



433 081

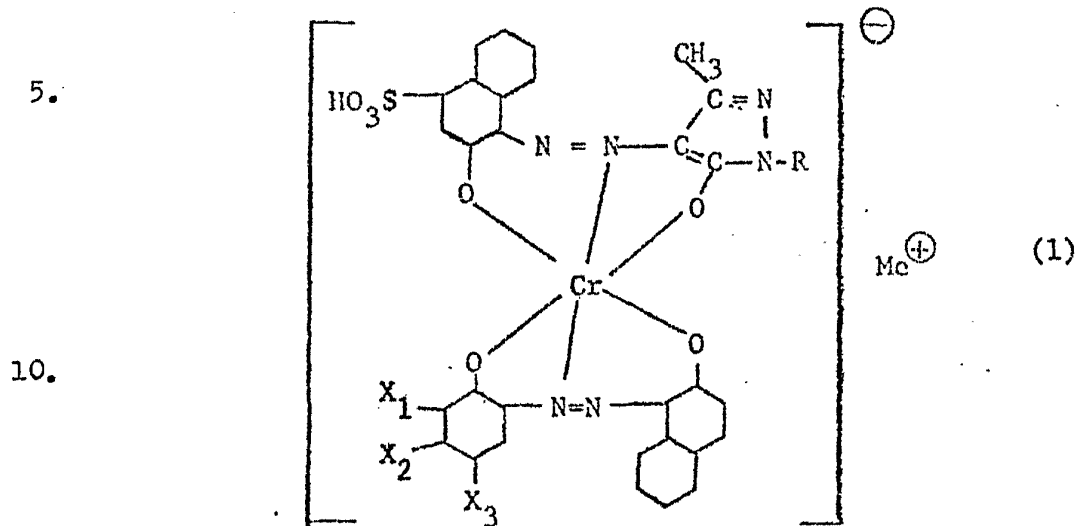
P A T E N T E  
D E  
I N V E N C I O N

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 nuevos colorantes complejos de cromo de la fórmula





en la que uno de los símbolos

$X_1$ ,  $X_2$  y  $X_3$  es hidrógeno y los otros son cada uno hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo nitro o un grupo de metilo o metoxilo;

5.

R es un radical fenílico, eventualmente substituido con halógeno, con alcoxilo de peso molecular bajo, con alquilo de peso molecular bajo o con nitro;

y

10.

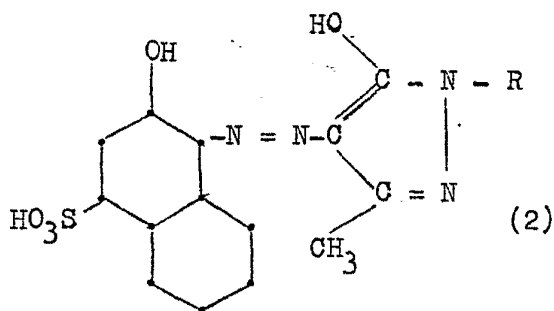
Me<sup>+</sup> es un catión.

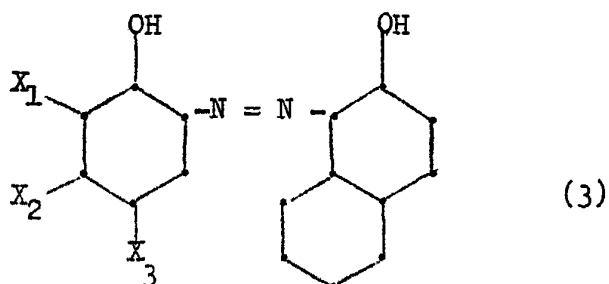
Por "halógeno" se entienden aquí sobre todo cloro y bromo, y la expresión "de peso molecular bajo" designa radicales con 1 a 4 átomos de C.

15.

Los nuevos colorantes complejos de cromo se preparan convirtiendo uno de los colorantes azóicos de las fórmulas

20.





10. 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). De preferencia se prepara el complejo de cromo 1:1 a partir del colorante de la fórmula (2) y se le anexa el colorante de la fórmula (3).

15. Los colorantes monoazoicos de la fórmula (2) se obtienen de manera conocida por copulación de ácido 1-amino-2-hidroxi-naftalin-4-sulfónico, diazoado, con una 3-metil-5-pirazolona; y los de la fórmula (3), por copulación de un aminofenol, diazoado, con beta-naftol.

Componentes de copulación apropiados para los colorantes de la fórmula (2) con, por ejemplo:

- 20.
- la 1-(2'-etilfenil)-3-metil-5-pirazolona
  - la 1-(4'-bromofenil)-3-metil-5-pirazolona
  - la 1-(2'-cloro-6'-metilfenil)-3-metil-5-pirazolona
  - la 1-(3'-nitrofenil)-3-metil-5-pirazolona y en particular la 1-fenil-3-metil-5-pirazolona
  - la 1-(2'-, 3'- o 4'-clorofenil)-3-metil-5-pirazolona



la 1-(2',5'- o 3',4'-diclorofenil)-3-metil-5-pirazolona

la 1-(2',5'-dibromofenil)-3-metil-5-pirazolona

la 1-(2',4',6'-triclorofenil)-3-metil-5-pirazolona

y

5. la 1-(4'-metoxifenil)-3-metil-5-pirazolona.

En calidad de componentes diazoicos para los colorantes de la fórmula (3) entran en cuenta:

el 2-amino-1-hidroxibenceno

el 4- o 5-cloro-2-amino-1-hidroxibenceno

10. el 4- o 5-cloro-2-amino-1-hidroxibenceno

el 4-metil-2-amino-1-hidroxibenceno

el 4-metoxi-2-amino-1-hidroxibenceno

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

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

15. el 4-cloro-5-nitro-2-amino-1-hidroxibenceno

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

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

y

el 6-nitro-4-metil-2-amino-1-hidroxibenceno.

20. Se prefieren aquí los aminofenoles que no lleven ningún otro sustituyente que un grupo nitro o, en particular, un átomo de cloro o un grupo metílico. De preferencia estos sustituyentes se hallan en posición para respecto al grupo hidroxílico.

25. La conversión de los colorantes de la fórmula (2) o (3) en el complejo de cromo 1:1 se realiza por los métodos usuales, ya conocidos; por ejemplo, haciéndolo reaccionar en medio ácido con una sal del cromo triva-



- lente (como el formiato de cromo, el sulfato de cromo o el fluoruro de cromo) a temperatura de ebullición o, eventualmente, a temperaturas que superan los 100°C.
- El cromo trivalente puede producirse también en la mezcla reaccional, a partir de compuestos de cromo hexavalente, si al mismo tiempo se añade un agente reductor, como, por ejemplo, glucosa. Se recomienda en general efectuar la metalización en presencia de disolventes orgánicos. De preferencia se actúa en lo posible con exclusión del agua, en disolventes orgánicos, como alcoholes o cetonas.
- Por lo general resulta ventajoso no secar, después de haberlos preparado y precipitado, los colorantes de partida necesarios para este procedimiento, sino pasarlos a la elaboración ulterior en forma de pasta húmeda.
- La reacción del complejo de cromo 1:1 del colorante de la fórmula (2) o respectivamente (3) con el colorante desmetalizado de la fórmula (3) o respectivamente (2) se efectúa 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 las adiciones de disolventes (como, por ejemplo, alcoholes o dimetilformamida) pueden en ocasiones facilitar la reacción. Se recomienda en general hacer reaccionar entre sí las cantidades más equivalentes que sea posible



del complejo cromado 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 menos y de 1:0,85 a lo 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.

En lugar de colorantes homogéneos de la fórmula (2) o (3) se pueden emplear también mezclas de colorantes azoicos correspondientes. De este modo se obtienen matices muy interesantes.

Los nuevos complejos mixtos cromados obtenibles por este procedimiento se aíslan ventajosamente en forma de sus sales, en particular las alcalinas (sobre todo las sódicas) o también las amónicas o sales de aminas orgánicas con átomo de nitrógeno cargado positivamente, y son aptos para teñir y estampar los más diversos materiales, pero sobre todo para teñir materiales nitrogenados, como seda, cuero y en especial lana, lo mismo que fibras sintéticas a base de poliámidas o de poliuretanos. Son apropiados sobre todo para teñir en baño débilmente alcalino, neutro o débilmente ácido (por ejemplo, acidificado con ácido acético). Las tinturas que así se obtienen son regulares y tienen buena resistencia a la luz, al lavado, al batanado, al decatizado y a la carbonización.

En los ejemplos que siguen, mientras no se



haga constar otra cosa, las partes son partes en peso, y los porcentajes, porcentajes en peso; las temperaturas están expresadas en grados centígrados.

EJEMPLO 1

5. Se agitan a 90-95°C durante 3 horas en 1500 partes de agua y 30 partes de bicarbonato sódico 47,4 partes del complejo crómico 1:1 del colorante monoazoico que se obtiene por copulación de ácido diazóxico con 1-fenil-3-metil-5-pirazolona, más 29,85 partes del colorante monoazoico a base de 4-cloro-2-amino-1-oxibenceno y 2-naftol. El colorante formado se precipita con cloruro sódico, se filtra y se seca. Se le obtiene en forma de un polvo oscuro, soluble en agua, que tiñe la lana o la poliamida con matices violados puros de excelentes propiedades de solidez.
- 10.
- 15.

EJEMPLO 2

- Si por procedimiento análogo se hacen reaccionar 27,8 partes del colorante a base de 4-metil-2-amino-1-oxibenceno y 2-naftol con 47,4 partes del complejo crómico 1:1 descrito en el Ejemplo 1, se obtiene un colorante de propiedades semejantes.
- 20.

- Se obtienen otros colorantes que tiñen la poliamida o la lana con matices violados o rojoviolados procediendo, de manera análoga, a la reacción de los complejos crómicos 1:1 de los compuestos monoazoicos indicados en la columna I de la tabla que sigue con los compuestos monoazoicos desmetalizados que se reseñan en la columna II.
- 25.



5.  
10.  
15.  
20.  
25.

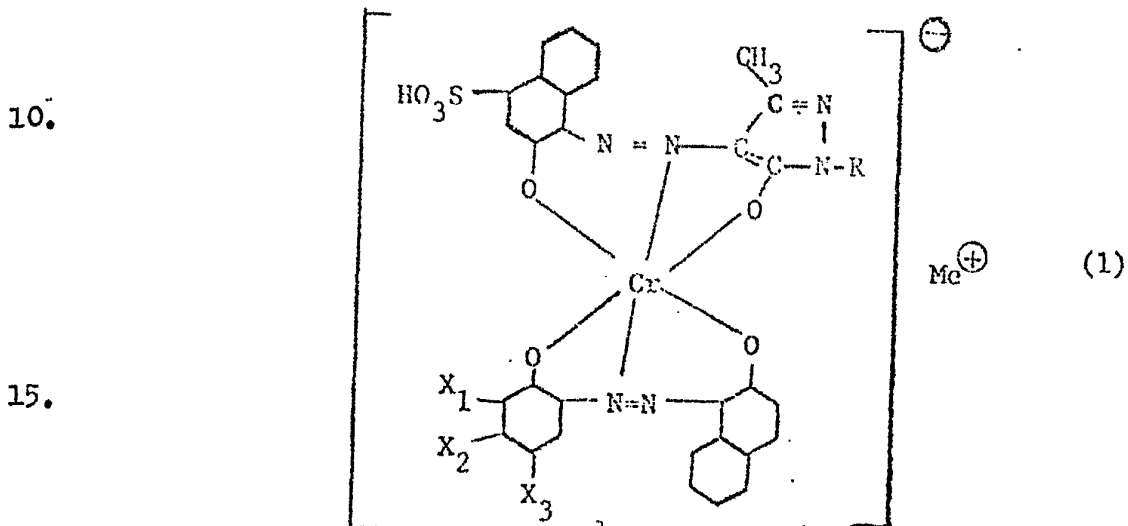
Nr.	I	II	Matiz sobre lana o poliamida
1			violado rojizo
2	"		violado
3	"		"
4	"		rojo violado
5	"		violado rojizo
6			violado
7			"
8			"



N O T A

Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patente suiza nº 287/74 del 10 de Enero de 1974.

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



20. en la que uno de los símbolos

X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub> y X<sub>3</sub> es hidrógeno y los otros significan cada uno hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo nitro o un grupo de metilo o metoxilo, R es un radical fenílico, eventualmente sustituido con halógeno, con alquilo o alcoxilo de peso molecular bajo o con nitro,

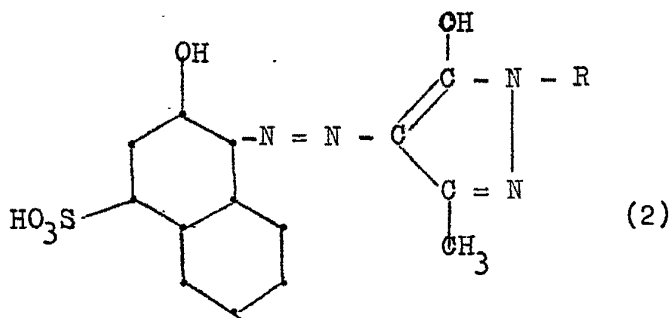
25.



y  
Me<sup>(+)</sup> es un catión,

caracterizado por convertirse uno de los colorantes azoicos de la fórmula

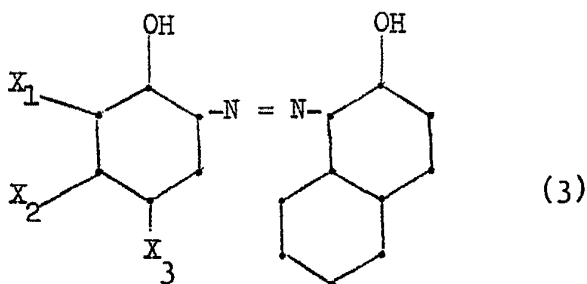
5.



10.

6

15.



20.

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

25.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por prepararse el complejo crómico 1:1 del colorante de la fórmula (2) y hacérsele reaccionar con el colorante de la fórmula (3) para formar el complejo crómico 1:2.



5. 3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por partirse de un colorante de la fórmula (3) en el que dos de los símbolos  $X_1$ ,  $X_2$  y  $X_3$  significan hidrógeno y el tercero significa hidrógeno, un átomo de cloro o un grupo de metilo o nitro.
10. 4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por partirse de un colorante de la fórmula (3) en el que  $X_1$  y  $X_2$  significan cada uno hidrógeno, mientras que  $X_3$  significa hidrógeno, un átomo de cloro o un grupo de metilo.
15. 5. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por hacerse reaccionar el complejo crómico 1:1 del colorante de la fórmula (2) en que R significa fenilo con el colorante de la fórmula (3) en que  $X_1$  y  $X_2$  significan cada uno hidrógeno, mientras que  $X_3$  significa un átomo de cloro.
20. 6. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por hacerse reaccionar el complejo crómico 1:1 del colorante de la fórmula (2) en que R significa fenilo con el colorante de la fórmula (3) en que  $X_1$  y  $X_2$  significan cada uno hidrógeno, mientras que  $X_3$  significa un grupo de metilo.
25. 7. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por hacerse reaccionar el complejo crómico 1:1 del colorante de la fórmula (2) en que R significa fenilo con el colorante de la fórmula (3) en que  $X_1$ ,  $X_2$  y  $X_3$  significan todos hidrógeno.



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

5. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 12 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 9 de Enero de 1978.

JAIME ISERN

p. p.

Firmado: JOSE L. MORA