

283458



PATENTE DE INVENCION  
=====

Le A 7252  
=====

## Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para la obtención de colorantes complejos de cromo 2:1".

*Solicitante:*

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad -  
alemana, residente en:  
Leverkusen-Bayerwerk, Alemania.

-----

El objeto de la invención es un procedimiento para la obtención de colorantes de complejo de cromo 2:1 mediante reacción de un colorante de complejo de cromo 1:1 con un colorante metalizable libre de metal, caracterizado, porque la reacción -

5.



se efectua a temperatura más elevada en presencia -  
de formamida o un producto N-sustituido de la misma.

5. A los complejos de cromo - colorante, -  
que por 2 moléculas de colorante contienen aproxima-  
damente 1 átomo de cromo, los así llamados complejos  
2:1, se tiene acceso en dos formas. Por una parte se  
puede efectuar la metalización bajo condiciones ta-  
les que inmediatamente se obtengan los compuestos de  
complejo 2:1. Tales procedimientos se efectuan por  
10. lo general en la zona alcalina. De los numerosos pro-  
cedimientos descritos en la literatura son especial-  
mente adecuados los de las patentes alemanas 741 462  
y 929 567. Si estos procedimientos se aplican a mezclas  
de colorantes metalizables, por ejemplo sobre los co-  
15. lorantes "E" y "F" (poseyendo E y F constitución dis-  
tinta), entonces no se obtienen compuestos de comple-  
jo de cromo unitario, sino mezclas de colorantes que,  
en el caso presente, contiene los tres tipos de com-  
plejos  $/E-Cr-E/^-$ ,  $/F-Cr-F/^-$ ,  $/E-Cr-F/^-$ .
20. Según este método no se logran obtener en  
forma pura los complejos mixtos unitarios  $/E-Cr-F/^-$  -  
coloristicamente especialmente valiosos.
25. En el segundo procedimiento para la sínte-  
sis de los compuestos complejos de cromo 2:1 estos se  
constituyen sistematicamente preparándose primeramen-  
te el complejo 1:1 de uno de los colorantes, por ejem-  
plo de A que entonces se reacciona con otra molécula  
del mismo colorante A a  $/E-Cr-E/^-$  o con otro coloran-  
te F distinto a A al  $/E-Cr-F/^-$ . De esta manera es po-  
30. sible obtener el complejo mixto puro  $/E-Cr-F/^-$ .



Los compuestos de complejo de cromo 1:1 necesarios para este último procedimiento se puede obtener según distintos procedimientos. Especialmente adecuados son aquellos procedimientos que se efectúan a 100 - 140°C, normal o bajo presión en disolventes orgánicos, tal como glicol etilénico, con sales de cromo simples, tal como cloruro de cromo - III, en medio ácido (P. ej. Pat DRP 479 373).

Una reacción del compuesto complejo 1:1 con una segunda molécula de colorante sin metalizar no se presenta en este medio de reacción. Mas bien se precisa de la presencia de medios ligadores de ácido. Para ello se ha propuesto entre otros el empleo de sosa cáustica, carbonato sódico y acetato sódico. En la práctica esta reacción se efectúa vertiendo la solución o suspensión del complejo de cromo-colorante 1:1 en la solución alcalina preparada del segundo colorante libre de metal a reaccionar a unos 80°C. Para esta reacción se precisan por lo tanto dos recipientes de reacción, uno para la preparación del complejo 1:1, el otro para la reacción al complejo 2:1. La cantidad de alcali se deberá dimensionar de manera que también al final de la reacción haya aún una reacción alcalina. Condición previa para este procedimiento es la solubilidad del segundo componente de colorante a reaccionar en medio acuoso alcalino. Como sin embargo la solubilidad de los colorantes sin metalizar especialmente libres de grupos de sulfon no es muy elevada, por otra parte es condición previa la solución total pa

283458

17 DE



ra una reacción cuantitativa, se precisan frecuentemente grandes volúmenes de reacción. Además ejercen los alcalis, usualmente empleados, un efecto precipitador de sal sobre el colorante sin metalizar, de manera que por su presencia se limita más aún la capacidad de solución del medio de reacción.

5. Se ha descubierto ahora que la obtención de colorantes de complejo de cromo 2:1 se puede efectuar en forma especialmente ventajosa sin alcali y en un solo recipiente de reacción si se trabaja en presencia de formamida o sus productos de N-sustitución y como colorantes libres de metal se emplean aquellos colorantes metalizables que no muestran agrupaciones o-oxi-ó'-alcoxi-azo. En el procedimiento según la presente invención se vierte el colorante disuelto, que se ha de reaccionar con el complejo 1:1, en presencia de formamida o un producto de N-sustitución del mismo a una solución ácida del colorante de complejo de cromo 1:1, por ejemplo en glicol etilénico, o el colorante libre de metal a reaccionar se introduce en forma seca en una solución del colorante de complejo de cromo 1:1 y se mezcla entonces con la cantidad de formamida necesaria o su producto de N-sustitución. Debido a la buena capacidad de disolución de la formamida, o de los derivados mencionados, solo se necesitan cantidades relativamente pequeñas de este disolvente. Por lo tanto, para el procedimiento según la presente invención son suficientes volúmenes relativamente pequeños; estos ascienden aproximadamente una déci-
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



ma parte de los volúmenes necesarios en los procedimientos acuosos conocidos. Además, según el nuevo procedimiento se pueden reaccionar también aquellos colorantes que tienen una solubilidad insuficiente en agua o que son sensibles contra el alcalí.

5.

La reacción se efectúa a temperatura más elevada, preferentemente 75 - 115°C, los tiempos de reacción dependen de la naturaleza del colorante, oscilan entre 15 y 60 minutos; el tiempo de reacción puede ascender también a más de una hora.

10.

A este procedimiento se pueden someter colorantes de las más distintas constitución siempre que estén capacitados para la formación de compuestos de complejo de 1:1 o 2:1. Los colorantes libres de metal o los colorantes basados en los colorantes de complejo de cromo 1:1 pueden pertenecer por ejemplo a la serie de los colorantes de o,o'-dioxiazó, o,o'-dioxiazometina, o-oxi-o'-carboxiazó y o-oxi-o'-aminoazó.

15.

20.

Los colorantes de partida y finales pueden mostrar, además de cualquier otros sustituyentes también grupos de ácido sulfónico y grupos de ácido carbónico libres, es decir, grupos de ácido carbónico que no participa en la formación del complejo.

25.

Para la reacción demuestra ser especialmente valiosa la formamida no sustituida ulteriormente, Adecuados son también sus productos de N-sustitución, especialmente la mono- y dimetilformamida de acceso especialmente fácil.

30.

Según el nuevo procedimiento se pueden -

283458

17



obtener tanto los colorantes de complejo de cromo 2:1 simétricos como asimétricos, obteniéndose las ventajas antes descritas. Como es natural el procedimiento tiene una importancia especial para la obtención de los colorantes de complejo de cromo 2:1 asimétricos.

5.

En los siguientes ejemplos se relacionan las partes en peso con las partes en volumen como el kilogramo con el litro.

10.

EJEMPLO 1 - 135 partes en peso del colorante monoazoico amida 1-amino-2-oxibenzol-5-sulfónica → 1-fenil-3-metil-5-pirazolon se introducen en 300 partes en volumen de glocol etilénico, se mezcla -

15.

con 96,5 partes en peso de cloruro de crom-III-cristalizado y calentado durante 21 horas a 120-130° agitando se transforma en el colorante de complejo de cromo 1:1. Después se deja enfriar -

20.

la mezcla de reacción a 100°C y se introducen 129 partes en peso del colorante monoazoico 1-amino-2-carboxibenzol → 1-(2'-clorofenil)-3-metil-5-pirazolon y 125 partes en volumen de formamida. La -

25.

temperatura se mantiene aún durante una hora a 100°C y la solución de reacción se vierte entonces en 1.500 partes en volumen de agua. Esparciendo 480 partes en peso de sal común se separa el colorante

30.

de complejo de cromo 2:1. Después de as-



283458

pirar y secar se obtiene un polvo marrón que tiñe la lana en baño neutro hasta orgánicamente ácido en tonalidades naranja claras tirando a amarillo.

5. EJEMPLO 2 - 24,8 partes en peso del colorante monoazoico amida 1-amino-2-oxibenzol-5-sulfónica  $\rightarrow$   $\beta$ -naftol se introducen en 100 partes en volumen de glicol etilénico, - se mezcla con 19,25 partes en peso de -
10. cloruro de cromo-III cristalizado y se - agita durante 5 horas a 140°C. A la mezcla de reacción, que contiene el colorante de complejo de cromo 1:1, se vierten 50 partes en volumen de formamida y 27
15. partes en peso del colorante monoazoico amida 1-amino-2-oxibenzol-5-sulfónica  $\rightarrow$  1-fenil-3-metil-5-pirazolon y se agita - durante 25 minutos a 110°C. La solución de reacción se vierte en 3000 partes en
20. volumen de agua y el complejo mixto de cromo 2:1 se separa esparciendo 360 partes en peso de sal común. Después de aspirar y secar se obtiene un polvo oscuro ro que se disuelve facilmente en agua y
25. tiñe la lana en baño neutro hasta orgánicamente ácido en color marrón tirando a rojo.

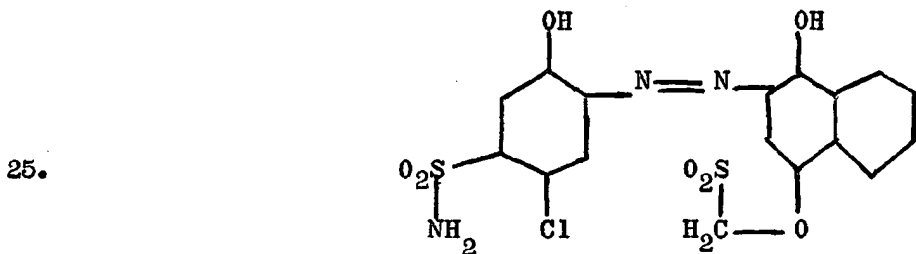
- EJEMPLO 3 - 29,1 partes en peso del colorante monoazoico 1-amino-2-oxil-5-nitrobenzol  $\rightarrow$  - metilsulfonilamino-7-oxinaftalina se -
30. transforman en 100 partes en volumen de

283458



glicol etilénico con 19,25 partes en peso de cloruro de cromo-III cristalizado calentando durante 5 horas a 140°C en el colorante complejo de cromo 1:1. A la mezcla de reacción se agregan entonces 50 partes en volumen de formamida y 27,2 partes en peso del colorante monoazoico amida 1-amino-2-oxibenzol-5-sulfónica → aniluro del ácido acetoacético y se agita durante 20 minutos a 110°C. Para aislar el colorante de complejo mixto de cromo 2:1 se vierte el preparado en 3000 partes en volumen de agua y se esparcen 90 partes en peso de sal común. Después de aspirar y secar se obtiene un polvo oscuro que se disuelve fácilmente en agua y tiñe la lana en baño neutro hasta orgánicamente ácido en tonalidades verde oliva.

20. EJEMPLO 4 - 6,80 partes en peso del colorante monoazoico



-obtenido de amida 1-amino-2-oxi-5-clorobenzol-4-sulfónica diazoada y 4'-oxinafto-(2',2':4,5)-oxatiol-S-dióxido se introducen en 50 partes en volumen de glicol -

30.



- etilénico, se mezcla con 3,85 partes en peso de cloruro de cromo III y calentando a 140°C se transforma en el complejo de cromo 1:1. La mezcla de reacción se deja enfriar a 130°C, se agregan 25 partes en volumen de formamida y 5,87 partes en peso del colorante monoazoico 1-amino-2-carboxibenzol → aniluro del ácido acetoacético y se agita durante -
5. 15 minutos a 100-105°C. Después se vierte la solución de reacción en 600 partes en volumen de agua. Se separa el colorante de complejo mixto de cromo 2:1 mediante esparcimiento de 60 partes en peso de sal común. Después de aspirar y secar se obtiene un polvo oscuro que se disuelve en agua y tiñe la lana en baño neutro - hasta orgánicamente ácido en tonalidades verdes claras.
10. EJEMPLO 5 - 43,5 partes en peso del colorante monoazoico 1-amino-2,5-dimetoxi-4-clorobenzol → 2-oxi-8-metilsulfonil-amino-naftalina se introducen y agitan en 200 partes en volumen de glicol etilénico, se mezcla con 26,6 partes en peso de cloruro de cromo III cristalizado y se calienta durante 4 horas a 155°C. Se deja enfriar a 110°C y se agregan 32,5 partes en peso del colorante monoazoico 1-amino-2-carboxi-benzol → aniluro acetoacético así como 400 -
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



- partes en volumen de formamida. Se deja durante 25 minutos a 110°C, la solución de reacción se vierte en 4000 partes en volumen de agua de 50°C que antes se -
5. mezcló con 58 partes en volumen de una sosa cáustica al 40%. El colorante está en solución; para aislar el complejo -
10. mixto de cromo se esparcen 110 partes en peso de sal de piedra. Se aspira y se secaa 60°C en vacío. El colorante se cado es un polvo oscuro que se disuelve en agua y tiñe lana en baño neutro en - tonalidades verdes claro sólidas.

N O T A

15. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposicio-- nes anteriormente indicadas, son susceptibles de mo -
20. dificaciones 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 fecha 22 de Marzo de - 1962, bajo el nº F 36344 IVc/22a, avogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Conve--
25. nios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años, en Es - paña "Procedimiento para obtención de colorantes com -
30. plejos de cromo 2:1", caracterizándose por lo si - guiente:



1<sup>a</sup>.- "Procedimiento para la obtención de colorantes complejos de cromo 2:1" mediante la reacción de un colorante de complejo de cromo 1:1 con un colorante metalizable, libre de metal, caracterizado, porque la reacción se efectúa a temperatura más elevada en presencia de formamida o un producto de N-sustitución de la misma y porque como colorante libre de metal se emplea un colorante metalizable que no muestra ninguna agrupación o-oxi-o'-alcoxi-azo.

2<sup>a</sup>.- Procedimiento según reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizado porque una solución ácida del colorante complejo de cromo 1:1 se mezcla con el colorante libre de metal en forma seca, después se agrega formamida o un producto de N-sustitución de la misma y la reacción se efectúa a temperatura más elevada, preferentemente a 75-100°C.

3<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizado porque el colorante libre de metal se disuelve en presencia de formamida o un producto de N-sustitución de la misma, esta solución se vierte a una solución ácida del colorante de complejo 1:1 y la reacción se efectúa a temperatura más elevada, preferentemente 75-100°C.

4<sup>a</sup>.- Procedimiento según las reivindicaciones 1<sup>a</sup> y 3<sup>a</sup>, caracterizado porque como colorantes libres de metal se emplean colorantes cromizables o, o'-dioxiazó, o, o'-dioxiazometino, o-oxi-o'-carbioxiazó ó o-oxi-o'-aminoazo solubles o insolubles en agua o como compuestos complejos de cromo 1:1 los -

283458 17 DIC 1962



complejos de cromo 1:1 de estos colorantes.

5. 5ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª y 4ª, caracterizados porque el material de partida libre de metal y el colorante en que se basa el colorante de complejo de cromo 1:1 tienen - constitución distinta.

10. 6ª.- "Procedimiento para la obtención de colorantes complejos de cromo 2:1"; tal y como - queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de doce hojas escritas a máquina por una sola cara,

Madrid, 17 DIC. 1962

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

J. GOMEZ ACEBO Y MODEY