

CAS 1-9149/=

432 660



Int. Cl. <sup>2a</sup> C09B//D06P

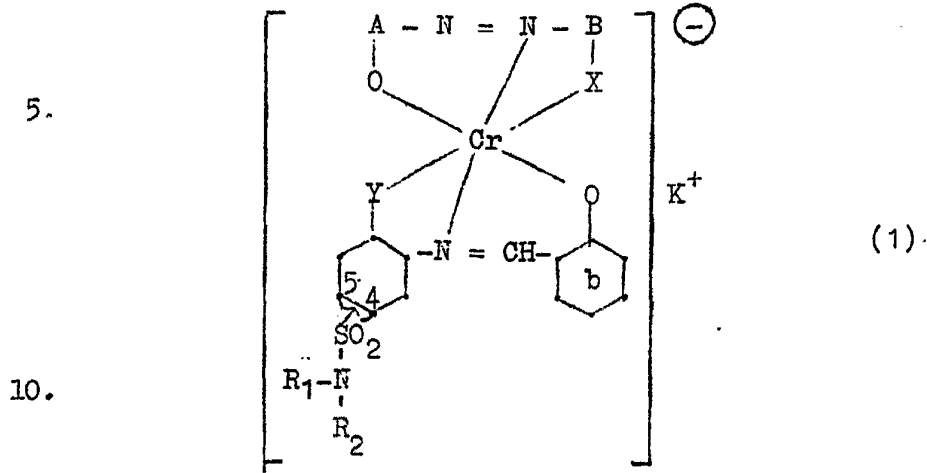
PATENTE  
DE  
INVENCION

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COLORANTES  
COMPLEJOS DE CROMO 1:2", a favor de la firma suiza  
CIBA GEIGY AG, residente en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a colorantes comple-  
jos de cromo 1:2 de la fórmula





en la que

5. A es el radical de un componente diazoico que lleva en posición orto respecto al grupo azoico el átomo de oxígeno formador de complejo;
- B es el radical de un componente de copulación que lleva en posición orto respecto al grupo azoico el grupo complejador -X-;
- X es un átomo de oxígeno, un grupo -NH o un grupo de peso molecular bajo N-alquílico, N-araquílico o N-arílico;
10. Y es un átomo de oxígeno o el grupo -COO-;
- R<sub>1</sub> es hidrógeno o un grupo alquílico de peso molecular bajo;
15. R<sub>2</sub> es un radical (substituído con un grupo carboxílico o sulfónico) de la serie bencénica o naftalínica;
- K<sup>+</sup> es un catión;  
el anillo bencénico
20. b puede llevar otro anillo bencénico más, yuxtaposado, o estar substituído con halógeno, alquilo o alcoxilo de peso molecular bajo o grupos arilazoicos;  
y los radicales
25. A y B carecen de grupos -SO<sub>3</sub>H y -COOH.

La expresión "de peso molecular bajo" designa aquí grupos con 1 a 4 átomos de carbono; la expresión "arilo" significa sobre todo el grupo fenílico y un grupo fenílico substituído con halógeno, con nitro o

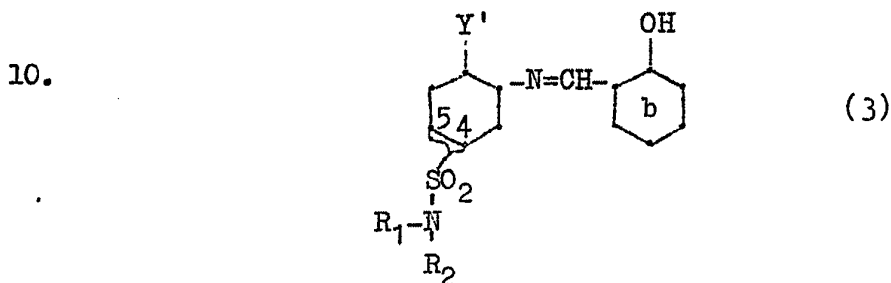


con alquilo o alcoxilo de peso molecular bajo; y por "grupo aralquílico" se entiende principalmente el grupo benzílico.

5. Los colorantes de la fórmula (1) se obtienen convirtiendo un colorante de la fórmula



o



15.

donde

A, B, X, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y b tienen el mismo significado que se les atribuye en la fórmula (1), mientras que

20.

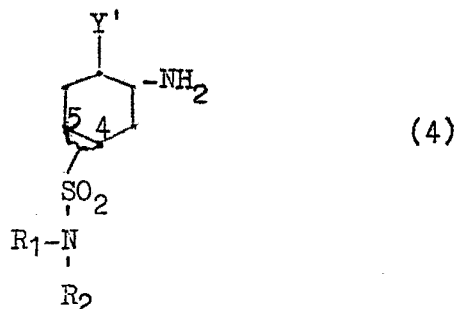
Y' significa el grupo -OH o -COOH,

25.

con un agente donador de cromo, en el complejo de cromo 1:1 y haciendo reaccionar éste a continuación con el colorante no metalizado de la fórmula (3) o (2), para formar el complejo de cromo 1:2. De preferencia se forma el complejo 1:1 del colorante azoico de la fórmula (2) y se adiciona a éste el colorante azometínico. En lugar del colorante de la fórmula (3) se pueden utilizar también, dado que forman con facilidad colorantes azometínicos, los respectivos eductos, o sea las aminas de la fórmula

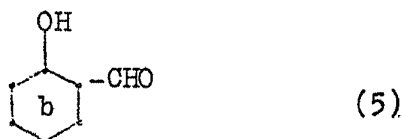


5.



y los aldehídos de la fórmula

10.



15.

En lugar de los grupos hidroxílicos capacitados para la formación del complejo, los colorantes de la fórmula (2) o (3) pueden llevar substituyentes convertibles en grupos metalizables, como, por ejemplo, grupos alcoxílicos de peso molecular bajo, y en particular grupos metoxílicos, siempre que éstos se disocian durante la cromación dando un grupo hidroxílico.

20.

25.

Los colorantes de la fórmula (2) se preparan de manera conocida por copulación. El radical A puede ser un radical de la serie bencénica o naftalínica y llevar, además del grupo complejador, los substituyentes no ionógenos usuales, como, por ejemplo, cloro, bromo, grupos de ciano o nitro, grupos alquílicos de peso molecular bajo, grupos alcoxílicos de peso molecular bajo, grupos ariloxílicos (sobre todo fenoxílicos), grupos sul-



fonamídicos y grupos sulfonamídicos N-mono- o N,N-di-substituídos, grupos sulfónicos y grupos acilamínicos.

- El concepto de "acilamino" designa aquí los grupos amínicos que están substituidos con radicales acílicos de ácidos sulfónicos, y en particular carboxílicos, alifáticos o aromáticos o de ésteres monoalquílicos o monoarílicos de ácido carbónico. El concepto de "acilo" comprende pues los grupos de peso molecular bajo de alcancilo, alcoxicarbonilo y alquilsulfonilo, como, por ejemplo, el grupo de acetilo, de cloroacetilo de propionilo, de butirilo, de metoxicarbonilo, de etoxicarbonilo, de metilsulfonilo o de etilsulfonilo, lo mismo que los grupos de arilo, de ariloxicarbonilo y de arilsulfonilo, como el grupo de benzoílo, de clorobenzoílo, de metilbenzoílo, de nitrobenzoílo, de fenoxicarbonilo, de fenilsulfonilo o de p-metilfenilsulfonilo. Grupos acilamínicos preferidos son los grupos de peso molecular bajo de alcancilamino o alcoxicarbonilamino o los grupos, eventualmente substituídos, de benzoilamino.
- En calidad de grupos sulfonamídicos mono- o di-substituídos cabe citar sobre todo los grupos sulfonamídicos substituídos con radicales de peso molecular bajo de alquilo, hidroxialquilo, alcoxialquilo, cianoalquilo, aralquilo y cicloalquilo (en particular ciclohexilo), aralquilo (en particular bencilo) o arilo. A título de grupos sulfónicos entran en cuenta principalmente los grupos de peso molecular bajo de alquilsufonilo, los grupos de peso molecular bajo de alquilsulfonilo substituídos con hidroxilo, cloro o alcóxilo de peso mo-



lecular bajo, los grupos de fenilsulfonilo, clorofenilsulfonilo, metilfenilsulfonilo, nitrofenilsulfonilo, metoxifenilsulfonilo o bencilsulfonilo.

Componentes diazoicos apropiados de coloran -

5. tes de la fórmula (2) son :
- el 2-amino-1-hidroxibenceno
  - el 2-amino-1-metoxibenceno
  - el 4-cloro- y 4,6-dicloro-2-amino-1-hidroxibenceno
  - el 4- o 5- o 6-nitro-2-amino-1-hidroxibenceno
10. el 4-cloro- y 4-metil- y 4-acetil-amino-6-nitro-2-amino-1-hidroxibenceno
- el 6-acetil-amino- y 6-cloro-4-nitro-2-amino-1-hidroxibenceno
  - el 4-ciano-2-amino-1-hidroxibenceno
15. el 4-metoxi-2-amino-1-hidroxibenceno
- la 2-amino-1-hidroxibencen-5-metil y 5-bencil-sulfona
  - la 2-amino-1-hidroxibencen-4-metil-, -etil-, -cloro-metil- y -butil-sulfona
20. la 6-cloro-, 5-nitro- y 6-nitro-2-amino-1-hidroxibencen-4-metilsulfona
- la 2-amino-1-hidroxibencen-4- o -5-sulfamida
  - la sulfo-N-metil- y sulfo-N-beta-hidroxi-etilamida
  - la 2-amino-1-metoxibencen-4-sulfanilida
25. el 4-metoxi-5-cloro-2-amino-1-hidroxibenceno
- el 4-metil-2-amino-1-hidroxibenceno
  - el 4-cloro-5-nitro-2-amino-1-hidroxibenceno
  - el 4,5-dicloro-2-amino-1-hidroxibenceno,
  - el 3,4,6-tricloro-2-amino-1-hidroxibenceno



el 6-acetilamino-4-cloro-2-amino-1-hidroxibenceno

el 4,6-dinitro-2-amino-1-hidroxibenceno

la 4-nitro-2-amino-1-hidroxibencen-5- o -6-sulfonamida

5. la 4- o 5-cloroanisidina,  
la 4- o 5-nitroanisidina,  
la 2-metoxi-5-metilanilina  
la 2,5-dimetoxianilina y  
la 2-anisidin-4- o -5-beta-hidroxietilsulfona.
10. El radical B puede derivarse especialmente de los grupos siguientes de componentes de copulación:
- naftoles, eventualmente substituidos con cloro, grupos acilamínicos, amínicos o sulfonamídicos, grupos sulfonamídicos N-mono- o N,N-di-substituidos y grupos sulfónicos (estos grupos tienen aquí el mismo significado que se ha indicado antes);
  - naftilaminas, eventualmente substituidas con halógeno (en particular, bromo), grupos metílicos, metoxílicos o sulfonamídicos, grupos sulfonamídicos mono- o di-substituidos o grupos sulfónicos;
  - 5-pirazolonas que llevan en posición 1 un radical fenílico o naftílico, eventualmente substituido con cloro, nitro, grupos alquílicos o alcoxílicos de peso molecular bajo, grupos sulfonamídicos, grupos sulfonamídicos N-alquilados o grupos sulfónicos;
  - anilidas de ácido acetoacético y anilidas de ácido benzoilacético, que eventualmente pueden estar substituidas en el núcleo anilídico con grupos de peso molecular bajo alquílicos, alcoxílicos o alquilsulfonílicos, con
- 15.
- 20.
- 25.



grupos de peso molecular bajo hidroxí-, alcoxi- o ciano-  
alquilsulfonílicos, con grupos sulfonamídicos y sulfo -  
namídicos N-alquilados y con halógeno;

- fenoles que están substituídos con grupos acilamini-

5. cos de peso molecular bajo y/o con grupos alquílicos de  
1 a 5 átomos de C y que copulan en posición orto.

Ejemplos de tales componentes de copulación

son :

- el 2-naftol
10. la 1,3- o 1,5-dihidroxinaftalina  
la 2-naftol-6-sulfonamida  
la 2-naftol-6-beta-hidroxietilsulfona  
el 1-amino-7-naftol  
el 1-acetilamino-7-naftol
15. el 1-propionilamino-7-naftol  
el 1-carbometoxiamino-7-naftol  
el 1-carboetoxiamino-7-naftol  
el 1-carbopropoxi-amino-7-naftol  
el 1-dimetilaminosulfonil-amino-7-naftol
20. el 6-acetil-2-naftol  
el 4-acetil-2-naftol  
el 4-metoxi-1-naftol  
el 4-acetil-1-naftol  
la 1-naftol-3-, -4- o -5-sulfonamida
25. la 2-naftol-3-, -4-, -5-, -6-, -7- u -8-sulfonamida  
el 5,8-dicloro-1-naftol  
el 5-cloro-1-naftol  
la 2-naftilamina  
la 1-naftilamino-4-sulfonamida



- la 2-metilaminonaftalina
- la 2-aminonaftalin-5-sulfonamida
- la 6-metil-2-aminonaftalina
- la 6-bromo-2-aminonaftalina
- 5. la 6-metoxi-2-aminonaftalina
- la 2-fenileminonaftalina
- la 2-(3'-clorofenil)-aminonaftalina
- la 2-aminonaftalin-5-sulfon-N-metilamida
- la 1,3-dimetilpirazolona
- 10. la 1-fenil-3-metil-5-pirazolona
- la 1-(2'-, 3'- o 4'-metilfenil)-3-metil-5-pirazolona
- la 1-[3'- o 4'-(beta-hidroxietilsulfonil)-fenil]-3-metil-5-pirazolona
- la 1-(3'- o 4'-aminofenil)-3-metil-5-pirazolona
- 15. la 1-(2'-metoxifenil)-3-metil-5-pirazolona
- la 1-(2'-, 3'- o 4'-clorofenil)-3-metil-5-pirazolona
- la 1-(2'-, 3'- o 4'-nitrofenil)-3-metil-5-pirazolona
- la 1-(2'-, 5'- o 3',4'-diclorofenil)-3-metil-5-pirazolona
- 20. la 1-(2'-, 3'- o 4'-sulfamoilfenil)-3-metil-5-pirazolona
- la 1-(2'-, 3'- o 4'-metilsulfonilfenil)-3-metil-5-pirazolona
- la acetoacetanilida
- 25. la acetoacet-o-anisidina
- la acetoacet-o-toluidina
- la acetoacet-o-cloroanilida
- la acetoacetanilida-3- o -4-sulfonamida
- la acetoacet-3- o -4-aminoanilida



- la acetoacet-m-xilidida
- el 4-metilfenol
- el 3-dialquilaminofenol, en particular el  
3-dimetilamino- y 3-dietilamino-fenol,
5. el 4-butilfenol
- el 4-amilfenol
- el 2 ó 3-acetilamino-4-metilfenol
- el 2-metoxicarbonilamino-4-metilfenol
- el 2-etoxicarbonilamino-4-metilfenol
10. el 3,4-dimetilfenol y
- el 2,4-dimetilfenol.

- Para la preparación del colorante azometínico de la fórmula (3), que se obtiene de manera conocida por condensación de una amina de la fórmula (4) con un aldehído de la fórmula (5), son aptas, por ejemplo, las aminas siguientes :
15. el ácido 2-amino-1-hidroxibencen-4- y -5-sulfanilido-  
-2'- o -4'-carboxílico
- el ácido 2-amino-1-hidroxi-bencen-4- y -5-sulfanilido-  
20. -2'-, 3'- o 4'-sulfónico
- el 2-amino-4-N-(6'-sulfonaftil-2')-sulfonamido-1-hidro-  
xibenceno
- la 2-amino-1-hidroxibencen-4-sulf-(N-metil- o N-etil-  
-N-carboxifenil-amida) y
25. la 2-amino-1-hidroxi-5-sulfo-(N-metil- o N-etil-N-carbo-  
xifenilamida).

Aldehídos de la fórmula (5) apropiados son,  
por ejemplo:

el aldehído 2-hidroxibenzoico

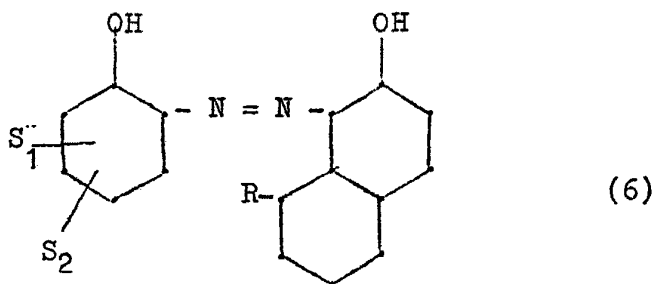


- el aldehído 3- y 5-metil-2-hidroxibenzoico
- el aldehído 3,5- y 3,6-dimetil 2-hidroxibenzoico
- el aldehído 5-butil-2-hidroxibenzoico
- el aldehído 5-cloro o -bromo-2-hidroxibenzoico
- 5. el aldehído 3- y 4-cloro-2-hidroxibenzoico
- el aldehído 3,5-dicloro-2-hidroxibenzoico
- el aldehído 3-cloro-5-metil-2-hidroxibenzoico
- el aldehído 3-metil-5-cloro-2-hidroxibenzoico
- el aldehído 3, 4- y 5-nitro-2-hidroxibenzoico
- 10. el aldehído 3,5-dinitro- y 4-cloro-5-nitro-2-hidroxibenzoico
- el aldehído 4-metoxi-2-hidroxibenzoico
- el aldehído 1-hidroxi-2-naftoico y su derivado clorado en posición 4, y
- 15. el aldehído 2-hidroxi-1-naftoico.

- Los colorantes azometínicos de la fórmula (3) que están substituídos en el componente aldehídico con un grupo arilazoico se obtienen copulando de manera conocida un compuesto de diazonio aromático con un o-hidroxialdehído y condensando con aminas de la fórmula (4)
- 20. el arilazo-hidroxialdehído resultante.

- De preferencia se eligen colorantes azoicos de la fórmula (2) en los que A sea un radical de la serie bencénica o naftalínica y B sea el radical de un naftol copulante en posición orto respecto al grupo hidroxílico.
- 25.

Un grupo preferido de tales colorantes azoicos corresponde a la fórmula



5.

en la que

$S_1$  es un átomo de hidrógeno o lo mismo que  $S_2$ ;

$S_2$  es cloro, bromo un grupo de nitro o ciano,

10.

un grupo de peso molecular bajo alquílico, alcóxílico, alcanoilamínico o alcóxicarbo-  
nilamínico, un grupo alquilsulfonílico de  
peso molecular bajo, un grupo fenilsulfonili-  
co, el grupo  $-SO_2NH_2$  o un grupo de peso mo-

15.

lecular bajo N-meno- o N,N-di-alquilsulfona-  
mídico;

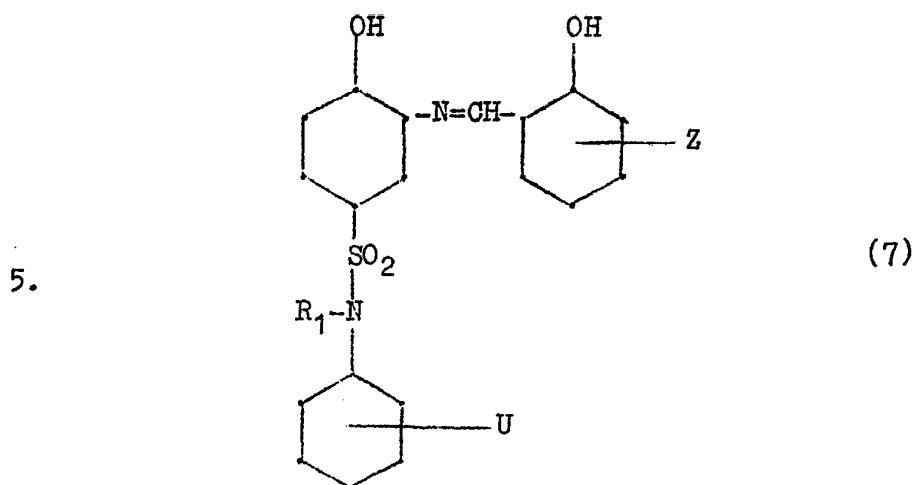
y

R es un átomo de hidrógeno, un grupo de peso  
molecular bajo alcanoilamínico o alcóxicarbo-  
nilico o un grupo benzoilamínico,

20.

En calidad de componentes para los colorantes  
azometínicos de la fórmula (3) se eligen como aminas pre-  
ferentemente 2-amino-4-N-(sulfofenil o carboxifenil)-  
-sulfonamido-1-hidroxibencenos o 2-amino-4-N-(sulfonaf-  
til o carboxinaftil)-sulfonamido-1-hidroxibencenos; y  
25. como componentes aldehídicos, el aldehído salicílico y  
sus derivados.

Un grupo preferido de colorantes azometínicos  
lo constituyen los de la fórmula



10. en la que

U es un grupo  $-\text{COOH}$  o  $-\text{SO}_3\text{H}$ , que con ventaja se halla en posición orto;

Z es un átomo de hidrógeno o un grupo arilazoico, preferentemente en posición para respecto al grupo  $-\text{OH}$ ; y

15.

$\text{R}_1$  es un grupo alquílico de peso molecular bajo o, de preferencia, un átomo de hidrógeno.

Z, en el significado de grupo arilazoico, corresponde preferentemente a la fórmula

20.



en la que

D significa un radical fenílico (eventualmente substituído con halógeno, con alquilo o alcoxilo inferior o con nitro) o un radical naftílico.

25.

La conversión del colorante monoazoico de la fórmula (2) o del colorante azometínico de la fórmula (3) en el complejo de cromo 1:1 se efectúa por los métodos corrientes, ya conocidos; por ejemplo, haciéndolo reac



- cionar en medio ácido con una sal del cromo trivalente (como el formiato de cromo, el sulfato de cromo, el hexahidrato de cloruro de cromo o el fluoruro de cromo), a temperatura de ebullición o, eventualmente, a temperaturas que superen los 100°C. El cromo trivalente puede producirse también en la mezcla reaccional a partir de compuestos de cromo hexavalente (por ejemplo, cromato) si al mismo tiempo se añade un agente reductor (por ejemplo, butanol). En general es recomendable efectuar la metalización en presencia de disolventes orgánicos, como alcoholes o cetonas.
- 5.
- 10.

- La reacción del complejo de cromo 1:1 del colorante de la fórmula (2) o (3) con el colorante desmetalizado de la fórmula (3) o (2) o respectivamente la reacción de crisol único entre un complejo de cromo 1:1 de un colorante de la fórmula (2), una amina de la fórmula (4) y un aldehído de la fórmula (5) se realiza convenientemente en medio neutro hasta débilmente alcalino, en recipiente abierto o cerrado y a temperatura normal o elevada (por ejemplo, a temperaturas entre 50 y 120°C). Se puede actuar en disolventes orgánicos (por ejemplo, en alcoholes o cetonas) o en solución acuosa, en cuyo caso la adición de disolventes (como, por ejemplo, alcoholes, formamida, etc.) puede en ocasiones acelerar la reacción. Se recomienda por lo general hacer reaccionar entre sí las cantidades más equivalentes que sea posible del complejo de cromo 1:1 y del colorante desmetalizado, y la relación molecular entre el colorante desmetalizado y el complejo 1:1 es convenientemente de 0,85 : 1 a lo
- 15.
- 20.
- 25.



sumo; un exceso de colorante metalizado resulta normalmente menos perjudicial que un exceso de colorante desmetalizado. Cuanto más cercana a 1:1 se halla esta relación, tanto más ventajoso es por lo general el resultado.

5.

Los nuevos complejos mixtos cromados que se obtienen por este procedimiento se aíslan con ventaja en forma de sus sales, en particular alcalinas (sobre todo, sódicas) o también amónicas o sales de aminas orgánicas con átomo de nitrógeno cargado positivamente,

10.

y se prestan para teñir y estampar materiales de poliamidas naturales, como seda, lana y cuero, pero sobre todo para teñir y estampar fibras de poliamida sintética como, por ejemplo, las fibras de superpoliamidas o

15.

de superpoliuretanos. Principalmente en forma de sus sales alcalinas, tienen buena solubilidad en agua y sirven para teñir en baño neutro o débilmente ácido (por ejemplo, acidificado con ácido acético).

20.

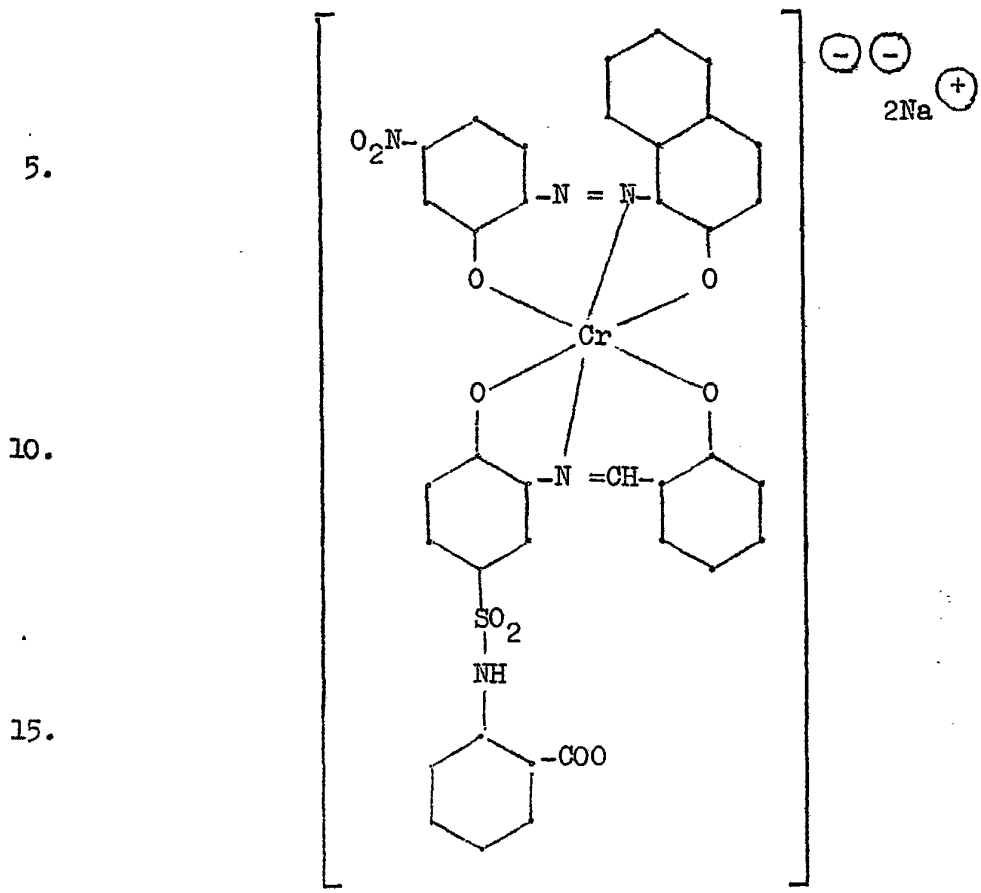
Los nuevos colorantes presentan buen poder de prensión tanto a las poliamidas naturales como a las poliamidas sintéticas y dan tinturas iguales, de buena solidez a la luz, al lavado, al agua, al sudor, al batanado, al decatizado, a la carbonización, a los álcalis, a los ácidos y al frote.

25.

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



EJEMPLO 1



Se suspenden en 500 partes de etilenglicol 35,9 partes del compuesto complejo de cromo del tipo de 1 átomo de cromo: 1 molécula de colorante, que corresponde a 5,2 partes de cromo y 30,9 partes del colorante monoazoico a base de 5-nitro-2-amino-1-hidroxibenceno, diazoado, y 2-hidroxinaftalina, con 30,8 partes de 2-amino-1-hidroxi-bencen-4-sulfo-2'- carboxianilida y 12,2 partes de aldehído salicílico, así como 18 partes de carbonato sódico en forma de solución acuosa al 20%. Se calienta la mezcla a 80-85° y se la mantiene a esta



temperatura hasta que las sustancias de partida se han desvanecido. Se precipita el nuevo colorante cromado por adición a solución saturada de cloruro sódico, se le separa por filtración y se le seca. Después de secado, constituye un polvo oscuro, que en baño neutro hasta débilmente ácido tiñe la lana y el material de poliamida con matices verdeoliváceos. Las tinturas manifiestan buenas propiedades de solidez.

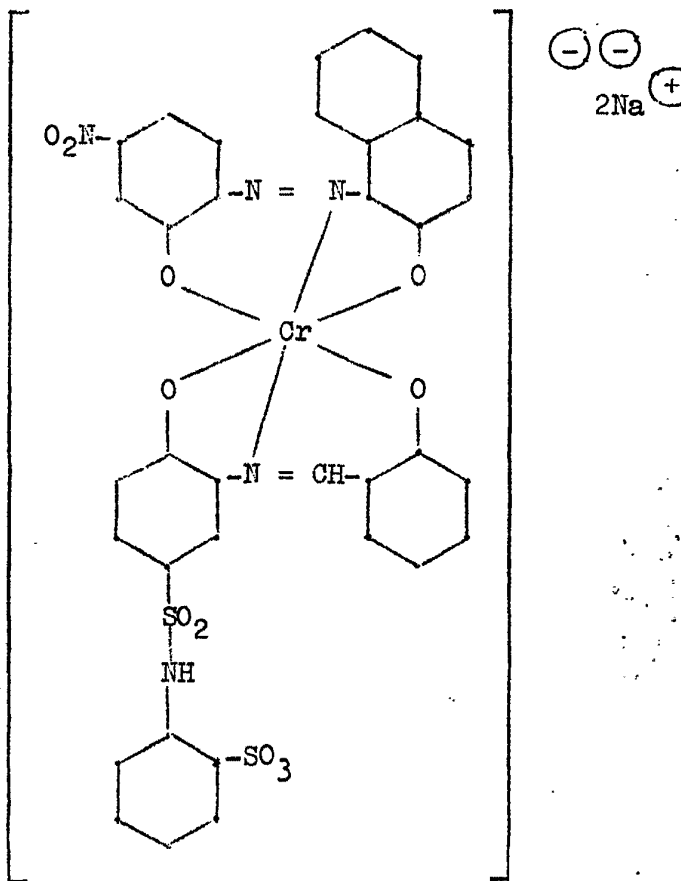
EJEMPLO 2

10.

15.

20.

25.



Se disuelven en 500 volúmenes de n-butanol 30,9 partes de colorante monoazoico a base de 5-nitro-2-amino-1-hidroxibenceno, diazoado, y 2-hidroxinaftalina. Después de añadir 26,65 partes de hexahidrato de cloruro de

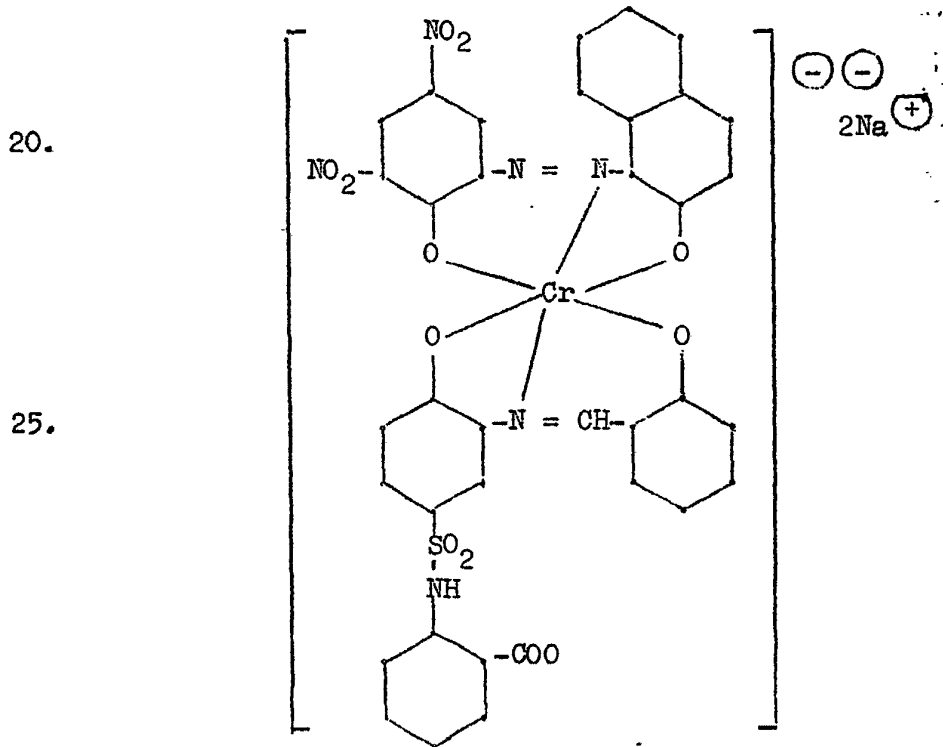


5. cromo, se agita a 110-115° mientras se separa acetóricamente el agua que se va originando. La cromación queda terminada al cabo de 1 a 2 horas. Luego se trata la solución de colorante con 34,4 partes de anilida de ácido 2-amino-1-hidroxibencen-4-sulfo-(2'-sulfónico), 12,2 partes de aldehído salicílico y 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 evapora la solución de colorante.
10. te.

Se obtiene un polvo negro, que se disuelve extraordinariamente bien en agua, dando color verdeoliváceo, y que en baño neutro hasta débilmente ácido tinte la lana y el material de poliamida con matices verde oliváceos de propiedades de solidez generalmente buenas y muy buena resistencia a la luz.

15.

EJEMPLO 3

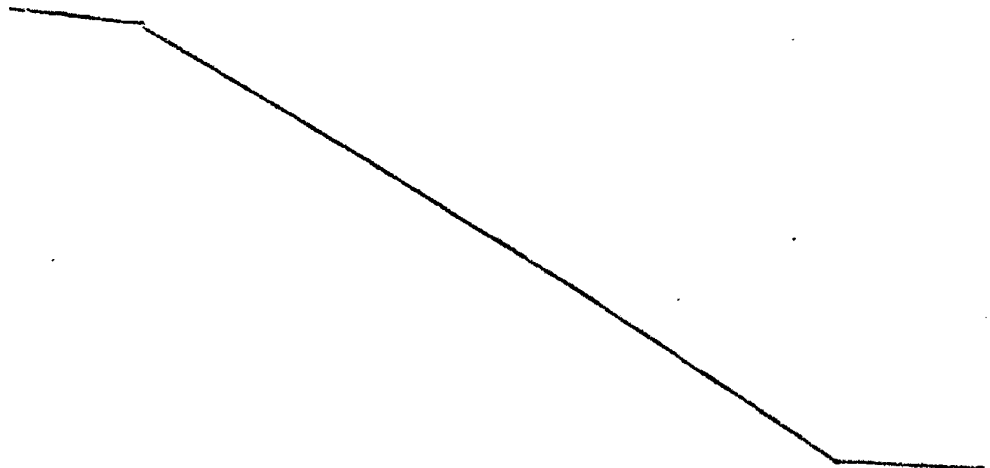




- A 120-125° se agitan en 500 volúmenes de etilenglicol 35,4 partes del colorante monoazoico a base de 4,6-dinitro-2-amino-1-hidroxibenceno, diazoado, y 2-hidroxinaftalina con 26,65 partes de hexahidrato de cloruro de cromo, hasta que el compuesto de partida ha desaparecido. Luego se trata la solución del colorante complejo de cromo, del tipo 1 átomo de cromo : 1 molécula de colorante, con 30,8 partes de 2-amino-1-hidroxibencen-4-sulfoantranilida, 12,2 partes del aldehído salicílico y 80 volúmenes de solución de sosa al 20 % y se agita por 1 a 2 horas más, a 80-85°, para la aposición. Terminada la reacción, se precipita por adición de solución saturada de cloruro sódico el colorante cromado asimétrico, se le separa por filtración y se le seca.
- 5.
- 10.
- 15.

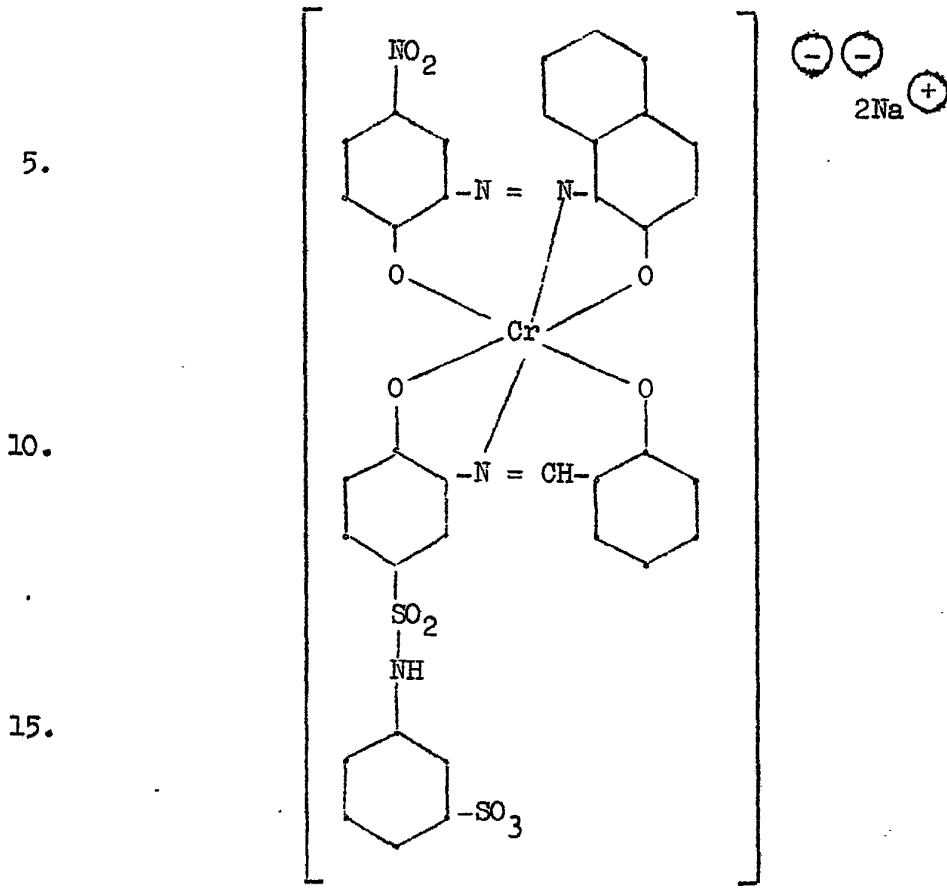
Este colorante constituye un polvo negro, que se disuelve en agua dando color verdeoliváceo y que en baño débilmente ácido tiñe la lana o el material de poliamida, lo mismo que el cuero, con matices gris-oliváceos de propiedades de solidez generalmente buenas.

20.





EJEMPLO 4



20. Se disuelven en 400 volúmenes de metiliso -  
butilcetona 30,9 partes del colorante monoazoico a ba-  
se de 4-nitro-2-amino-1-hidroxibenceno, diazoado. y 2-  
-naftalina. Después de añadir 26,65 partes de hexahi -  
drato de cloruro de cromo, se agita por 1 a 2 horas a  
25. 105-117° mientras se elimina azeotrópicamente el agua  
que se va produciendo. Luego se trata la solución de  
colorante con 30 partes de sosa calcinada, 34,4 partes  
de anilida de ácido 2-amino-1-hidroxibencen-4-sulfo-(3'-  
sulfónico) y 12,2 partes de aldehído salicílico y se



agita por 1 a 2 horas más, a 110-117°. Terminada la reacción, se clarifica por filtración la mezcla reaccional y se evapora la solución colorante.

5.

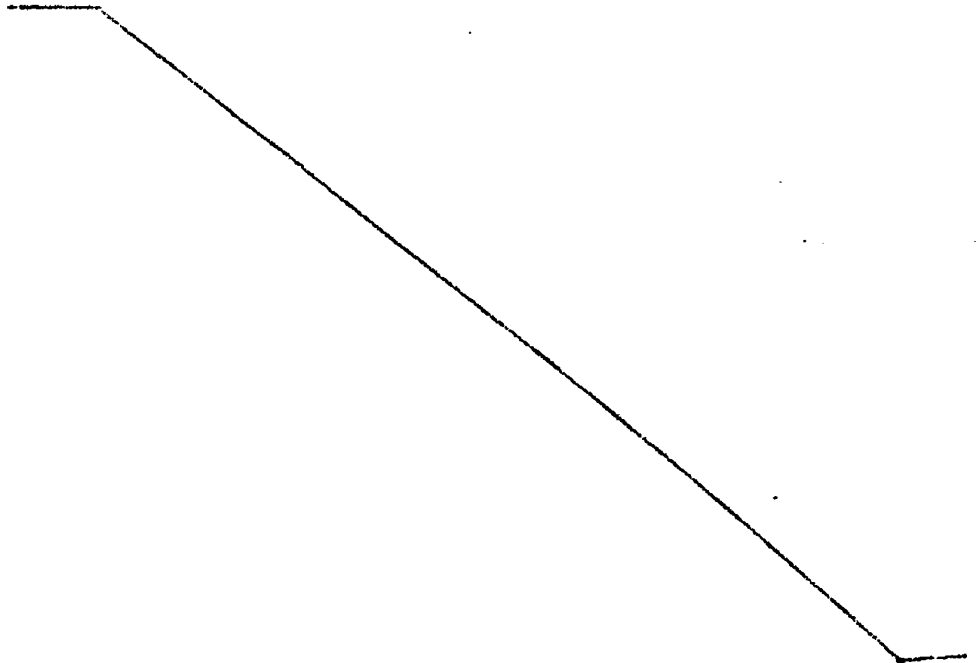
Se obtiene un polvo oscuro, que se disuelve bien en agua y que tiñe la lana y el material de poliamida con matices pardos de muy buenas propiedades de solidez.

10.

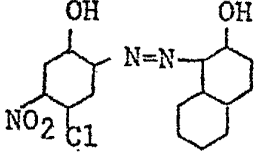
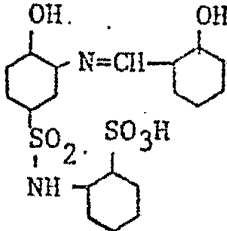
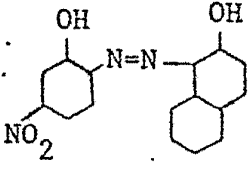
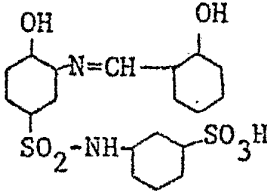
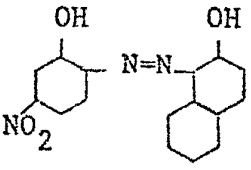
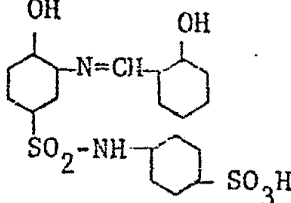
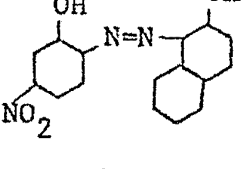
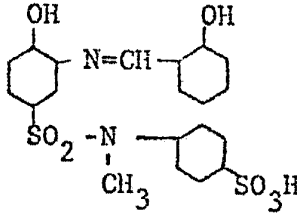
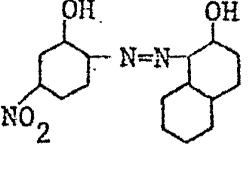
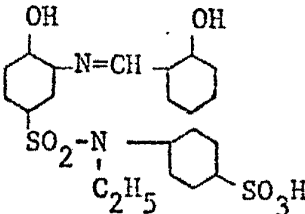
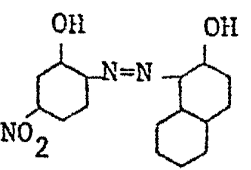
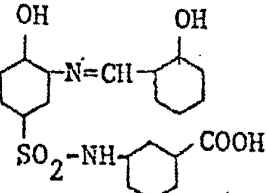
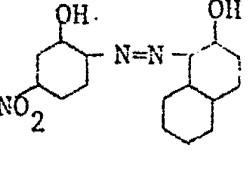
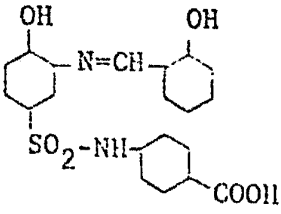
Si se procede tal como se ha descrito en los Ejemplos 1 a 4 pero empleando cantidades equivalentes de los complejos de cromo 1:1 y respectivamente los colorantes azometínicos reseñados en la tabla que sigue, se obtienen colorantes complejos de cromo 1:2 que tiñen la lana y la poliamida con los matices indicados en la última columna de la tabla, con propiedades de solidez

15.

igualmente buenas.





Nº	Complejo de cromo 1:1 a base de:	Colorante azometínico	Matiz
5. 1.			verde olivaceo
10. 2.			"
15. 3.			"
20. 4.			"
25. 5.			"
25. 6.			"
7.			"



Nº	Complejo de cromo 1:1 a base de:	Colorante azometínico	Matiz
5. 8.			pardo
9.			anaran- jado
10. 10.			Id.
15. 11.			amarillo
20. 12.			olivaceo
25. 13.			pardo

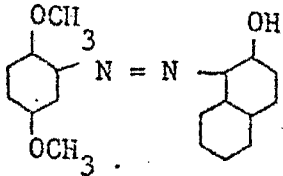
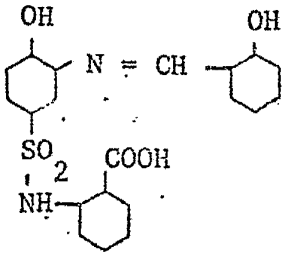
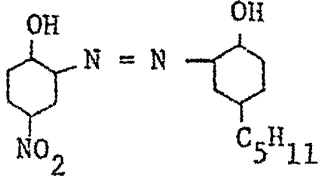
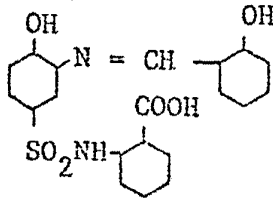
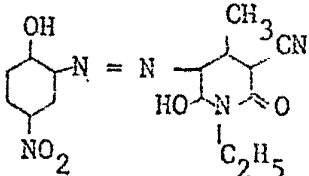
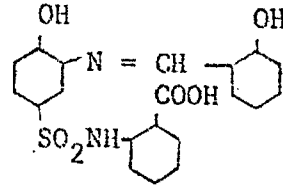
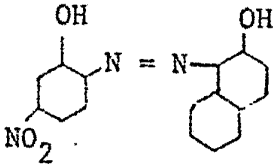
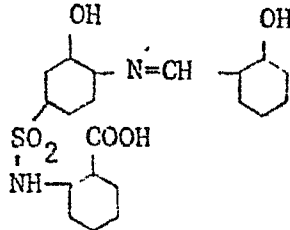
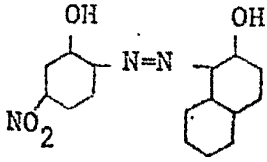
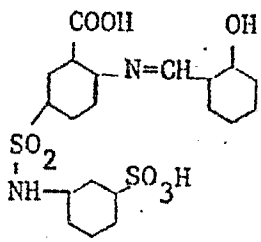
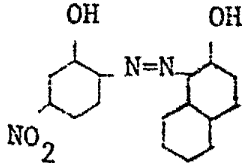
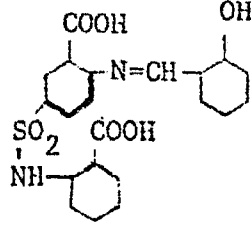


Nº	Complejo de cromo 1:1 a base de:	Colorante azometínico	Matiz
5. 14.			pardo
10. 15.			id.
15. 16.			verde
20. 17.			id.
25. 18.			id.
19.			verde olivaceo



Nº	Complejo de cromo 1:1 a base de:	Colorante azometínico	Matiz
5. 20.			verde olivaceo
10. 21.			id.
15. 22.			id.
20. 23.			id.
25. 24.			id.



Nº	Complejo de cromo 1:1 a base de:	Colorante azometínico	Matiz
5. 25.			verde oliváceo
10. 26.			pardo
15. 27.			id.
20. 28.			oliváceo
25. 29.			gris-azul
30.			id.



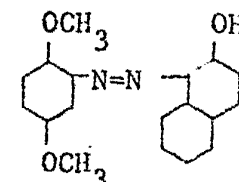
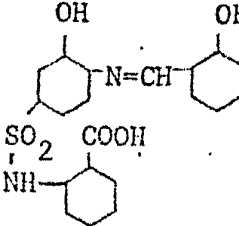
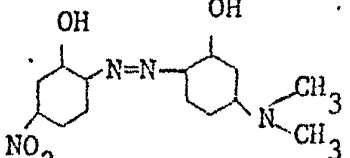
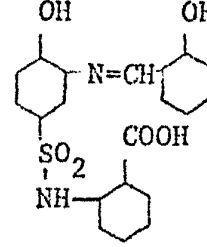
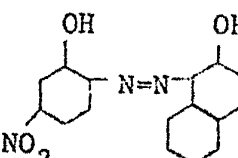
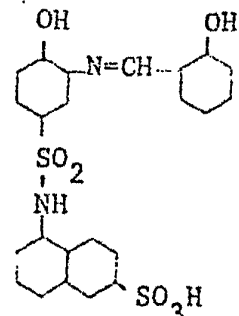
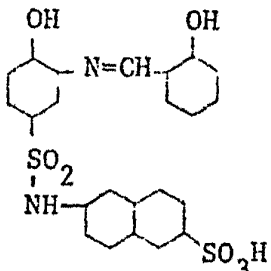
5.

10.

15.

20.

25.

Nº	Complejo de cromo 1:1 a base de:	Colorante azometínico	Matiz
31.			gris oliváceo
32.			oliváceo
33.			verde oliváceo
34.	id.		id.



Prescripción tintórea para la lana:

- Se disuelven en 4000 partes de agua, 4 partes del colorante cromado del Ejemplo 3 y se introducen en el baño tintóreo, a 40-50°, 100 partes de lana bien humedecida. Se añaden 2 partes de ácido acético al 40%, se calienta el baño en el curso de 1/2 hora hasta ebullición y se mantiene a esta temperatura durante 3/4 de hora. Luego se enjuaga la lana con agua fría y se la seca. La tintura gris olivácea, se distingue por buenas propiedades de solidez a la humedad y gran resistencia a la luz.
- 5.
- 10.

Prescripción tintórea para la poliamida:

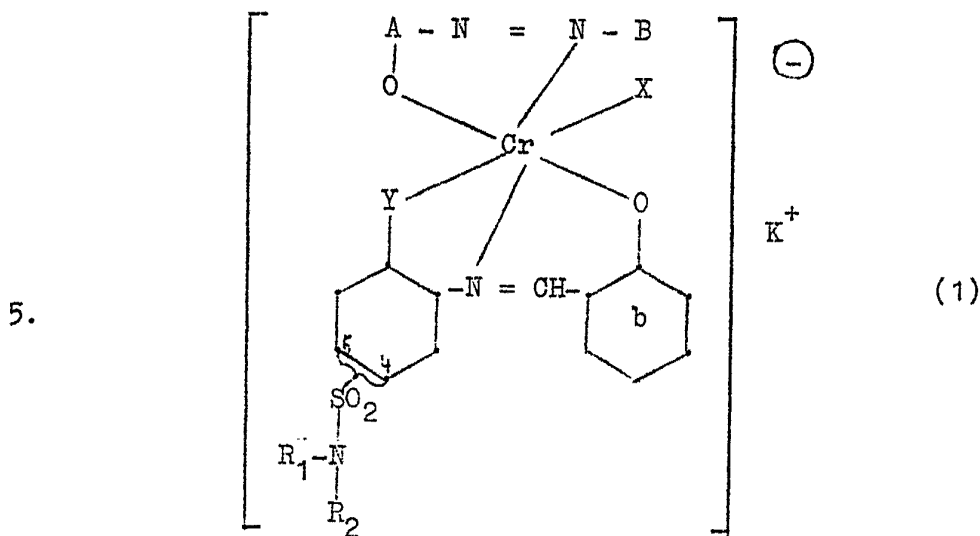
- En un baño tintóreo constituido por 3000 partes de agua, 5 partes de ácido acético al 40%, 10 partes de sulfato sódico y 2 partes del complejo de cromo mencionado en el Ejemplo 1 se introducen, a temperatura de 50 a 60°, 100 partes de tejido de nilón 6,6. Después de calentar el baño hasta ebullición en el curso de media hora, se tinte durante una hora todavía a temperatura de ebullición. Después de enjuagar y secar, se obtiene una tintura verdeolivácea uniforme.
- 15.
- 20.

REIVINDICACIONES

- Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente suiza núm. 17196/73 del 7 de diciembre de 1973.
- 25.

1.- Procedimiento para la preparación de colorantes complejos de cromo 1:2, de la fórmula

76



10. en la que
- A es el radical de un componente diazoico que lleva en posición orto respecto al grupo azoico el átomo de oxígeno complejador;
  - B es el radical de un componente de copulación que lleva en posición orto respecto al puente azoico el grupo complejador -X-;
  - X es un átomo de oxígeno, un grupo -NH, un grupo N-alquílico de peso molecular bajo, un grupo N-aralquílico o un grupo N-arílico;
  - Y es un átomo de oxígeno o el grupo -COO;
  - R<sub>1</sub> es hidrógeno o un grupo alquílico de peso molecular bajo;
  - R<sub>2</sub> es un radical (substituído con un grupo carboxílico o sulfónico) de la serie bencénica o naftalínica;
  - K<sup>+</sup> es un catión;
  - y el anillo bencénico
  - b puede llevar otro anillo bencénico más,

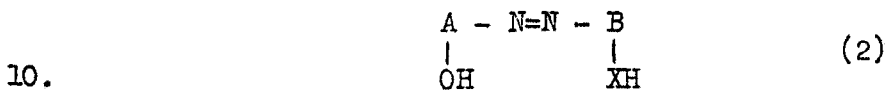
*76*



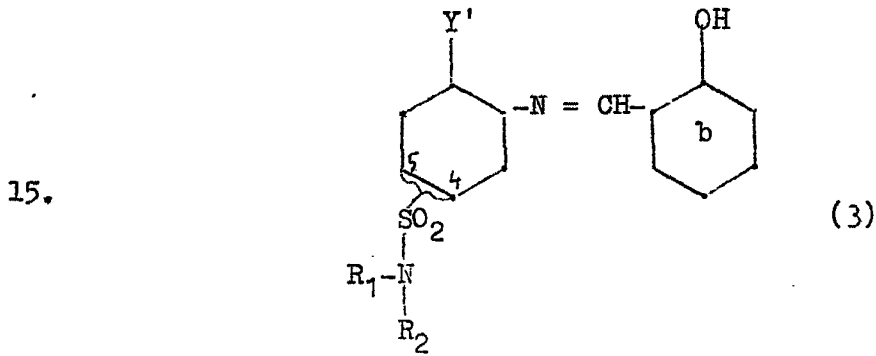
yuxtacondensado, o estar substituído con halógeno, nitro, grupos alquílicos o alco-xílicos de peso molecular bajo o grupos ari-lazoicos,

5. además de que los radicales

A y B están desprovistos de grupos  $-SO_3H$  y  $-COOH$ , caracterizado por convertirse un colorante de la fórmula (2)



o un colorante de la fórmula (3)



20. donde

A, B, X, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y b tienen el mismo significado que se les atribuye en la fórmula (1),

mientras que

Y' significa el grupo  $-OH$  o  $-COOH$ ,

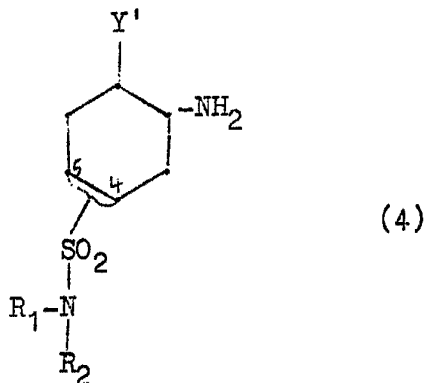
25. con un agente donador de cromo, en el complejo de cromo 1:1 y hacerse reaccionar éste a continuación con el colorante no metalizado de las fórmulas (3) o (2), para formar el complejo de cromo 1:2.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1,



caracterizado por convertirse un colorante de la fórmula (2) en el complejo de cromo 1:1 y hacerse reaccionar éste a continuación con un colorante azometínico de la fórmula (3) o con una mezcla de una amina de la fórmula

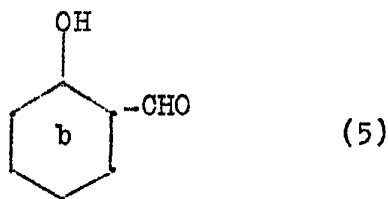
5.



10.

y de un aldehído de la fórmula

15.



20.

3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por partirse de colorantes de las fórmulas (2) y (3) en los que A es un radical de la serie bencénica o naftalínica y B significa el radical de un nafteno que copula en posición orto respecto al grupo hidroxílico complejador.

25.

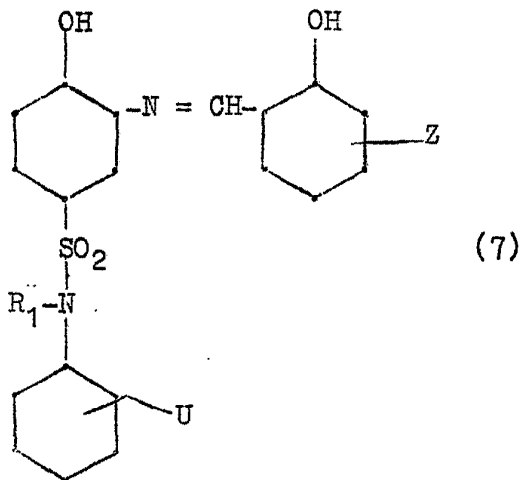
4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por partirse de un colorante de la fórmula (2) en el que -XH significa un grupo -OH.

5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por partirse de un colorante azo-



metínico de la fórmula (7)

5.



10.

en la que

U es un grupo COOH o SO<sub>3</sub>H;

Z significa un átomo de hidrógeno o un grupo arilazoico;

15.

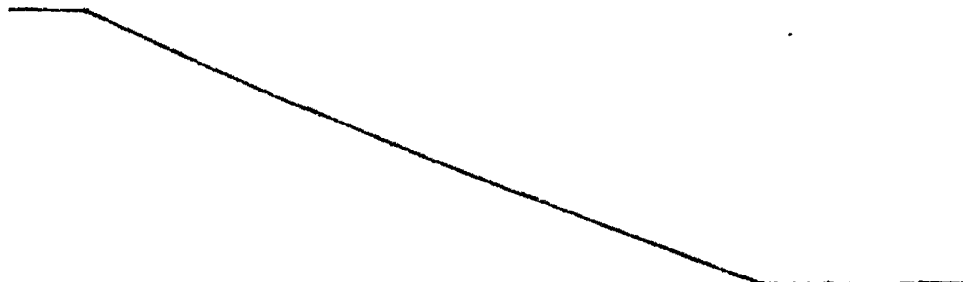
y

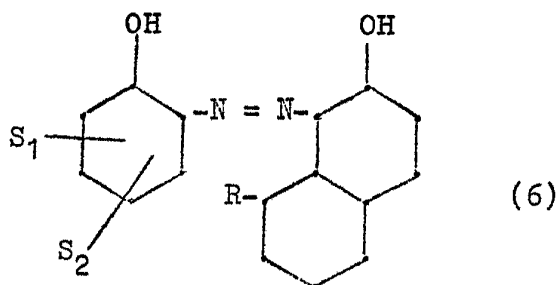
R<sub>1</sub> tiene el mismo significado que en la fórmula (1).

20.

6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado por partirse de un colorante azometínico de la fórmula (7) en el que U se halla en posición orto del núcleo bencénico.

25.





5.

en la que

10.  $S_1$  significa un átomo de hidrógeno o lo mismo que  $S_2$ ;

15.  $S_2$  significa cloro, bromo, un grupo de nitro o ciano, un grupo de peso molecular bajo alquílico, alcoílico, alcanoilamínico o alcocarbonilamínico, un grupo de peso molecular bajo alquilsulfonílico, un grupo fenilsulfonílico, el grupo  $-SO_2NH_2$  o un grupo de peso molecular bajo N-mono- o N,N-di-alquilsulfonamídico;

y

20. R es un átomo de hidrógeno, un grupo de peso molecular bajo alcanoilamínico o alcocarbonilamínico o un grupo benzoilamínico, y de un colorante azometínico de la fórmula (7) en el que  $R_1$  es hidrógeno.

25. 8.- Procedimiento según las reivindicaciones 6 y 7, caracterizado por partirse de un colorante azometínico de la fórmula (7) en el que Z es hidrógeno o un radical de la fórmula



(8)

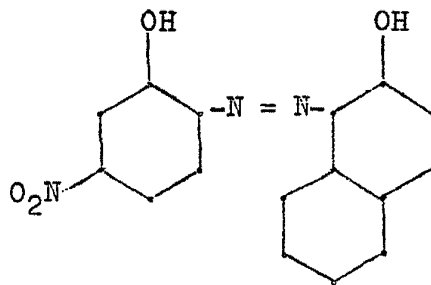
donde

D significa un radical fenílico (eventualmente sustituido con halógeno, alquilo o alcoxilo inferior o nitro) o un radical naftílico.

5.

9.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por partirse de un colorante azoico de la fórmula

10.

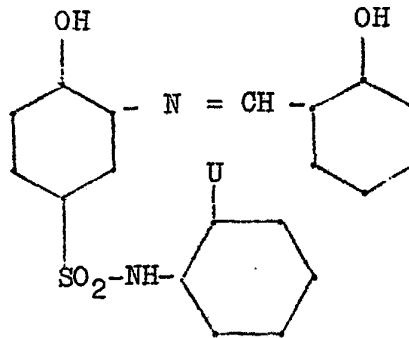


(12)

15.

y de un colorante azometínico de la fórmula

20.



(13)

25.

donde

U es el grupo COOH o SO<sub>3</sub>H.

10.- Procedimiento para la preparación de colorantes complejos de cromo 1:2.



Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 35 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 6 Diciembre 1974

P. a.

JAIME ISERN

P. a.

Firmado: JOSE L. MORA

MIA.

76