610

25 AGO 1971



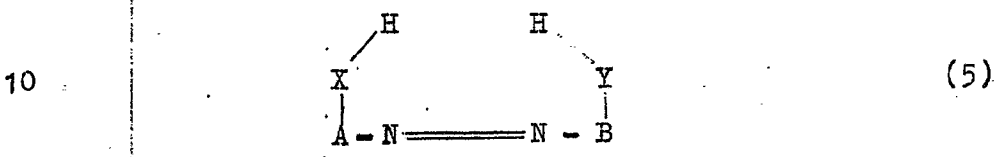
5 en la cual A-X y C-X'; como radicales de componentes diazoicos, significan radicales fenileno o naftileno, que pueden contener grupos de ácido sulfónico, de amida de ácido sulfónico o N-monocohilamida o N-dialcohilamida de ácido sulfónico, átomos de halógeno, preferiblemente átomos de cloro, además grupos nitro, amida de ácido carboxílico, alcohilo o alcoxi, por ejemplo, grupos metilo, etilo, metoxi o etoxi, representando X y X' -O- ó -COO-, B-Y y D-Y' significan radicales de componentes de copulación de la serie de la naftalina, de la pirazolona y de la arilamida de ácido acetoacético, que se copulan en posición orto con relación a un grupo hidroxilo o amino, en que Y representa -O- ó -NH- é Y' representa -OH, y en el cual el átomo de oxígeno

10

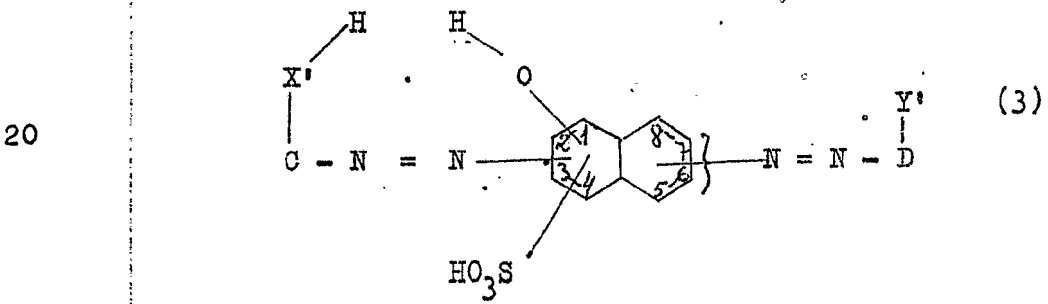
11.8.71

25 AGO. 

no unido al núcleo de naftaleno que participa en la formación de complejos con cromo se encuentra en posición 1 ó 2 del núcleo de naftaleno y el grupo azo contiguo se encuentra correspondientemente en posición 2 ó 1, caracterizado porque se hace reaccionar un colorante monoazoico capaz de formación de complejos con metales de la fórmula general (5)



en que A, B, X é Y tienen los significados precedentemente citados, con la cantidad equimolecular de un colorante diazoico capaz de formación de complejos con metales de la fórmula general (3)



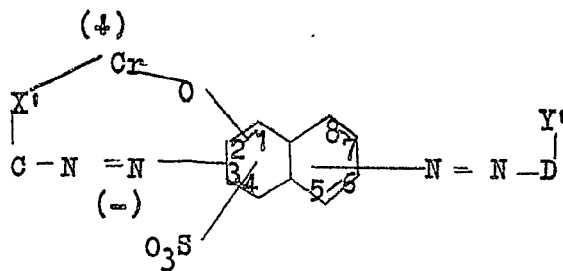
25 en que C, D, X' é Y' tienen los significados precedentemen

11.8.71

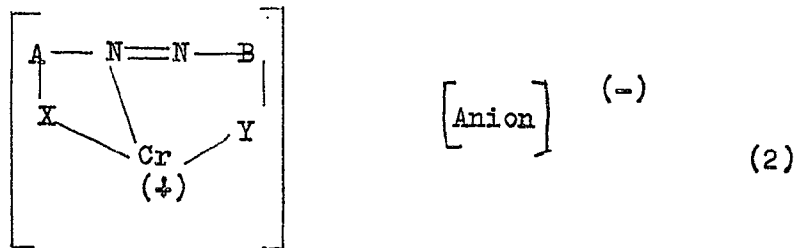
25 AGO.



te citados y el grupo hidroxilo se encuentra en posición 1 ó 2 del núcleo de naftaleno y el grupo azo contiguo se encuentra correspondientemente en posición 2 ó 1, estando presente el colorante de la fórmula (3) o el colorante de la fórmula (5) ya en forma de colorante azoico complejo - con cromo 1:1, y poseen entonces la fórmula general (4)



o la fórmula general (2)



en que A, B, C, D, X, Y, X' é Y' tienen los significados precedentemente citados y el átomo de oxígeno que participa en la formación de complejos con cromo se encuentra en la posición 1 ó 2 del núcleo de naftaleno y el grupo azo contiguo se encuentra correspondientemente en posición 2

11.8.77



25 AGO. 1971

6 1, en cada caso en presencia de agentes fijadores de ácido en medio acuoso ó acuoso-orgánico en el margen de pH entre aproximadamente 4,5 y aproximadamente 9,0 y entre aproximadamente 50 y aproximadamente 100°C.

5

2ª.- Procedimiento para la preparación de colorantes azoicos complejos de cromo.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los dibujos que se acompañan.

10

Esta Memoria consta de treinta y una hojas escritas a máquina por una sola cara.

25 AGO. 1971

Madrid,

P.A.

Alberto de Luque
Por Poderes

PSO.

11.8.71

384610