

10 1974

PATENTE DE INVENCION

Le A 14 917-Sp.

424407

F.C. 18-12-75

Int. Cl.: C09B/D06P

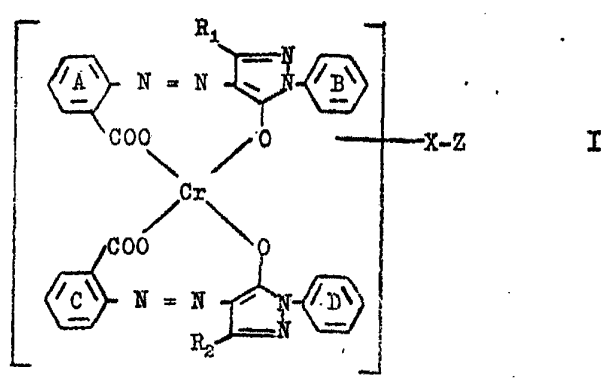
Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COLORANTES COMPLEJOS MIXTOS DE CROMO ASIMETRICOS.

Solicitante: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

El objeto de la presente invención, es un procedimiento para preparar colorantes complejos mixtos de cromo asimétricos, que , en forma del ácido libre, corresponden a la fórmula



5

POOR QUALITY

424407



donde  $R_1, R_2$  significan alquilo  $C_1-C_4$ , ciano,  $OR$  a 6  
 X-Z; X significa un enlace directo o un miembro puente a un  
 átomo de carbono de los anillos A, B, C ó D ó a un átomo 3-O  
 de los pirazoles; Z significa  $SO_3H, COOH$  ó  $OSO_3H$ ; y A, B, C y  
 D pueden llevar ulteriores sustituyentes.

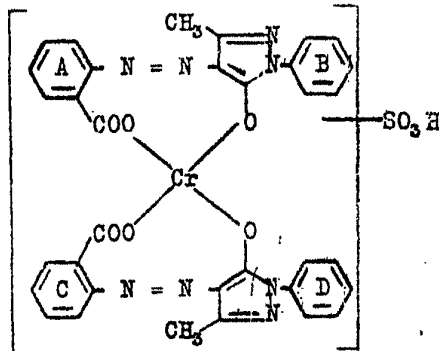
Miembros puente X adecuados son, por ejemplo, me-  
 tileno u O-alquilenos tal como  $-O-CH_2-CH_2-$ . Los grupos carbo-  
 namida  $R_1$  y  $R_2$  pueden estar ulteriormente sustituidos, por  
 ejemplo, por alquilo  $C_1-C_4$  o fenilo.

Ulteriores sustituyentes de los anillos A, B, C y D  
 son, por ejemplo, halógeno tal como Cl ó Br; alquilo, espe-  
 cialmente alquilo  $C_1-C_4$ ; alcoxi, especialmente alcoxi  $C_1-C_4$ ,  
 nitro, ciano, hidroxilo, acilo, especialmente arilcarbonilo,  
 tal como benzoilo; arilazo, especialmente fenilazo sustitui-  
 do en caso dado, por ejemplo, nitro, alquilo  $C_1-C_4$ , alcoxi  
 $C_1-C_4$  o halógeno, carbonamida, sulfonamida, N-alquil( $C_1-C_5$ )-  
 sulfonamida, N,N-dialquil-( $C_1-C_5$ )-sulfonamida, N-arilsulfo-  
 namida, especialmente N-fenilsulfonamida, en caso dado sus-  
 tituida, alquil( $C_1-C_4$ )sulfonilo, arilsulfonilo, especialmen-  
 te fenilsulfonilo en caso dado sustituido; acilamino tal como  
 formilamino, alquil( $C_1-C_4$ )carbonilamino, alquil( $C_1-C_4$ )sulfo-  
 nilamino, arilcarbonilamino, especialmente benzoilamino, en  
 caso dado sustituido, arilsulfonilamino, especialmente bence-  
 nosulfonilamino en caso dado sustituido y, además, grupos  
 reactivos de la serie heterocíclica, enlazados a través de  
 un grupo amino, tal y como se describen en la publicación  
 alemana DOS 1 644 186.

Los restos alquilo y alcoxi pueden llevar ulteriores  
 sustituyentes. Los anillos de B y D se pueden presentar como  
 anillos bencénicos.

Colorantes preferentes son aquellos de fórmula

424407



II

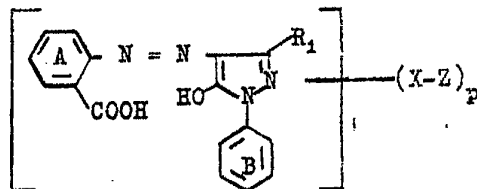
en la que  $SO_3H$  está enlazado a uno de los anillos A, B, C, ó D y estos anillos pueden contener, además, los sustituyentes arriba mencionados.

5

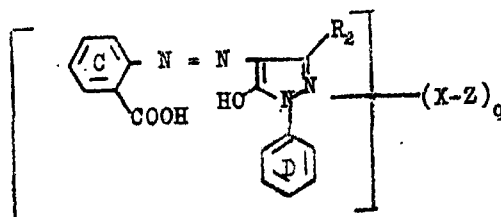
Especialmente preferentes son los colorantes de fórmula II, donde los anillos A, B, C, y D llevan, como sustituyentes, nitro, halógeno, tal como cloro y bromo, alquilo  $C_1-C_4$ , alcoxi  $C_1-C_4$ , alquil( $C_2-C_5$ )carbonilamino, alquil( $C_2-C_5$ )carbonilo o carboxi y los anillos de B y D se pueden presentar como anillos bencénicos.

10

El procedimiento para la obtención de los nuevos colorantes comprende reaccionar un compuesto complejo de proporción 1:1 de un colorante azoico de fórmula III con un colorante azoico de fórmula IV



III



IV

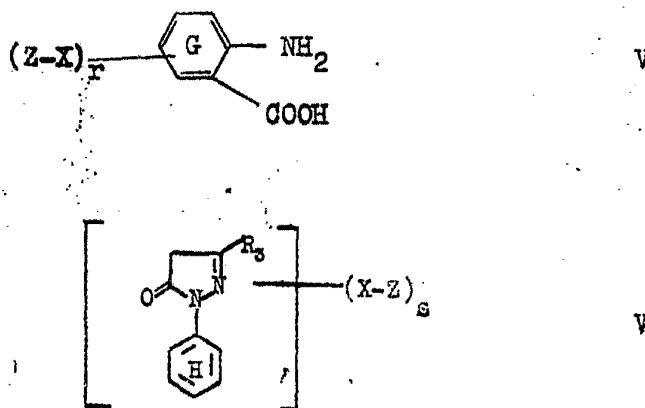
15



donde p y q significan 0 ó 1 y  $p + q = 1$  y donde  $R_1, R_2,$   
y los anillos A, B, C y D tienen los significados arriba indicados.

Preferentemente se transforma el colorante azoico  
que contiene el grupo ácido X-Z en el correspondiente compues-  
to complejo de cromo 1 : 1 y a éste se le añade el colorante  
azoico libre del grupo ácido X - Z.

Los colorantes azoicos III y IV necesarios para la  
obtención de los complejos mixtos de cromo de la presente in-  
vención, se obtienen según los métodos usuales, por ejemplo,  
por reunión de las sales diazoicas de los ácidos aminocarbo-  
xílicos V con los derivados de pirazolona VI.



donde r y s significan 0 ó 1,  $r + s = 0$  ó 1, bajo la reserva  
de que el número total de (X-Z) en III y IV sea 1, G es A ó  
C y H es B ó D,  $R_3$  tiene el significado de alquilo  $C_1-C_4$ , es-  
pecialmente metilo, CN, carbonamida o X-Z, el grupo X-Z puede  
estar enlazado a un átomo de carbono de los anillos G ó H ó  
al átomo 3-C del anillo pirazolona.

Acidos aminocarboxílicos V adecuados, son por ejem-  
plo:

ácido 2-aminobenzoico

424407

- 5 -



- ácido 4- 6 5- nitro-2-aminobenzoico  
ácido 4- , 5- 6 6-cloro-2-aminobenzoico  
ácido 4-bromo-2-aminobenzoico  
ácido 3,5-dicloro-2-aminobenzoico  
5 ácido 3- 6 4-metil-2-aminobenzoico  
ácido 3-metoxi-2-aminobenzoico  
ácido 4-metoxi-5-bromo-2-aminobenzoico  
ácido 5-acetil-2-aminobenzoico  
ácido 2-aminobenzoico-4- 6 -5-sulfónico  
10 ácido 3- 6 5 nitro-2-aminobenzoico-4-sulfónico  
ácido 5-cloro-2-aminobenzoico-3- 6 -4-sulfónico  
ácido anilin-2,3-dicarboxílico  
ácido anilin-2,4-dicarboxílico  
ácido anilin-2,5-dicarboxílico  
15 Derivados de pirazol VI adecuados, son por ejemplo:  
1-fenil-3-metil-5-pirazolona  
1-fenil-3-aminocarbonil-5-pirazolona  
1-fenil-3-ciano-5-pirazolona  
1-fenil-3-carboxil-5-pirazolona  
20 1-(2'-,3'- 6 4'-clorofenil)-3-metil-5-pirazolona  
1-(2'-,3'- 6 4'-bromofenil)-3-metil-5-pirazolona  
1-(2'-,3'- 6 4'-metilfenil)-3-metil-5-pirazolona  
1-(2'-,3'- 6 4'-metoxifenil)-3-metil-5-pirazolona  
1-(2'-,3'- 6 4'-nitrofenil)-3-metil-5-pirazolona  
25 1-(2'-etilfenil)-3-metil-5-pirazolona  
1-(2',5'-diclorofenil)-3-metil-5-pirazolona  
1-(2',4',6'-triclorofenil)-3-metil-5-pirazolona  
1-(2'4'-dicloro-5'-metilfenil)-3-metil-5-pirazolona  
1-(2'-cloro-6'-metilfenil)-3-metil-5-pirazolona  
30 1-(2'-metoxi-5'-metilfenil)-3-metil-5-pirazolona



- 1-(2'-metil-4'- 6 5'-clorofenil)-3-metil-5-pirazolona  
 1-(2',5'-dime toxifenil)-3-metil-5-pirazolona  
 1-naftil-(1')-3-metil-5-pirazolona  
 1-naftil-(2')-3-metil-5-pirazolona  
 5 1-(2',3'- 6 4'-sulfofenil)-3-metil-5-pirazolona  
 1-(2',3'- 6 4'-sulfofenil)-3-aminocarbonil-5-pirazolona  
 1-(fenil-2', -3'- 6 -4'-carboxil)-3-metil-5-pirazolona  
 1-(3'- 6 4'-sulfometilfenil)-3-metil-5-pirazolona  
 1-(2',3'- 6 4'-  $\beta$  -sulfatoetoxifenil)-3-metil-5-pirazolona  
 10 1-(2'-cloro-4' 6 -5'-sulfofenil)-3-metil-5-pirazolona  
 1-(2',5'-dicloro-4'-sulfofenil)-3-metil-5-pirazolona  
 1-(4'-metil-5'-cloro-2'-sulfofenil)-3-metil-5-pirazolona  
 1-(4'-metil-2'-sulfofenil)-3-metil-5-pirazolona  
 1-(4'-nitro-2'-sulfofenil)-3-metil-5-pirazolona  
 15 1-(2'-metil-4'-sulfofenil)-3-metil-5-pirazolona  
 1-(2'-cloro-6'-metil-4'-sulfofenil)-3-metil-5-pirazolona  
 1-(4', 5', 6', 7'- u 8'-sulfonaftil-(1')-3-metil-5-pirazolona  
 1-(1', 5', 6', 7'- u 8'-sulfonaftil-(2')-3-metil-5-pirazolona

La transformación de los colorantes azoicos de fórmula general III ó IV en los correspondientes complejos de cromo 1 : 1, se puede efectuar, por ejemplo, por reacción del colorante, en un medio ácido, como mínimo con un equivalente molar de un medio cededor de cromo en un aparato abierto o cerrado, a la temperatura de ebullición del medio, o en caso dado a 20 temperaturas superiores a los 100°C. Como medios cededores de cromo se pueden emplear las sales de cromo trivalente, tales como formiato de cromo, acetato de cromo, fluoruro de cromo, 25 cloruro de cromo, sulfato de cromo. El colorante se pueda cromar en medio acuoso, en caso dado en presencia de un disolvente orgánico tal como alcohol, butanol o formamida.  
 30

424407

- 7 -



La adición de un colorante libre de metal al complejo de cromo 1 : 1 para formar un complejo mixto de cromo, en el que dos colorantes distintos de fórmula general III ó IV están enlazados entre sí a través de un átomo de cromo, se logra mediante calentamiento de los dos participantes en la reacción en solución o suspensión acuosa en presencia de un aceptor de ácido.

La temperatura se mantiene preferentemente entre 40 y 100°C. Como agente aceptor de ácido entran en consideración por ejemplo, los hidróxidos alcalinos o los carbonatos alcalinos, o bien los acetatos alcalinos tales como lejía sódica, carbonato sódico o acetato sódico o también las correspondientes sales de litio, potasio o amonio. En caso dado se puede acelerar la reacción mediante adición de un disolvente orgánico, tal como alcohol o formamida o de un agente tensioactivo.

La proporción molar entre el complejo de cromo 1 : 1 y el colorante libre de metal puede oscilar generalmente entre los valores 0,85 : 1 y 1 : 0,85. Un exceso del complejo 1:1 es por lo general menos perjudicial que un exceso del colorante libre de metal. Los mejores resultados se pueden lograr con una proporción molar de 1 : 1.

Según el procedimiento de arriba se obtienen complejos mixtos de cromo 1 : 2, amarillo de alto brillo, que son adecuados para teñir y estampar materiales fibrosos que contienen nitrógeno, tales como lana, seda, cuero, así como fibras de poliamida o poliuretano, así como mezclas de fibras, por ejemplo una mezcla de lana y poliamida. El proceso de teñido se realiza preferentemente en un baño neutro hasta debilmente ácido, por ejemplo en un baño ácido acético. También ha demostrado ser ventajoso reducir algo el valor pH durante

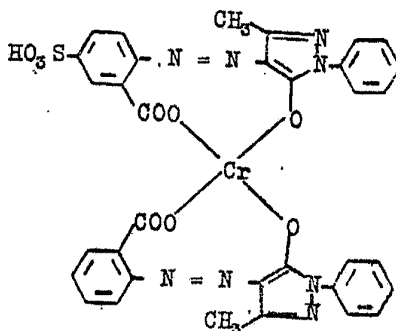


el proceso de teñido. Una disminución del pH se puede lograr mediante adición de sustancias, tales como acetato amónico o sulfato amónico, que durante el proceso de teñido sufren una descomposición en una base volátil y en un componente ácido que se queda en el baño de teñido. Además se le pueden agregar al baño de teñido los auxiliares de teñido usuales, tales como sulfato sódico o productos de condensación de óxido etilénico y aminas o alcoholes.

#### Ejemplo 1

0,1 moles del colorante complejo de cromo 1 : 1, obtenido por reacción de ácido 2-aminobenzoico-5-sulfónico diazotado con 1-fenil-3-metil-5-pirazolona y ulterior cromación, se agita, en 1 litro de agua, con 0,1 moles del colorante obtenido a partir de ácido 2-aminobenzoico diazotado y 1-fenil-3-metil-5-pirazolona. La suspensión obtenida se neutraliza mediante adición de lejía sódica diluida y a continuación se calienta a 70 - 80°C. Después de breve tiempo se forma una solución amarilla clara que se agita aún en la zona de pH neutro a 70 - 80°C hasta que hayan desaparecido los dos colorantes empleados como productos de partida.

La solución de reacción se mezcla con sal común y el complejo mixto de cromo precipitado, que en forma de su ácido libre corresponde a la fórmula





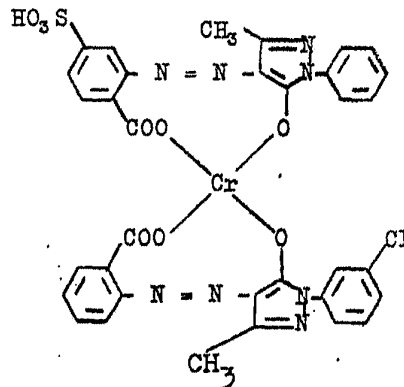
se prepara por filtración y se seca. Al teñir sobre lana o poliamida desde baño debilmente ácido se obtiene un teñido amarillo con buena solidez a la luz y buenas solideces al mojado.

Ejemplo 2

5

0,11 moles del colorante que se ha obtenido de ácido 2-amino-benzoico-4-sulfónico diazotado y 1-fenil-3-metil-5-pirazolona, y que por molécula contiene un átomo de cromo enlazado en forma compleja, se suspende en un litro de agua junto con 0,10 moles del colorante obtenido de ácido 2-amino-benzoico diazotado y 1-(3'-clorofenil)-3-metil-5-pirazolona. Después de agregar lejía sódica 2n hasta un pH de 7 se calienta la mezcla a 70°C. La solución clara, amarilla que se forma después de algún tiempo se sigue agitando en zona neutra a 70°C hasta que ya no se pueda demostrar ningún colorante libre de metal. Al agregar sal común se precipita el complejo mixto de cromo de fórmula

15



20

Después de filtrar y secar se obtiene un polvo amarillo que, sobre algodón y poliamida, da teñidos amarillos con buenas propiedades de solidez a la luz y al mojado. En forma análoga se obtienen, empleando los colorantes azoicos 1 y

424407



2 mencionados en la tabla dada a continuación complejos mixtos de cromo asimétricos con propiedades similares que tienen la lana y las fibras de poliamida en tonalidades amarillas claras. Las fórmulas indicadas son las de los ácidos libres.

5

T A B L A

No.	Colorante azoico I	Colorante azoico II
3		
4	"	
5		
6	"	
7	"	
8	"	

10

424407



Nº.	Colorante azoico I	Colorante azoico II
9	"	
10	"	
11		
12	"	
13	"	
14	"	
15	"	
16	"	



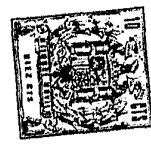
No.	Colorante azoico I	Colorante azoico II
17		
18	"	
19	"	
20	"	
21		
22		"



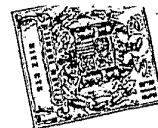
No.	Colorante azoico I	Colorante azoico II
23		
24		"
25		"
26		"
27		"
28		"



№.	Colorante azoico I	Colorante azoico II
29		
30		
31	"	
32	"	
33		
34		"



№.	Colorante azoico I	Colorante azoico II
35		
36		"
37		"
38		"
39		"
40		"



N <sup>o</sup> .	Colorante azoico I	Colorante azoico II
41	<p style="text-align: center;">O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-SO<sub>3</sub>H</p>	
42		"
43		"
44		"
45		"

424407

- 17 -



N <sup>o</sup> .	Colorante azoico I	Colorante azoico II
46		
47		"
48		"
49		"
50		"
51		"

Ejemplo 52

En 2.000 cc de agua, se disuelve 1 g de complejo mixto de cromo descrito en el ejemplo 1. La solución se mezcla con 40 cc de ácido acético al 30 % y un agente de dispersión compuesto de una amida oxietilada de cadena larga. El baño de teñido se calienta a 30 - 40°C, se introducen 100 g de lana previamente aumentada, todo ello se calienta en el plazo de 30 minutos a 100°C, se mantiene hirviendo durante 45 minutos y la lana se enjuaga con agua templada. El teñido amarillo brillante obtenido muestra buenas solidez a la luz y al mojado.

Ejemplo 53

Para teñir una madeja de poliamida, se disuelven 0,1 g del colorante obtenido en el ejemplo 1, en 200 cc de agua. Se agregan 3 cc de una solución de fosfato amónico acuosa al 10 % y 4 cc de ácido acético al 3 % y se introducen 10 g del material a teñir humectado. El baño de teñido se calienta en forma igualada en el transcurso de 30 minutos hasta hervir y se mantiene durante 45 minutos a temperatura de ebullición. Se enfría, la madeja se enjuaga con agua templada y se obtiene un teñido amarillo claro de buenas solidez.

Ejemplo 54

10 g del complejo mixto de cromo mencionado en el ejemplo 2, se disuelven con ayuda de la cantidad menor posible de un disolvente en 100 cc de agua. Se agregan 4 g de sulfato amónico y la solución se elabora con 180 g de un medio formador de pasta a una pasta de teñido. Con esta pasta de teñido se estampa lana y para la fijación del colorante se vaporiza a 100 - 105°C. Después de un lavado con agua se obtiene un teñido amarillo brillante con buenas solidez a la luz y al mojado.

424407

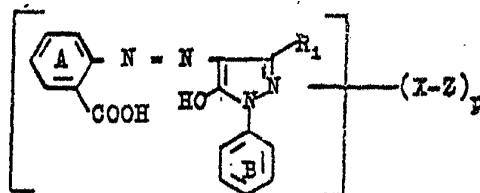
- 19 -



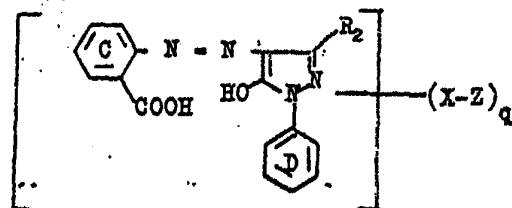
N O T A

5 Describa suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Alemania con el nº P 23 12 722.6 de 20 de marzo de 1.973; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE COLORANTES COMPLEJOS MIXTOS DE CROMO ASIMÉTRICOS; caracterizándose por lo siguiente:

15 1.- Procedimiento para la obtención de colorantes complejos mixtos de cromo asimétricos, caracterizado porque los compuestos complejos de cromo 1 : 1 de un colorante azoico de fórmula



20 se hacen reaccionar con un colorante azoico de fórmula



donde p y q significan 0 ó 1 y  $p + q = 1$  y  $R_1$ , y  $R_2$  significan alquilo  $C_1-C_4$ , ciano, carbonamida o X-Z, X significa un enlace

424407

- 20 -



directo o un miembro puente a un átomo de carbono los anillos A, B, C ó D a un átomo 3-C- de los pirazoles y Z significa <sup>18 MAR 1974</sup> SO<sub>3</sub>H, COOH u OSO<sub>3</sub>H y A, B, C y D pueden llevar ulteriores sustituyentes, pudiendo B y D ser también anillos bencénicos.

5

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los anillos A, B, C y D pueden estar sustituidos por nitro, halógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alquil(C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>), carbonilamino, alquil(C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>)carbonilo o carboxi y los anillos B y D pueden ser anillos bencénicos.

10

3.- Procedimiento para la obtención de colorantes complejos mixtos de cromo asimétricos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 20 hojas escritas a máquina por una sola cara.

15

Madrid, 8 MAR. 1974

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

L. Gálvez Rubio y otros  
p. Firmado: L. Gaeta Fernández