

CASE 1-8575/1+2



Int. Cl. C09B

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

421685

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COMPLEJOS DE CROMO DE COLORANTES METALIZABLES", a favor de la firma suiza CIBA-GEIGY AG, residente en BASILEA (Suiza)

- o -

MEMORIA DESCRIPTIVA

- La preparación de complejos de cromo de colorantes metalizables por los procedimientos hasta ahora usuales acarrea, desde el punto de vista de la purificación de las aguas residuales, problemas cuya solución requiere esfuerzo considerable. En los procedimientos de cromación tradicionales son insatisfactorios sobre todo los puntos siguientes:
5. - empleo de exceso, en parte notable, de cromo,
 - empleo de complejadores (como el ácido salicílico) para cromaciones en medio alcalino y
 10. - empleo de grandes cantidades de sal común en el ais-



amiento de los complejos.

- Una desventaja especial reside en que los complejos de cromo obtenidos y aislados por los procedimientos conocidos contienen siempre cantidades mayores o menores de sales inorgánicas. Esto constituye un estorbo tanto para componer preparados de colorantes concentrados, líquidos, como para componer preparados pulverulentos, porque la sal disminuye la solubilidad. Ahora se ha descubierto un procedimiento que permite preparar complejos de cromo de colorantes metalizables (como, por ejemplo, de colorantes azometínicos y azoicos) ya con la cantidad estequiométrica de sales de cromo o sólo con un pequeño exceso de ellas, en forma de soluciones concentradas, pobres en sal o prácticamente desprovistas de sal, las cuales pueden emplearse directamente como preparados tintóreos o convertirse, por evaporación, en polvo colorante prácticamente sin sal. Como es lógico, el procedimiento se realiza preferentemente con la cantidad estequiométrica exacta de cromo; pero un eventual defecto o exceso no influye por lo general desventajosamente en el desarrollo de la reacción. Los compuestos de cromo sobrantes se excluyen de la solución de colorante por la filtración clarificadora que se realiza en medio alcalino. Procediendo según este invento se consiguen soluciones y preparados de colorantes complejos de cromo que, aparte del metal ligado en complejo, no contienen ningún otro compuesto metálico. En consecuencia, los baños tintóreos no presentan, aparte de los colorantes complejos en cuestión, ninguna otra sal de cromo, lo cual es muy ventajoso para el usuario en el aspecto de la formación de aguas residuales.
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.



- El invento se refiere pues a un procedimiento para la preparación de complejos de cromo de colorantes metalizables, en forma de polvos de colorante sólidos, pobres en sal hasta desprovistos de sal, o de soluciones concentradas, pobres en sal hasta desprovistas de sal, que se caracteriza por hacerse reaccionar con un compuesto de cromo, en un disolvente orgánico no miscible con el agua o poco miscible con el agua, un colorante metalizable o una mezcla de colorantes metalizables, en forma seca o pastosa,
5. mientras se destila azeotrópicamente el agua que en ocasiones se desprende; eventualmente, siempre que el complejo de cromo obtenido sea un complejo 1:1, hacerse reaccionar éste a continuación, en presencia de un agente básico, con un mol más de un colorante metalizable o de un compuesto incoloro complejador; separarse de las porciones no disueltas; y eventualmente concentrarse o evaporarse la solución de colorante obtenida, pobre en sal hasta desprovista de sal. De preferencia se destila azeotrópicamente agua de la mezcla de cromación hasta que se alcanza el límite de solubilidad del agua en el disolvente orgánico empleado.
- 10.
- 15.
- 20.

Por este procedimiento se obtienen en general primeramente los complejos de cromo 1:1, porque la primera etapa se realiza de preferencia en solución ácida. En calidad de ácido puede actuar el propio colorante utilizado, si contiene grupos ácidos (por ejemplo, grupos sulfónicos). Pero el ácido puede ser aportado también por el compuesto de cromo empleado (por ejemplo, $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) o bien se añade a la mezcla reaccional un ácido (como ácido clorhídrico, ácido fluorhídrico, ácido acético o ácido fórmico).

25.



El complejo de cromo 1:1 obtenido, que se halla en solución concentrada, puede aislarse mediante evaporación, por ejemplo (de preferencia, después de neutralización), o bien hacerse reaccionar todavía sin aislamiento intermedio.

5.

Por ejemplo, se le puede hacer reaccionar de manera conocida con un mol más del mismo colorante o de otro colorante complejador, lo que proporciona complejos de cromo 1:2 simétricos o asimétricos.

10.

Para la preparación de complejos de cromo 1:2 simétricos es posible, a voluntad, partir directamente de una relación de cromo a colorante de 1:2 o bien empezar con una relación de 1:1 y añadir, después de la preparación del complejo 1:1, un segundo equivalente de colorante. Asimismo

15.

es posible preparar complejos de cromo 1:2 en una sola etapa si se añade de buen principio un agente básico a la mezcla reaccional constituida por dos equivalentes de colorante y un equivalente de cromo.

20.

También los complejos de cromo 1:2 asimétricos pueden obtenerse partiendo de una mezcla de dos o más colorantes complejadores. El que se obtenga de este modo, partiendo por ejemplo de una mezcla de un equivalente de cada uno de dos colorantes, un complejo 1:2 asimétrico unitario o una mezcla de éste con los dos complejos simétricos posibles depende de la constitución de los colorantes elegidos.

25.

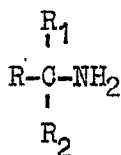
La vía más segura, y por lo tanto preferida, para llegar a complejos de cromo 1:2 asimétricos y unitarios desprovistos de sal, consiste por lo tanto en hacer reaccionar un colorante metalizable, en medio ácido, con un equivalente de



- un compuesto de cromo, mientras se destila el agua azeotrópicamente; en adicionar a continuación al complejo de cromo 1:1 obtenido un segundo equivalente de otro colorante metalizable, mientras se aumenta el pH y, en caso necesario, se vuelve a destilar el agua azeotrópicamente; y en separar las sales inorgánicas eventualmente formadas.
- 5.

- El complejo de cromo 1:1 obtenido en solución ácida de acuerdo con este invento, en lugar de hacerlo reaccionar con un segundo mol de colorante, se puede hacer reaccionar también con un compuesto incoloro complejador; por ejemplo, con ácido salicílico, 1,2-dihidroxibenceno, 8-hidroxi quinolina, ácido 8-hidroxiquinolin-5- ó -7-sulfónico, ácido oxálico, 2-hidroxietilamina, etc.
- 10.

- En calidad de agente básico se emplea, por ejemplo, un carbonato, hidrocarbonato, acetato o hidróxido alcalino o alcalinotérreo y en algunos casos también amoníaco o aminas. Por otra parte, las soluciones de sales complejas de cromo obtenidas según este procedimiento pueden, con objeto de aumentar la solubilidad, ser empleadas sin aislamiento intermedio para la preparación de colorantes disolventes (sales colorantes solubles en alcohol); por ejemplo, de sales amínicas apropiadas. Para ello se transforma el complejo de cromo 1:1 ó 1:2 (que se halla, por ejemplo, en forma de su sal sódica) en una sal amínica, por adición de una amina apropiada. Aminas utilizables son, por ejemplo: la guanidina, la dicitclohexilamina, los aminoalquil-polialquil-polihidrofenantrenos y especialmente los compuestos citados en la patente británica número 1.120.489 o los descritos en la patente belga número 787.351, de la fórmula
- 15.
- 20.
- 25.



en la que

5. R, R₁ y R₂ significan radicales alquílicos con un total de 10 a 24 átomos de carbono.

- En calidad de disolvente orgánico para el procedimiento de este invento son aptos, sobre todo aquellos cuyo punto de ebullición se halla entre 80 y 180°C, y preferentemente entre 110 y 140°C, y que en el intervalo apropiado constituyen una laguna de mezcla, de modo que por una parte la cromación puede efectuarse a la temperatura necesaria y hasta donde sea posible sin instalaciones de presión y por otra parte puede volver a liberarse el colorante del disolvente en condiciones preservadoras.
10. Disolventes de esta índole son, por ejemplo, los alcoholes monovalentes con 2 a 6 átomos de carbono, los hidrocarburos con 7 a 10 átomos de carbono, las cetonas alifáticas, los ésteres alquílicos de ácidos alcánicos con 5 átomos de carbono a lo sumo y los ésteres alifáticos con 6 a 10 átomos de carbono.
15. Como ejemplos de tales disolventes cabe señalar:

20. el 3-pentanol,
el 2-metil-heptano,
el 3,4-dimetilhexano,
25. el éster metílico de ácido isovaleriánico,
el n-butanol,
el cicloheptano,
el 4-metilheptano,
la secubutil-metilcetona,



- el 3-etilhexano,
- la metil-isobutilcetona,
- el 3-acetil-3-metilpentano,
- el éter amiletílico,
- 5. el 2-pentanol,
- el 2-metil-4-penten-2-ol,
- el 2,3-dimetilbutanol,
- el éter butílico secundario,
- el 1,3-dimetilciclohexano,
- 10. el 3,3-dimetilbutanol,
- la 3-penten-2-ona,
- el éster propílico de ácido propiónico,
- el 3-metilheptano,
- el éter isobutílico,
- 15. el 3-metilpentanol,
- el octileno,
- el éster isoamílico de ácido fórmico,
- la 2-4-dimetilpentanona-3,
- la 3-hexanona,
- 20. el n-octano,
- la butil-metilcetona,
- el 2-metil-pentanol-3,
- el 2-metil-butanol-1,
- el fosfato de trietilo,
- 25. la 5-hexen-2-ona,
- el n-hexanol y
- la ciclohexanona.

La cromación se realiza por métodos ya conocidos, con los compuestos de cromo usuales para ello y a las tem-



- peraturas y con las condiciones de pH usuales. Entran pues en cuenta las sales o los complejos del cromo trivalente; pero son en particular ventajosos el cloruro o fluoruro de cromo (III), lo mismo que el hidróxido de cromo (III) en presencia de ácido clorhídrico o fluorhídrico. El cromo tri-
5. valente puede producirse también in situ. Por lo tanto, en calidad de agentes de cromación entran también en cuenta los compuestos de cromo VI; por ejemplo, los cromatos. Estos se utilizan en presencia, por ejemplo, de ácido clorhídrico y de un reductor (como un alcohol). Agentes reductores usuales son, por ejemplo, el ácido glicólico o el butanol.
10.

- En calidad de colorantes metalizables entran en consideración, por ejemplo, los colorantes o, o'-dihidroxi-,
15. o-hidroxi-o'-amino-, o-carboxi-o'-hidroxi- u o-carboxi-o'-amino-azoicos conocidos, que se emplean también para la preparación de complejos de cromo por los métodos usuales. En lugar de un grupo hidroxílico en posición orto, los colorantes azoicos pueden contener también un grupo alcoxílico
20. de peso molecular bajo, en particular un grupo metoxílico. Pueden llevar grupos sulfo, sulfonamídicos o sulfónicos y además estar substituídos con los substituyentes no ionógenos usuales en los colorantes azoicos; por ejemplo, con grupos de fluor, cloro, nitro, alquilo o alcoxilo de peso molecular bajo, arilo (en particular, fenilo) y con radicales
25. fenílicos substituídos con cloro, grupos sulfo o alquilo de peso molecular bajo, radicales de peso molecular bajo alcanoilamínicos, alcoxicarbonilamínicos o benzoilamínicos o así mismo con grupos de carboalcoxilo o ciano. Con la expresión



"de peso molecular bajo" se designan aquí radicales de 1 a 4 átomos de carbono.

Tales colorantes azoicos se obtienen, por ejemplo, a partir de los componentes diazoicos y de copulación siguientes :

5.

Componentes diazoicos:

- 2-amino-4-clorofenol
- 2-amino-4-nitrofenol
- ácido 2-aminofenol-4,6-disulfónico
- 10. ácido 2-aminofenol-4-nitro-6-sulfónico
- ácido 2-aminofenol-6-nitro-4-sulfónico
- 2-amino-5-nitrofenol
- 1-amino-2-metoxi-5-clorobenceno
- 1-amino-2-hidroxi-4-sulfonaftalina
- 15. 1-amino-2-hidroxi-4-sulfo-6-nitronaftalina
- 2-amino-4-metoxi-5-clorofenol
- 2-amino-4-sulfonamidofenol y derivados de éste N-sustituídos
- 2-amino-4,6-dinitrofenol
- 20. ácido 2-amino-4-sulfo-benzoi co
- ácido antranílico
- ácido 2-amino-5-sulfonamidobenzoi co
- 2-amino-6-nitro-4-terciamil-fenol
- 2-aminofenol-4-metilsulfona
- 25. 5-nitro-2-aminofenol-4-metilsulfona
- 2-aminofenol-4 ó 5-(2'-carboxifenilsulfamida)
- 4-hidroxi-3-amino-azobenceno
- 3-metoxi-4-amino-azobenceno
- 4-hidroxi-amino-2'-metoxi-azobenceno



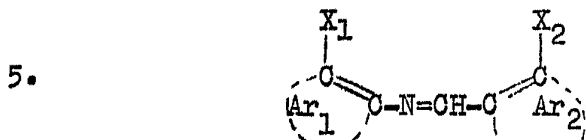
Componente de copulación:

- ácido 1-hidroxinaftalin-3,6,8-trisulfónico
- ácido 1-hidroxinaftalin-5-sulfónico
- ácido 1-hidroxinaftalin-4-sulfónico
- 5. ácido 1-hidroxinaftalin-8-sulfónico
- ácido 1-hidroxinaftalin-3,6-disulfónico
- 2-nafteno
- ácido 2-naften-6,8-disulfónico
- 5,8-dicloro-nafteno-(1)
- 10. ácido m-fenilendiamino-4-sulfónico
- 2-naften-6-sulfonamida o sus productos N-sustituídos
- 1-fenil-3-metil-pirazolona-(5)
- 1-(3'-sulfonamidofenil)-3-metil-pirazolona-(5)
- 1-(3'-clorofenil)-3-metil-pirazolona-(5)
- 15. 1-(3'-sulfofenil)-3-metil-pirazolona-(5)
- anilidas acetoacéticas
- ácido barbitúrico
- piridonas copulantes en posición orto respecto a un grupo hidroxílico
- 20. 2,4-dioxi-quinolina
- 3-metoxi-dialquilanilina y
- 4-metilnafteno.

- Complejos de cromo de colorantes azoicos para .
cuya preparación es apto el procedimiento según este inven
25. to están descritos además en la patente alemana número
1.008.254 y en las patentes británicas número 981.349,
1.001.717, 986.655, 1.001.840, 1.040.557, 964.800, 776.168,
727.535, 775.005, 762.905, 774.884, 812.51, 838.791,
851.861, 1.120,489 y 1.201.560.



En concepto de colorantes azometínicos entran en cuenta sobre todo los que tienen la estructura de la fórmula



Aquí significan Ar_1 y Ar_2 cada uno un anillo aromático (en particular, un anillo bencénico o naftalínico) mientras que X_1 y X_2 son grupos OH, aunque X_1 puede ser también un grupo carboxílico.

10. Colorantes azometínicos de los que pueden prepararse por el procedimiento de este invento complejos de cromo están descritos, por ejemplo, en las patentes francesas núm. 1.203,570 y 1.098,839, lo mismo que en la patente suiza núm. 331.856.

15. Por otra parte, por el procedimiento de este invento pueden prepararse también complejos de cromo de colorantes triazólicos; por ejemplo, los compuestos que se describen en la solicitud alemana núm. 1.964,148. El procedimiento es apto también para la cromación de colorantes que contengan una agrupación de ácido salicílico, como los colorantes azoicos o los colorantes trifenilmetánicos. Igualmente pueden prepararse por el nuevo procedimiento los complejos de cromo tricíclicos que se describen en la

20. solicitud de patente alemana núm. 1.061,922.

25. Dado que las soluciones de colorante obtenidas por el procedimiento de este invento son pobres en agua o prácticamente anhidras, es posible separar las sales inorgánicas eventualmente presentes durante la reacción. La separación de las sales inorgánicas se efectúa por los



- métodos usuales; por ejemplo, mediante filtración valiéndose de un filtro de una o varias capas, mediante filtración por succión en un nuche de presión y agitación o mediante centrifugación con diversos tipos de centrifugadoras. Según el aparato que para ello se elija, se recomienda todavía pasar la solución a continuación por un filtro clarificador fino. Las soluciones de complejos de cromo 1:1 ó 1:2 prácticamente desprovistas de sal que de este modo se obtienen se utilizan directamente como preparados colorantes o, un poco más evaporada, como soluciones concentradas o se someten a un secado (secado por pulverización o secador de paletas).

- Es además importante técnicamente la posibilidad de mezclar a las soluciones pobres en sal obtenidas según este invento, en cualquier fase del proceso de elaboración, los agentes auxiliares y de corte o encabezamiento necesarios para determinadas formas comerciales. Se obtienen así preparados muy homogéneos y no hay necesidad de ninguna operación de mezclas de sustancias sólidas. En concepto de aditivos pueden mezclarse, por ejemplo, agentes contra el polvillo, desespumantes, dispersantes, humectantes, aditivos para las pastas de estampación, propulsores y colorantes matizadores. También pueden agregarse, ya en el estado de la solución o pasta pobre en sal, los agentes auxiliares necesarios para la preparación de granulados de colorante o espumas de colorante o los aditivos que mejoran la solubilidad en agua fría. Pero con las soluciones casi desprovistas de sal y los colorantes sólidos obtenibles por este procedimiento no sólo se simplifica la fabricación



de preparados colorantes listos para el mercado, sino que además estos preparados resultan muy bien reproducibles, ya que el colorante se elabora casi puro y no ya mezclado con sales.

5. El nuevo procedimiento se distingue por permitir la preparación de complejos de cromo 1:1 ó 1:2 sin que haya que preocuparse por el recargo de las aguas residuales. Los disolventes empleados pueden regenerarse y volverse a utilizar. Otra ventaja más radica en que el aislamiento de los
10. colorantes es posible sin empleo de sal y que las sales inorgánicas que se originan durante la preparación pueden, gracias a que se actúa de modo prácticamente anhidro, ser separadas de manera sencilla, por ejemplo mediante filtración. Los colorantes prácticamente desprovistos de sal que se obtienen
15. se distinguen por solubilidad sorprendentemente alta, que supera la de los productos preparados de la manera convencional en presencia de agua. Los colorantes conformes a este invento tienen pues muy buena aptitud para la preparación de soluciones concentradas sin que para prepararlas se deba aumentar la
20. solubilidad por medio de agentes de encabezamiento (por ejemplo, dextrina).

En los ejemplos que siguen, las partes significan partes en peso, y los porcentajes, porcentajes en peso; las temperaturas están expresadas en grados centígrados.

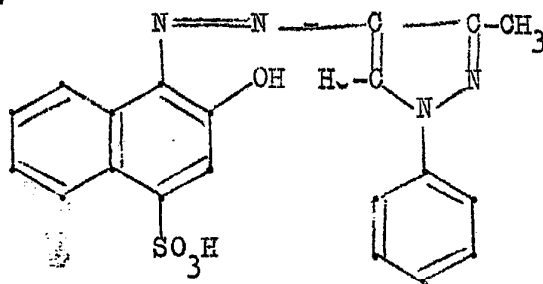
25.

EJEMPLO 1

En una mezcla de 500 volúmenes de n-butanol, de una cantidad de hidróxido de cromo que contiene 5,2 partes de cromo y de 20 volúmenes de ácido clorhídrico al 30% se hierven durante 30 a 60 minutos 42,4 partes del colorante de la fórmula



1a



5.

mientras se separa el agua por destilación azeotrópica. Se clarifica por filtración para separar las sales inorgánicas de la solución de colorante, de color rojo oscuro, y se concentra ésta. Se obtiene un polvo colorante de color rojo oscuro que, aparte del metal ligado en complejo, no contiene ningún otro compuesto metálico. Este colorante se disuelve en el agua con adición de sosa, dando color rojo, y tinte la lana, en baño acidificado con ácido sulfúrico, con tonos rosados de muy buenas propiedades de solidez.

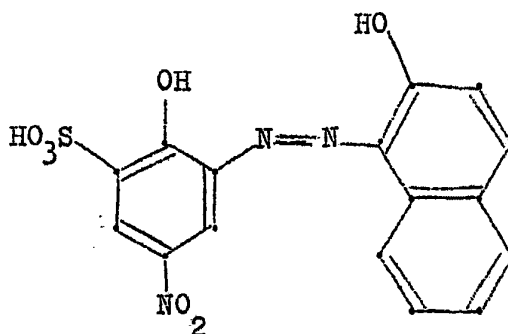
10.

15.

EJEMPLO 2

En 400 volúmenes de n-butanol y 26,6 partes de $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ se agitan a $105-115^\circ$, durante 1 a 2 horas, 38,9 partes del colorante monozoico de la fórmula

20.



25.



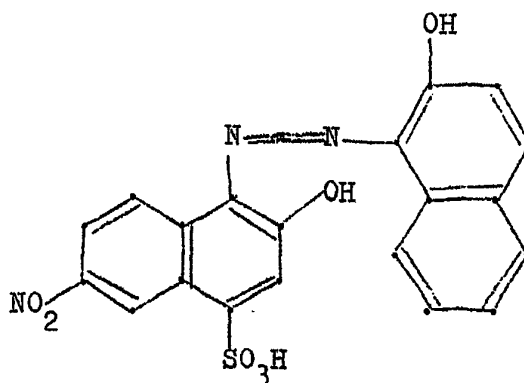
5. en forma de una pasta húmeda, mientras se separa acetótrópicamente el agua que se va originando. La solución de colorante obtenida se trata con 20 partes de sosa calcinada, se agita durante 10 minutos, se clarifica por filtración y se concentra. El colorante obtenido en forma de un polvo obscuro, muy fácil de disolver en agua, tiñe la lana, en baño acidificado con ácido sulfúrico, con matices pardoviolados rotundos, de muy buena igualdad y propiedades de resistencia a la humedad generalmente buenas. Las aguas residuales que quedan están exentas de compuestos metálicos, si se descarta la escasa proporción de colorante no prendido.

10. Si en este ejemplo se reemplaza la cantidad indicada de hexahidrato de cloruro de cromo por una cantidad equivalente de fluoruro de cromo, se obtiene el mismo colorante y con la misma pureza.

EJEMPLO 3

15. Procediendo como en el Ejemplo 2, se croman 43,9 partes del colorante monoazoico de la fórmula

20.

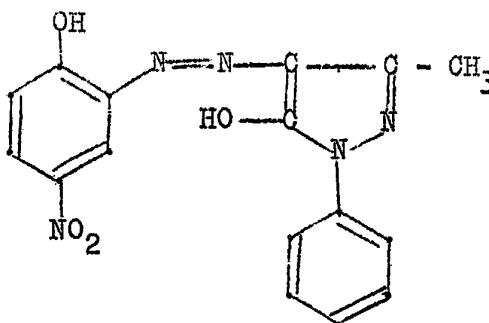


25.



Después de añadir 33,9 partes del colorante monoazoico de la fórmula

5.



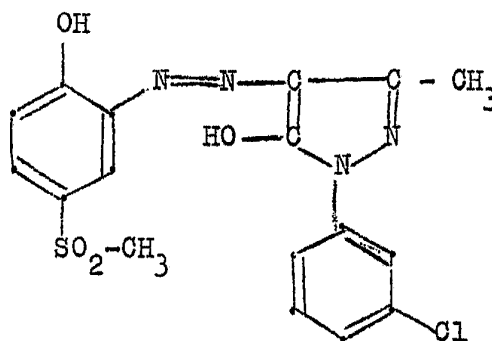
10. y 30 partes de sosa calcinada, se agita la mezcla reaccional durante 1 a 2 horas a 110-115°, igualmente con separación acetropica del agua. Terminada la reacción, se clarifica por filtración para separar las sales inorgánicas y se concentra. Se obtiene un polvo de color pardo oscuro prácticamente desprovisto de sal, que se disuelve en el agua dando color pardo y que tinte la lana o el cuero, en baño débilmente ácido, con matices pardooscuros de buenas propiedades de solidez.

15.

EJEMPLO 4

20. Se disuelven en 400 partes de metilosobutilcetona 40,65 partes del colorante monoazoico de la fórmula

25.



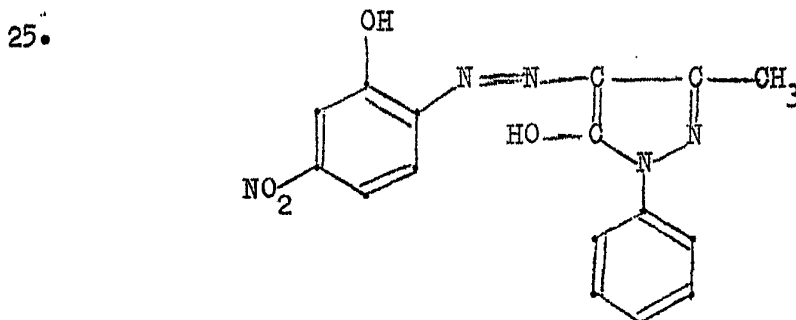


- Después de añadir 26,65 partes de $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, se agita durante 1 a 2 horas a $105-117^\circ$, mientras se separa acotrópicamente el agua que se va formando. Luego se trata la solución de colorante con 30 partes de sosa calcinada y otra vez con 40,65 partes del mismo colorante monoazoico y se agita por 1 a 2 horas más, a $110-117^\circ$. Terminada la reacción, se clarifica por filtración la mezcla reaccional y se concentra la solución colorante. Se obtiene un polvo de color rojo amarillo, que se disuelve extraordinariamente bien en agua, dando color anaranjado, y que tiñe la lana, en baño débilmente ácido, con matices anaranjados muy sólidos a la humedad y a la luz. Las aguas residuales que quedan están, si se deja aparte la pequeña proporción de colorante complejo crómico no prendido, exentas de compuestos metálicos.

- Si una vez terminada la reacción se añade 1 equivalente de Rosinamina D disuelto en metilisobutilcetona, se ajusta la mezcla a punto ligeramente ácido por medio de ácido clorhídrico, se separa por filtración la sal común precipitada y se concentra el filtrado, se obtiene un colorante para lacas anaranjado, valioso para la Tintorería.

EJEMPLO 5

Se calientan en ebullición 33,9 partes del colorante monoazoico de la fórmula



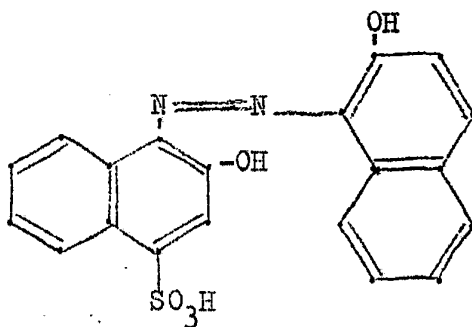


en una mezcla de 200 volúmenes de n-hexanol, 30 partes de sosa calcinada y 13,3 partes de $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, mientras se separa por destilación azeotrópica el agua que se va formando. Terminada la cromación (complejo de cromo 1:2), se clarifica por filtración la mezcla reaccional, se trata el filtrado con 2 g de un dispersante y se le concentra. Se obtiene un polvo de color rojo oscuro, que aparte del metal ligado en complejo no contiene ningún otro compuesto metálico y que se aplica como un preparado finamente molido. Da sobre el nylon una tintura rojooscuro de buenas propiedades de solidez.

EJEMPLO 6

Procediendo como en el Ejemplo 2, se croman 39,4 partes del colorante monoazoico de la fórmula

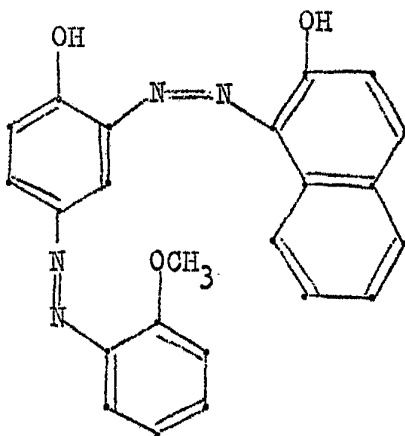
15.



20.

mientras se separa azeotrópicamente el agua. Después de añadir 39,8 partes del colorante disazoico de la fórmula

25.

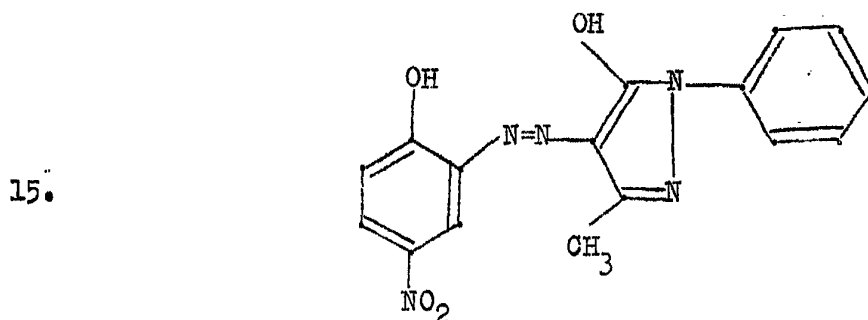




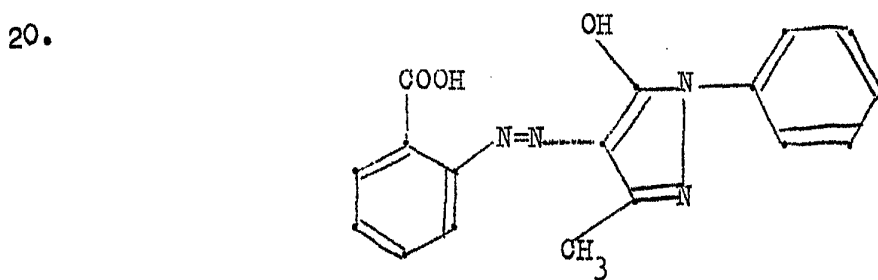
y 30 partes de sosa calcinada, se agita la mezcla reaccional durante 1 a 2 horas a 105-110°. Terminada la adición y la filtración clarificadora para separar las sales inorgánicas, se aísla por evaporación el producto reaccional. Se obtiene así un polvo negro, que se disuelve en agua dando coloración negrogrisácea y que tiñe la lana, el nilón y así mismo el cuero con maticos negros floridos, muy sólidos.

EJEMPLO 7

Se convierten en el complejo de cromo 1:1, siguiendo las indicaciones del Ejemplo 2, 33,9 partes del colorante monoazoico de la fórmula



Después de añadir 32,2 partes del colorante monoazoico de la fórmula



25. y 24 partes de sosa calcinada, se agita la mezcla reaccional a 112-117° durante 1 a 2 horas, de nuevo con separación acetropica del agua, y terminada la reacción se filtra para separar la materia no disuelta y se concentra. Se obtiene un polvo pardo, prácticamente anhidro, que aparte del



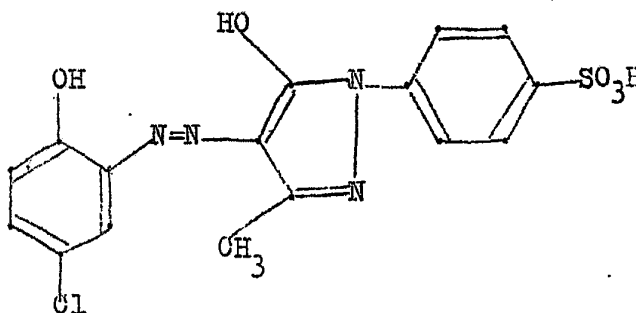
5. cromo ligado en complejo no contiene ningún otro compuesto de cromo. Este colorante tiñe la lana, en baño débilmente ácido, con matices puros de un anaranjado profundo, de buenas propiedades de solidez. Dignas de mención son las buenas propiedades de reserva de este colorante, aunque los hilos de efecto hechos de triacetato, de terilano o de seda de acetato y teñidos al mismo tiempo quedan prácticamente blancos, lo cual indica la gran uniformidad de este complejo mixto.

10.

EJEMPLO 8

En una mezcla de 400 volúmenes de n-butanol y 26,6 partes de $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ se introducen 40,85 partes del colorante monoazoico de la fórmula

15.



20.

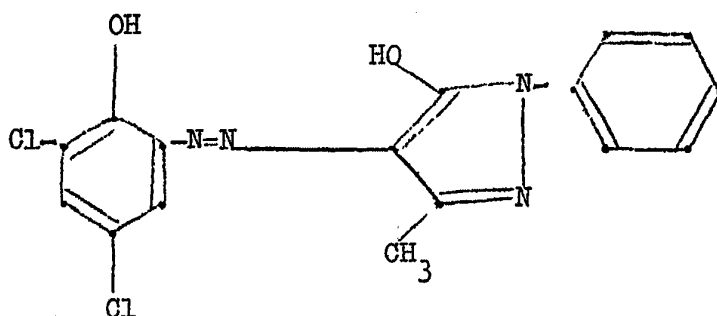
on forma de la torta de filtro, y luego, con separación acetrotópica del agua de la reacción, se calienta a 115-117° hasta que el colorante inicial se ha convertido por completo en el complejo de cromo 1:1.

25.

Después de añadir 36,7 partes del colorante monoazoico de la fórmula



5.



10.

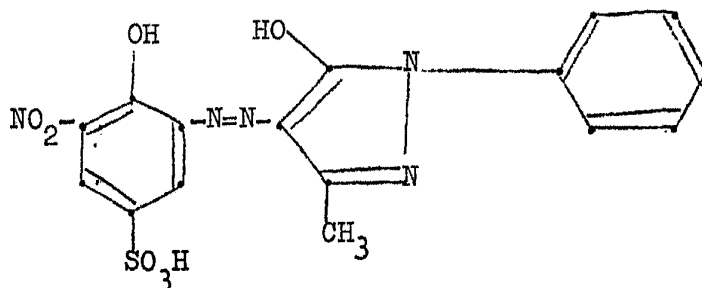
y 30 partes de carbonato sódico anhidro, se agita la mezcla reaccional a 115-117° por 2 horas más, con segregación aceotrópica del agua de reacción, y terminada la conversión se clarifica separando por filtración las sales inorgánicas y se concentra. El colorante, prácticamente desprovisto de sal, se obtiene en forma de polvo de color pardorrojizo, de fácil solubilidad en agua; este polvo tiñe la lana o las fibras de poliamida, en baño débilmente ácido, con matices rojos rotundos y sólidos.

15.

Ejemplo 9

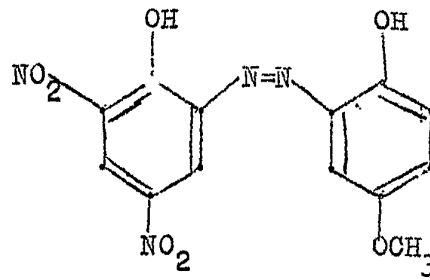
Si, siguiendo las indicaciones del ejemplo anterior, se convierten 41,9 partes del colorante monoazoico de la fórmula

20.



25.

en el complejo de cromo 1:1 y a continuación se hace reaccionar éste, de la manera ordinaria, con 33,4 partes del colorante monoazoico de la fórmula:



5.

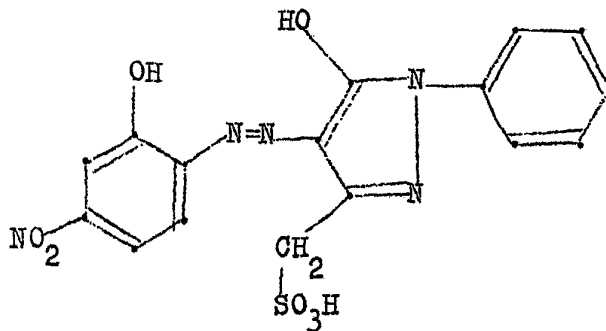
para formar el complejo mixto uniforme, se obtiene, después de la elaboración final como se ha descrito en el Ejemplo 8, un colorante que, en baño débilmente ácido, tinte la lana, las fibras de poliamida o el cuero con maticos sólidos de un pardo rojizo.

10.

EJEMPLO 10

Siguiendo las indicaciones del ejemplo anterior, se convierten 41,9 partes del colorante monoazoico de la fórmula

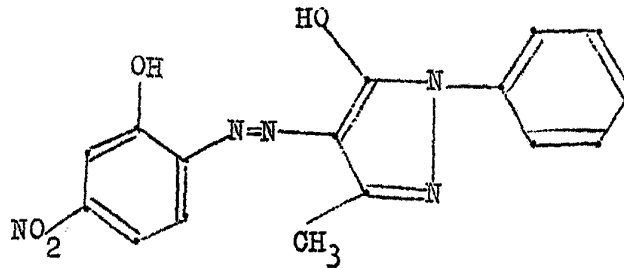
15.



20.

on el respectivo complejo de cromo 1:1 y a continuación se hace reaccionar éste, de la manera ordinaria, con 33,9 partes del colorante monoazoico de la fórmula

25.



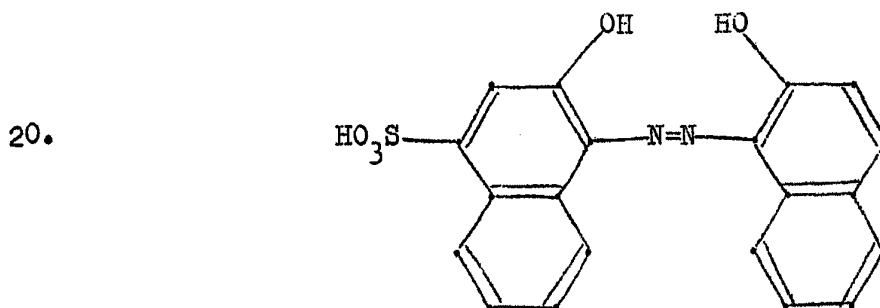


para formar el complejo mixto unitario.

5. Después de la elaboración final de la manera que se ha descrito en el ejemplo 8, se obtiene un colorante prácticamente exento de sal, que en baño débilmente ácido tinte la lana o las fibras de poliamida con maticos de un rojoazulado sólido a la humedad y a la luz.

EJEMPLO 11

10. Se disuelven en 20 partes de agua 14,9 partes de $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y se añado la solución a 400 volúmenes de n-butanol. Agitando, se trata poco a poco la solución de color amarillo anaranjado con 80 volúmenes de ácido clorhídrico al 36%, lo que hace que, con ascenso de la temperatura hasta unos 40° y viraje del color hacia el verde, se produzca rápidamente la reducción del anión de bicromato a ión de cromo trivalente. En cuanto ha romiti-
15. do la reacción exotérmica, se introducen 39,4 partes del colorante monoazoico de la fórmula

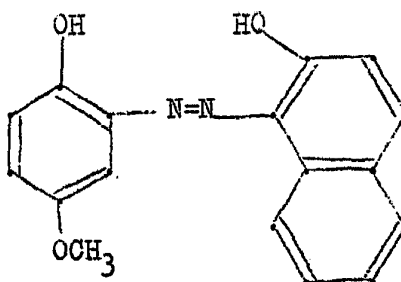


25. Con destilación acootrópica del agua de la reacción, se calienta a continuación la mezcla a $115-117^\circ$ hasta que el colorante monoazoico citado antes se ha convertido por completo en el complejo de cromo 1:1. Si, siguiendo las indicaciones de los ejemplos anteriores, se hace reaccionar a



continuación con 29,4 partes del colorante monoazoico de la fórmula

5.



10.

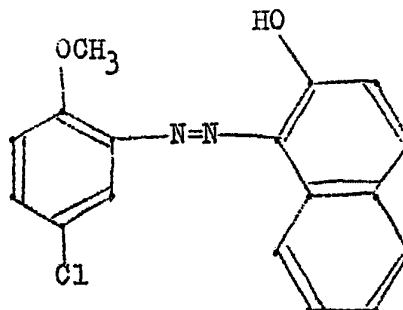
on presencia de 30 partes de sosa anhidra, se origina un complejo mixto de fácil solubilidad en agua, el cual tinte la lana y las fibras de poliamida, en baño débilmente ácido, con maticos de un azul obscuro, rotundos y sólidos a la humedad y a la luz.

EJEMPLO 12

15.

Agitando, se introducen en 400 volúmenes de alcohol n-amílico 31,25 partes del colorante monoazoico de la fórmula

20.



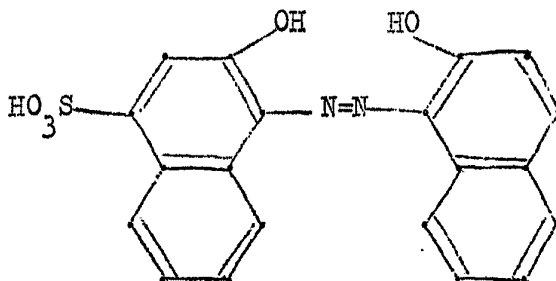
25.

y 26,6 partes de $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. A continuación se calienta a $138-142^\circ$ la mezcla reaccional, de color rojo, con destilación azeotrópica del agua de la reacción, hasta que se termina la metalización desalquilante que conduce al complejo de cromo 1:1, violado.

Después de rebajar la temperatura hasta 110° , se trata con 39,4 partes del colorante monoazoico de la fórmula



mula



5.

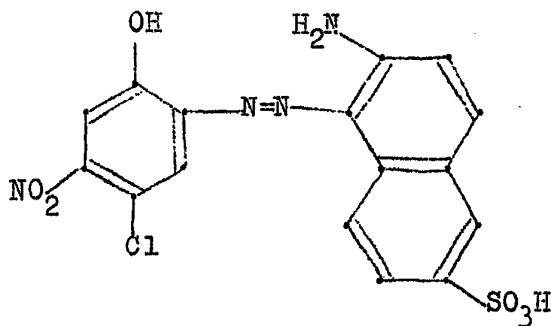
y 30 partes de carbonato sódico anhidro y se prosigue agitando por 2 horas, a 110°. Después de la elaboración final según las indicaciones de los ejemplos anteriores, se obtiene un colorante que, en baño débilmente ácido, tinte la lana, las fibras de poliamida y el cuero con matices rotundos de un violado obscuro.

10.

EJEMPLO 13

Se agitan con 400 volúmenes de n-butanol 42,25 partes del colorante monoazoico de la fórmula

15.



20.

en forma de la torta de filtro. Después de añadir 26,6 partes de $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, se calienta la mezcla a 115-117°, con separación acotrópica del agua de la reacción, durante 6 horas; al cabo de este tiempo el colorante inicial, rojo-anaranjado, se ha convertido por completo en el complejo de cromo 1:1 verdiazul.

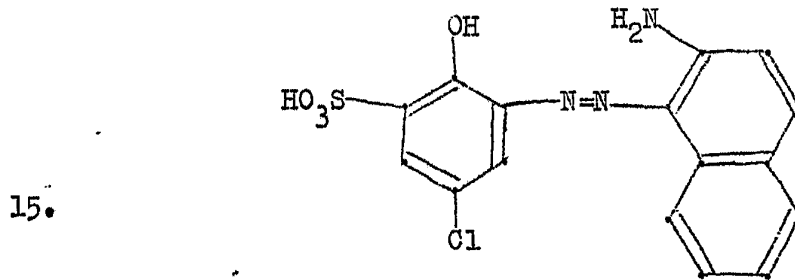
25.

Después de agregar 16 partes de 8-hidroxiquinolina y 30 volúmenes de una solución al 30% de hidróxido só-



5. dico, se agita la mezcla reaccional a 115-117° durante una hora y a continuación se la oximo de las sales inorgánicas, mediante filtración clarificadora, y se la concentra. El nuevo colorante, pobre en sal y fácilmente soluble en agua, que aparte del cromo ligado en complejo no contiene ningún otro compuesto de cromo, tinte la lana o las fibras de poliamida, en baño débilmente ácido, con maticos verdes azulados puros, de buenas propiedades de solidez.

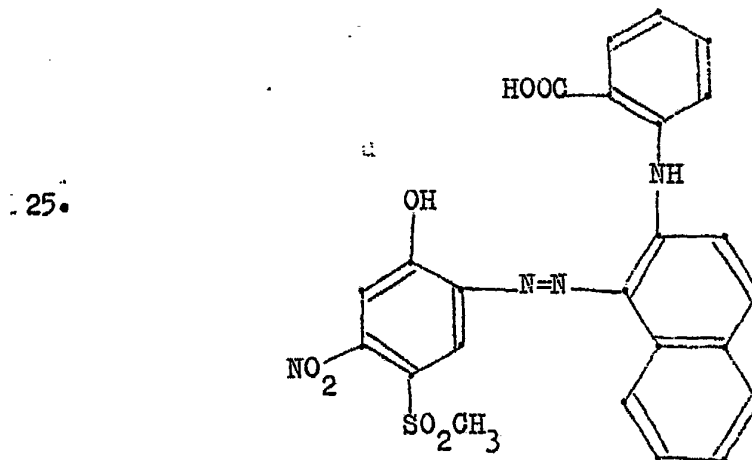
10. Igualmente se obtiene un valioso colorante verde si, en lugar del colorante azoico indicado antes, se emplean 36,75 partes del colorante monoazoico de la fórmula



y se procede en lo demás de la misma manera.

EJEMPLO 14

20. Siguiendo las indicaciones del ejemplo anterior, se convierten 50,6 partes del colorante monoazoico de la fórmula

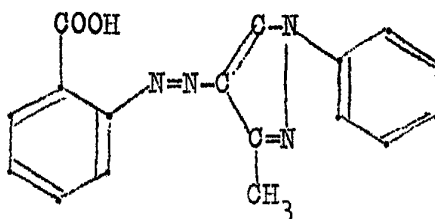




5. on el respectivo complejo de cromo 1:1 y a continuación se hace reaccionar éste con 16 partes de 8-hidroxiquinolina para formar el complejo mixto. El colorante que resulta da sobre la lana o las fibras de poliamida, en baño débilmon- to ácido, tinturas verdes puras y uniformes, de muy buenas propiedades de solidez.

EJEMPLO 15

10. So agitan a 105-116° durante 1 a 2 horas 32,2 partes del colorante monoazoico de la fórmula



15. on una mezcla de 600 volúmenes de metilisobutilcetona y 26,6 partes de $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, mientras se destila acotrópica- mente el agua que se va originando. La solución de colorante obtenida se trata con 32,2 partes del mismo colorante mono- azoico y 20 volúmenes de amoníaco concentrado. Luego se 20. agita la mezcla reaccional durante 1 a 2 horas a 105-117°, igualmente con segregación acotrópica del agua, y al final de la reacción se la concentra.

25. Se obtiene un polvo de color pardomarrillo, que se disuelve en agua dando coloración amarilla y que tinte la lana y el material de poliamida con matices amarillos muy sólidos.

Si en este ejemplo se emplean, en lugar de 20 vo- lúmenes de amoníaco, 15 g de carbonato sódico anhidro y se

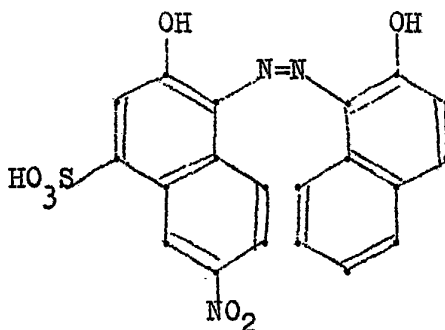


procede en lo demás tal como se ha indicado en el ejemplo, se obtiene el mismo colorante, que aparte del metal ligado en complejo no contiene tampoco ningún otro compuesto metálico.

5.

EJEMPLO 16

Se agitan a 105-115° durante 1 a 2 horas 43,9 partes del colorante monoazoico de la fórmula



15.

on una mezcla de 500 volúmenes de n-butanol y 26,6 partes de $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, mientras se destila acotrópicamente el agua que se va originando. La solución de colorante obtenida se trata con 43,9 partes del mismo colorante monoazoico y 30 partes de sosa calcinada. Luego se agita la mezcla reaccional a 110-115° durante 1 a 2 horas, igualmente con separación acotrópica del agua, y terminada la reacción

20.

se clarifica por filtración para separar las sales inorgánicas y se concentra.

25.

Se obtiene un polvo negro, prácticamente desprovisto de sal que se disuelve en agua dando coloración negra y que tiñe la lana o el cuero, en baño débilmente ácido y eventualmente en presencia de agentes igualadores, con maticos negros de buenas propiedades de solidez.

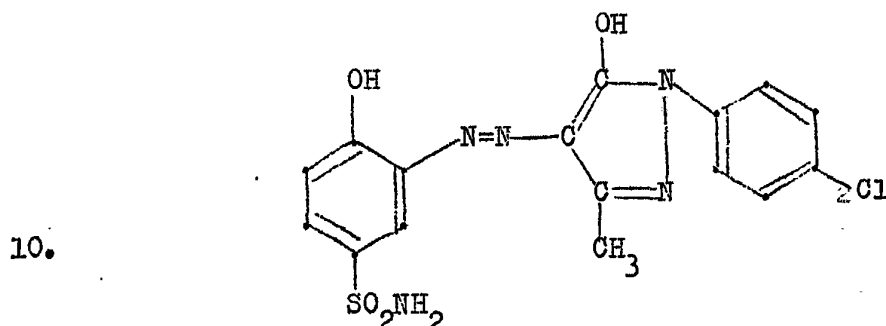
Si en este ejemplo se reemplaza la cantidad indicada de sosa calcinada por 20 volúmenes de amoníaco con -



contrado, se obtiene el mismo colorante complejo de cromo (1:2), con calidad igualmente buena.

EJEMPLO 17

5. Se disuelven en 600 partes de metil-isobutilacetona 81,50 partes de colorante monoazoico

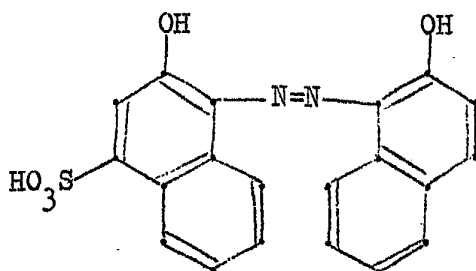


15. Después de añadir 26,6 partes de hexahidrato de cloruro de cromo, se agita durante 1 a 2 horas a 105-117°, mientras se separa acotrópicamente el agua que se va originando. Luego se trata la solución de colorante con 30 partes de sosa calcinada y se agita por 1 a 2 horas más, a 110-117°. Terminada la reacción, se clarifica por filtración la mezcla reaccional y se concentra la solución colorante. Se obtiene un polvo pardocanaranjado, que se disuelve extraordinariamente bien en el agua y que tinte la lana, en baño neutro hasta débilmente ácido, con matices anaranjados de muy buena solidez a la humedad y a la luz.

20.

EJEMPLO 18

25. Se agitan a 105-115° durante 1 a 2 horas 39,4 partes del colorante de la fórmula





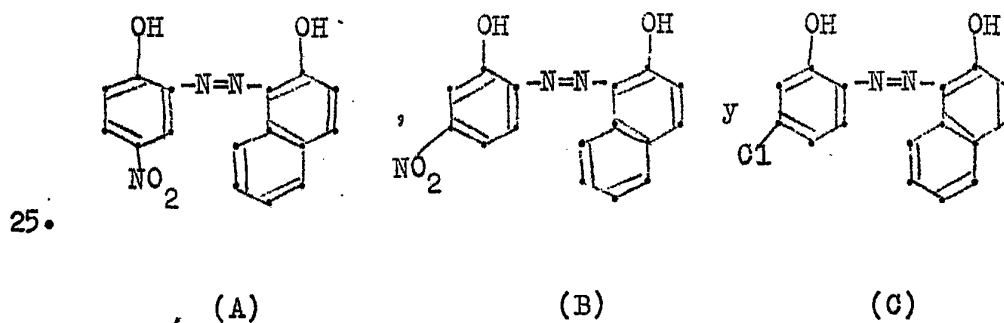
on una mezcla de 500 volúmenes de n-butanol y 26,6 partes de $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, mientras se separa acostrópicamente el agua que se va originando. La solución de colorante obtenida se trata con 20 partes de sosa calcinada, 15,4 partes de 5. 4-nitro-2-amino-1-hidroxibenceno y 22,6 partes de 4-hidroxi-3-formil-1,1'-azobenceno y se prosigue agitando a $70-80^\circ$ por 1 a 2 horas.

luego se clarifica por filtración la mezcla reaccional y se concentra la solución colorante.

10. Se obtiene un polvo oscuro, que aparte del metal ligado en complejo no contiene ningún otro compuesto metálico y que se disuelve extraordinariamente bien en el agua dando coloración olivácea. Este colorante tinte la lana o el material de poliamida, en baño neutro hasta débilmente ácido, con tonos oliváceos de buenas propiedades de so- 15. lidez.

EJEMPLO 19

Se suspenden en 400 partes de metilisobutilcoto- 20. na 30,6 partes de una mezcla, en estado húmedo, de los colorantes monoazoicos de las fórmulas





on la relación de 9:12-10. Después de destilación azeotrópica para separar el agua, se añaden a 105^g 13,3 partes de CrCl₃.6H₂O y se vuelve a separar destilativamente el agua de cristalización hasta que se alcanza la temperatura de 115^g.

5.

A través de los diversos complejos de cromo 1:1 estereoisómeros del colorante A, B y C, se forma, ya en medio débilmente ácido, una mezcla de los seis complejos 2:1 diferentes.

10.

A continuación se preparan sus sales amínicas por adición de la cantidad equivalente de Primono-81-R disuelta en metilisobutilcetona.

15.

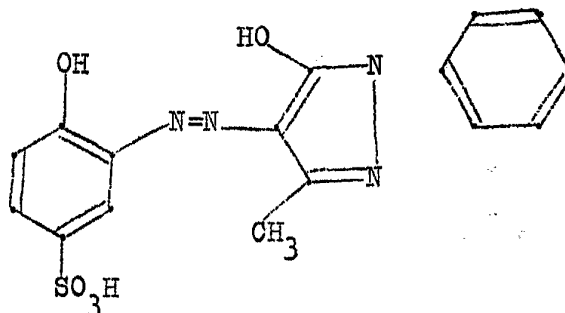
El producto que se obtiene después de clarificar por filtración y separar por destilación la cetona se distingue, respecto a productos químicamente idénticos que hayan sido preparados por otros procedimientos, sobre todo por mejor solubilidad, con tendencia notablemente menor a la recristalización en los alcoholes inferiores. El residuo insoluble en acetona se halla constantemente por debajo de 0,5 %. Esto permite la utilización específica en el sector de las pastas para estampar y de las tintas.

20.

EJEMPLO 20

Procediendo como en el Ejemplo 2, se croman 37,5 partes del colorante monoazoico de la fórmula

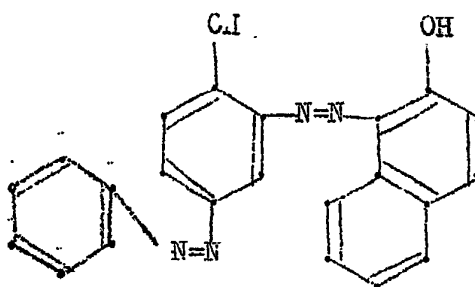
25.





Después de añadir 36,8 partes del colorante diazoico de la fórmula

5.



y 15 partes de sosa calcinada, se vuelve a destilar acotrópicamente el agua hasta que alcanza la temperatura de 108°.

10.

La solución del producto de la reacción, clarificada por filtración, se concentra en el secador de paletas, con lo que se obtiene un producto que da sobre la lana y la poliamida maticos pardooscuros y cuya solubilidad en agua es de 10 g por litro.

15.

Mediante la adición, al final de la destilación, de 2 g de un producto de condensación de formaldehído disuelto o suspendido en agua y secamiento consecutivo de la mezcla en el secador de paletas, se obtiene un polvo de color negropardusco, que da sobre la lana y la poliamida maticos

20.

pardooscuros y cuya solubilidad es de 50 g por litro.

EJEMPLO 21

25.

Se hierven a 105-117° durante 15 horas 38,9 partes del colorante monoazoico 5-nitro-2-amino-1-oxibencono → ácido-1-nafton-4-sulfónico en 500 volúmenes de n-butanol y una cantidad de $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ que contiene 5,2 partes de cromo, con lo que se desdobra el grupo de ácido sulfónico mientras se excluye por destilación acotrópica el agua que se va originando. La solución de color azul obscuro se trata con otras 38,9 partes del mismo colorante monoazoico y



30 partes de sosa calcinada y se hiervo a 105-115° durante 6 horas más. Luego se clarifica por filtración la solución colorante, de color azul obscuro, para separar las sales inorgánicas, y se la concentra.

5. Se obtiene un polvo negro, que se disuelve en agua dando coloración azul y que en baño débilmente ácido tinte la lana o la poliamida con maticos de un azul obscuro, de buenas propiedades de solidez.

REIVINDICACIONES

10. Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patentes suizas números 18724/72 del 22 de diciembre de 1972 y 16848/73 del 30 de noviembre de 1973.

15. 1.- Procedimiento para la preparación de complejos de cromo de colorantes metalizables, en forma de polvos de colorante sólidos pobres en sal hasta exentos de sal o de soluciones concentradas pobres en sal hasta exentas de sal, caracterizado por hacerse reaccionar un colorante metalizable o una mezcla de colorantes metalizables, en un disolvente orgánico no miscible o poco miscible con el agua, con un compuesto de cromo, mientras se destila acootrópicamente el agua que eventualmente se libera; eventualmente, hacerse reaccionar a continuación el complejo de cromo obtenido, cuando se trate de un complejo 1:1, en presencia de un agente básico con otro mol más de un colorante metalizable o de un compuesto incoloro complejador; separarse luego de las porciones no disueltas; y eventualmente concentrarse o evaporarse la solución de colorante obtenida,
- 20.
- 25.

ME



pobre en sal hasta exenta de sal.

5. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por destilarse acetótrópicamente el agua de la mezcla de cromación hasta que se alcanza el límite de solubilidad del agua en el disolvente orgánico empleado.

3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por hacerse reaccionar preferentemente en la primera etapa con un agente de cromación, en medio ácido, un colorante metalizable.

10. 4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por hacerse reaccionar el colorante metalizable, opcionalmente en la relación de 1:1 ó 2:1, con el agente de cromación.

15. 5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por hacerse reaccionar en su realización el colorante metalizable, en medio ácido, con un equivalente de un compuesto de cromo, mientras se destila acetótrópicamente el agua; a continuación adicionarse el complejo de cromo 1:1 obtenido un segundo equivalente del mismo colorante metalizable o de otro colorante metalizable, mientras se eleva el índice de pH; y, en caso necesario, volverse a destilar el agua acetótrópicamente y separarse de las sales inorgánicas.

20.

6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado por partirse de colorantes metalizables que están desprovistos de grupos de ácido sulfónico y de grupos carboxílicos que no participen en la formación del complejo y por tratarse la solución así obtenida de un colorante complejo 1:2, con una amina apropiada para

ME



la preparación de colorantes disolventes, separarse de las sales inorgánicas y, si se quiere, concentrarse.

5. 7.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por introducirse el agente de cromación en cantidad estequiométrica.
- 8.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por emplearse un disolvente con punto de ebullición de 80 a 180°.
10. 9.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por emplearse como disolvente alcoholes y cetonas alifáticas con 8 átomos de carbono a lo sumo.
15. 10.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por emplearse en calidad de agente de cromación cloruro de cromo (III), hidrato de óxido de cromo (III) o hidróxido de cromo (III) en presencia de ácido o bien un compuesto de cromo VI en presencia de un agente reductor y de ácido.
20. 11.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado por emplearse, en calidad de colorantes metalizables, colorantes azoicos que llevan en las posiciones orto respecto al grupo azoico: dos grupos de hidroxilo; un grupo de hidroxilo y un grupo de metoxilo; un grupo de hidroxilo y un grupo amínico; o un grupo de hidroxilo y un grupo de carboxilo.
25. 12.- Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado por emplearse colorantes azoicos de la serie bencen-azobencénica, bencen-azonaftalínica, naftalin-azonaftalínica, bencen-azopirazolónica, naftalin-azopirazolónica, bencen-azo-acetoacetoanilídica o naftalin-azo-aceto-

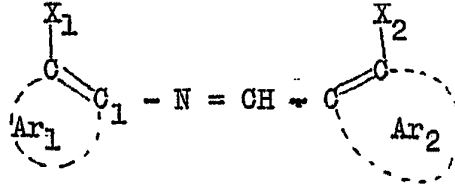
ME



acetoanilídica.

13.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado por emplearse, en calidad de colorantes metalizables, azomotinas de la fórmula

5.



en la que

Ar₁ y Ar₂ significan cada uno un anillo aromático;

10.

X₂ significa un grupo hidroxílico; y

X₁ significa un grupo hidroxílico o carboxílico.

14.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado por hacerse reaccionar agentes de cromación, en la relación de 1:1, con un colorante que contenga un grupo de ácido sulfónico.

15.

15.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado por hacerse reaccionar agentes de cromación, en la relación de 1:2, con colorantes que contienen ambos un grupo de sulfonamida o de alquilsulfona o de los que solamente uno contiene un grupo de ácido sulfónico.

20.

16.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado por hacerse reaccionar agentes de cromación, en la relación de 1:1, con un colorante de o,o'-dihidroxi-, o-metoxi-o'-hidroxi- u o-hidroxi-o'-aminoazoico.

25.

17.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 13 y 15, caracterizado por hacerse reaccionar agentes de cromación, en la relación de 1:2, con dos colorantes iguales de la serie o,o'-dihidroxi-, o-metoxi-o'-hidroxi- u o-carboxi-o'-hidroxi-azoica o de la serie o,o'-dihidroxi-azomotínica.

ME



18.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 13 y 15, caracterizado por hacerse reaccionar agentes de cromación, en la relación de 1:2, con dos colorantes diferentes del grupo de los colorantes de la serie o, o'-dihidroxi-azoica, de la serie o-metoxi-o'-hidroxi-azoica o de la serie o, o'-dihidroxi-azomotínica.

19.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 13 y 15, caracterizado por hacerse reaccionar agentes de cromación en la relación de 1:2, por una parte con un colorante o, o'-dihidroxi-, o-metoxi-o'-hidroxi-, o-carboxi-o'-hidroxi u o, o'-dihidroxi-azomotínico y por otra parte con un colorante o-hidroxi-o'-aminoazoico.

20.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado por hacerse reaccionar agentes de cromación, en la relación de 1:2, por una parte con un colorante y por otra parte con un compuesto complejador incoloro.

21.- Procedimiento para la preparación de complejos de cromo de colorantes metalizables.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 37 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 21 de diciembre de 1973.

p.a.

JAIME ISERN

p. p.

Firmado: FELIPE PRIETO

MLA.

mfe