



CASE 1-9230+

Int. Cl.: C09B 433862

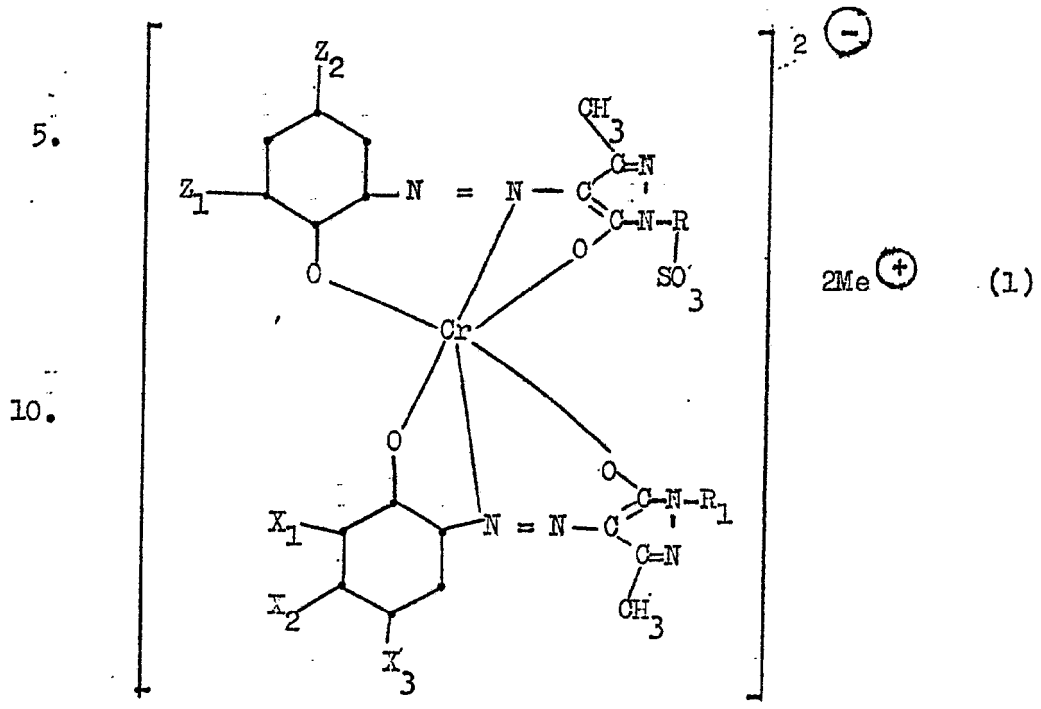
PATENTE DE INVENCION

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

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

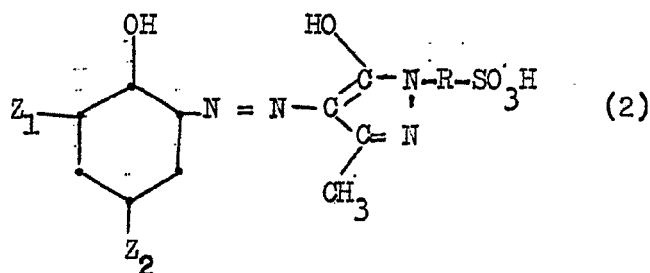
Este invento se refiere a nuevos colorantes complejos de cromo de la fórmula





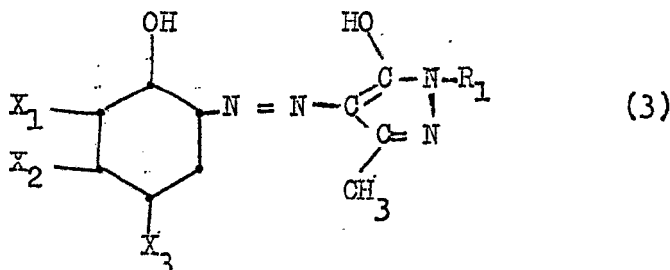
en la que uno de los símbolos

- Z_1 y Z_2 es un grupo de nitro y el otro es hidrógeno, un grupo de nitro, un átomo de halógeno o un grupo de metilo, de metoxilo o de acilamino,
5. R es un radical fenilénico, eventualmente sustituido con halógeno, con alquilo de peso molecular bajo o con nitro,
- R_1 es un radical fenílico, eventualmente sustituido con halógeno, con alcóxilo de peso molecular bajo, con alquilo de peso molecular bajo o con nitro,
10. uno de los símbolos
- X_1 , X_2 y X_3 significa hidrógeno y los otros, independientemente uno de otro, significan cada uno hidrógeno, un grupo de nitro, un átomo de halógeno o un grupo de metilo o metoxilo
15. y
- Me^+ es un catión.
20. Por "halógeno" se significan aquí sobre todo cloro o bromo; la expresión "de peso molecular bajo" designa radicales con 1 a 4 átomos de C; y "acilamino" comprende radicales como alcanoilamino, alcóxicarbonilamino y alquilsulfonilamino, con 1 a 4 átomos de C en
25. cada caso.
- Los nuevos complejos de cromo se preparan convirtiendo uno de los colorantes azoicos de las fórmulas



6

10.



15.

donde

Z_1 , Z_2 , X_1 , X_2 , X_3 , R y R_1 tienen el mismo significado que se les ha atribuido antes,

20.

por reacción con un agente donador de cromo, en el complejo crómico 1:1 y haciendo reaccionar éste a continuación con el colorante no metalizado de la fórmula (3) o (2) para formar el complejo crómico 1:2. De preferencia se prepara el complejo crómico 1:1 a partir del colorante de la fórmula (2) y se le adiciona el colorante de la fórmula (3).

25.

Los colorantes monoazoicos de las fórmulas (2) y (3) se obtienen de manera conocida por diazoción de aminofenoles y copulación con una 3-metil-5-pirazolona.



Componentes de copulación apropiados para los colorantes de la fórmula (2) son:

- la 1-(2'- o 3'- o 4'-sulfofenil)-3-metil-5-pirazolona y
- la 1-(2',5'-dicloro-4'-sulfofenil)-3-metil-5-pirazolona.

5. Para los colorantes de la fórmula (3) son aptos como componentes de copulación:

- 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,
- 10. 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,
- 15. la 1-(2',5'-dibromofenil)-3-metil-5-pirazolona,
- la 1-(2',4',6'-triclorofenil)-3-metil-5-pirazolona y
- la 1-(4'-metoxifenil)-3-metil-5-pirazolona.

En calidad de componentes diazoicos para los colorantes de la fórmula (2) entran en cuenta:

- 20. el 6-nitro-4-metil-2-amino-1-hidroxibenceno,
- el 4,6-dinitro-2-amino-1-hidroxibenceno,
- el 4-cloro-6-nitro-2-amino-1-hidroxibenceno,
- el 4-nitro-6-cloro-2-amino-1-hidroxibenceno,
- el 4-nitro-6-acetilamino-2-amino-1-hidroxibenceno,
- 25. el 4-nitro-6-etoxicarbonilamino-2-amino-1-hidroxiben-
- ceno,
- el 4-nitro-6-metansulfonilamino-2-amino-1-hidroxiben-
- ceno y
- el 4-nitro-2-amino-1-hidroxibenceno.



Para los colorantes de la fórmula (3) entran en consideración los mismos componentes diazoicos que para los colorantes de la fórmula (2) y además:

- 5. el 2-amino-1-hidroxibenceno,
- el 4-cloro-2-amino-1-hidroxibenceno,
- el 5-cloro-2-amino-1-hidroxibenceno,
- el 5-nitro-2-amino-1-hidroxibenceno,
- el 4-metil-2-amino-1-hidroxibenceno,
- el 4-metoxi-2-amino-1-hidroxibenceno,
- 10. el 4,6-dicloro-2-amino-1-hidroxibenceno y
- el 4-cloro-5-nitro-2-amino-1-hidroxibenceno.

En los colorantes azoicos de la fórmula (2) se prefiere como componente diazoico:

- 15. el 6-nitro-4-metil-2-amino-1-hidroxibenceno,
- el 4,6-dinitro-2-amino-1-hidroxibenceno o
- el 4-cloro-6-nitro-2-amino-1-hidroxibenceno.

En los colorantes de la fórmula (3) se prefiere como componente diazoico:

- 20. el 4- o 5-cloro-2-amino-1-hidroxibenceno,
- el 4- o 5-nitro-2-amino-1-hidroxibenceno o
- el 6-nitro-4-metil-2-amino-1-hidroxibenceno.

- La conversión de los colorantes de la fórmula (2) o (3) en el complejo crómico 1:1 se realiza por los métodos corrientes, ya conocidos; por ejemplo, haciéndolos reaccionar en medio ácido con una sal del cromo trivalente (como el formiato de cromo, el sulfato de cromo o el fluoruro de cromo) a temperatura de ebullición o, eventualmente, a temperaturas que superen los 100° C. El cromo trivalente puede crearse también
- 25.



en la mezcla reaccional a partir de compuestos de cromo hexavalente si al mismo tiempo se agrega un agente reductor (como, por ejemplo, glucosa). Se recomienda por lo general efectuar la metalización en presencia de

5. disolventes orgánicos, Se actúa con preferencia excluyendo el agua en todo lo posible, en disolventes orgánicos como alcoholes y cetonas.

Por lo general resulta ventajoso no secar después de preparados y segregados los colorantes de

10. partida necesarios para este procedimiento, sino pasarlos a la elaboración ulterior en forma de pasta acuosa.

La reacción del complejo crómico 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 ordinaria o elevada (por ejemplo, a temperaturas entre 50 y 120° C). Se puede actuar

15. en disolventes orgánicos (por ejemplo, en alcoholes o cetonas) o en solución acuosa, en cuyo caso adiciones de disolventes (como, por ejemplo, alcoholes o dimetilformamida) pueden eventualmente facilitar la reacción.

Se recomienda por lo general hacer reaccionar entre sí las cantidades más equivalentes que sea posible del

20. complejo crómico 1:1 y de 1 colorante desmetalizado, y la relación molecular entre colorante desmetalizado y complejo 1:1 conveniente se halla entre 0,85:1 por lo menos y 1:0,85 a lo sumo; un exceso del colorante metalizado resulta normalmente menos perjudicial que

- 25.



un exceso del colorante desmetalizado. Cuanto más cercana a 1:1 se halla dicha relación, tanto más ventajoso es por lo general el resultado.

5. En lugar de colorantes homogéneos de la fórmula (2) o (3) pueden utilizarse también mezclas de los colorantes respectivos. De este modo se llega igualmente a matices interesantes.

10. Los nuevos complejos cromados mixtos obtenibles por el procedimiento que se ha expuesto se aíslan ventajosamente en forma de sus sales, en particular de las sales alcalinas (sobre todo sódicas) o también amónicas o de sales de aminas orgánicas con átomo de nitrógeno cargado positivamente, y sirven para teñir y estampar las más diversas materias, pero sobre todo para teñir materiales nitrogenados, como seda, cuero y en especial lana, lo mismo que fibras sintéticas de polianidas o de poliuretanos. Son aptos principalmente para teñir en baño débilmente alcalino, neutro o débilmente ácido (por ejemplo, en baño acidulado con ácido acético). Las tinturas que así se obtienen son
15. uniformes y presentan buena resistencia a la luz, al lavado, al batanado, al decatizado y a la carbonización.

20. 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.
- 25.

Ejemplo 1

Se agitan en 1000 partes de agua caliente

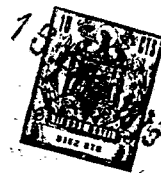


- 48,3 partes del complejo crómico 1:1 (preparado según método conocido) del colorante monoazoico a base de 1-hidroxí-2-amino-4-metil-6-nitrobenceno diazoado, copulado con ácido 1-fenil-3-metil-5-pirazolon-4'-sulfónico,
5. y 33,9 partes del colorante monoazoico a base de 1-hidroxí-2-amino-5-nitrobenceno diazoado, copulado con 1-fenil-3-metil-5-pirazolona, se ajusta a pH 7-8 con 20 volúmenes de lejía de sosa cáustica, concentrada, y se agita por 4 horas a 90-95°. Terminada la reacción,
10. se precipita el colorante por adición de cloruro sódico, se le separa por filtración y se lo seca. Aparece como un polvo rojo obscuro que se disuelve en agua dando coloración roja y que tiñe la lana o la poliamida con tonos rojoazulados de buenas propiedades de solidez.

15.

Ejemplo 2

- Se agitan en 1000 partes de agua caliente 48,3 partes del complejo crómico 1:1 (obtenible por procedimiento conocido y que contiene 1 átomo de cromo por 1 molécula de colorante monoazoico) del colorante
20. azoico a base de 6-nitro-4-metil-2-aminofenol diazoado y ácido 1-fenil-3-metil-5-pirazolon-4'-sulfónico, junto con 35,3 partes del colorante monoazoico obtenible por procedimiento conocido a partir de 6-nitro-4-metil-2-
25. -aminofenol diazoado y 1-fenil-3-metil-5-pirazolona. Se ajusta la suspensión a pH 7-8 por adición de 20 volúmenes de solución concentrada de hidróxido sódico y a continuación se agita a 90-95° hasta que ya no se percibe nada de los dos colorantes de partida. Se pre-



cipita por adición de cloruro sódico el complejo crómico mixto uniforme que se halla en la solución límpida, se lo aísla por filtración y después de lavarlo con solución de cloruro sódico se le seca en vacío. Después de molido el colorante aparece como un polvo rojo obscuro, fácilmente soluble en agua y que tinte la lana o las fibras de poliamida, en baño tintóreo ajustado con sulfato amónico, con matices rojos rotundos, de buenas propiedades de solidez.

10.

REIVINDICACIONES

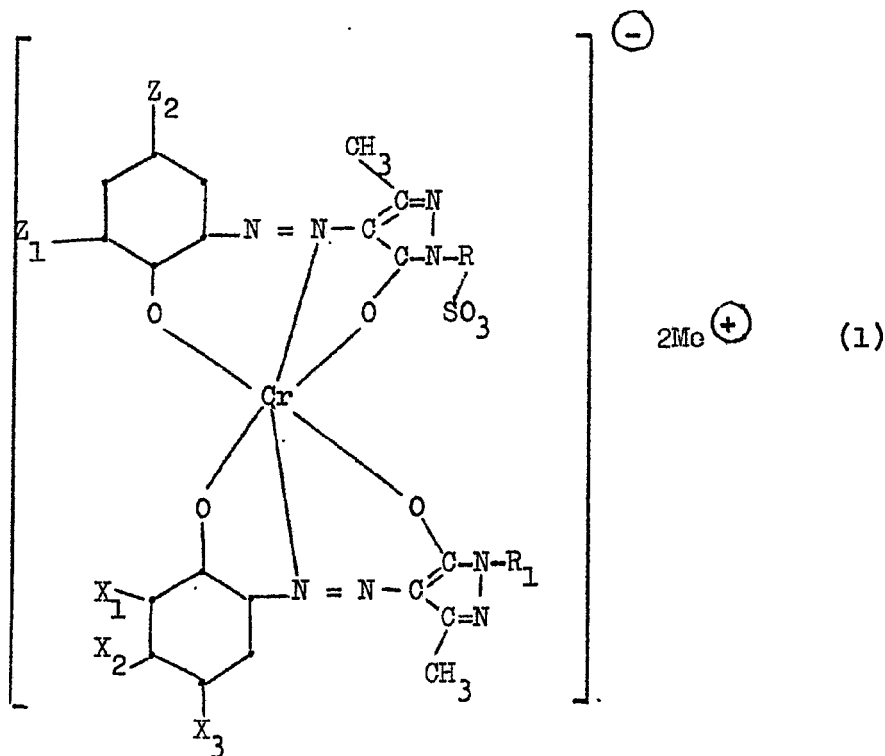
Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente suiza nº 617/74 del 17 de Enero de 1974.

15.

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

20.

25.



Handwritten signature or mark.



en la que uno de los símbolos

Z_1 y Z_2 es un grupo de nitro y el otro es hidrógeno, un grupo de nitro, un átomo de halógeno o un grupo de metilo, metoxilo o acilamino,

5. R significa un radical fenilénico, que eventualmente está substituído con halógeno, con alquilo de peso molecular bajo o con nitro,

10. R_1 es un radical fenilico, eventualmente substituído con halógeno, con alcoxilo de peso molecular bajo, con alquilo de peso molecular bajo o con nitro,

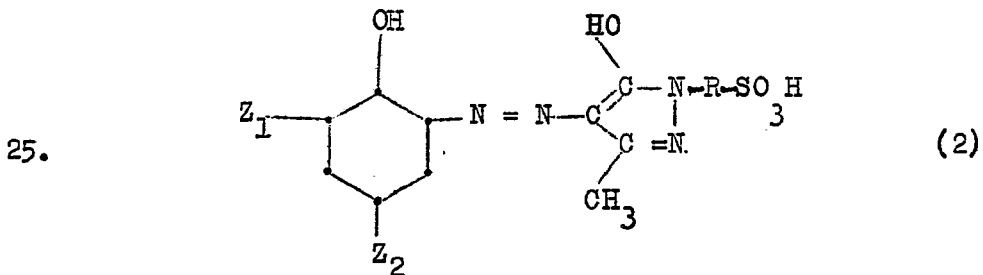
uno de los símbolos

15. X_1, X_2 y X_3 significa hidrógeno y los otros signifícan cada uno hidrógeno, un grupo de nitro, un átomo de halógeno o un grupo de metilo o metoxilo

y

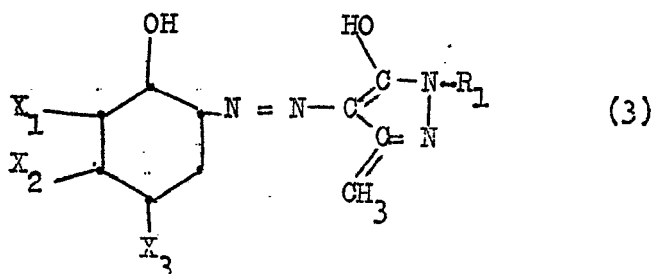
Mo^+ es un catión,

20. aptos para teñir y estampar materiales nitrogenados, caracterizado por convertirse uno de los colorantes de la fórmula





5.



donde

10. $Z_1, Z_2, X_1, X_2, X_3, R$ y R_1 tienen el mismo significado que se les ha atribuido antes,

por reacción 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 (2) ó (3) para formar el complejo crómico 1:2.

15.

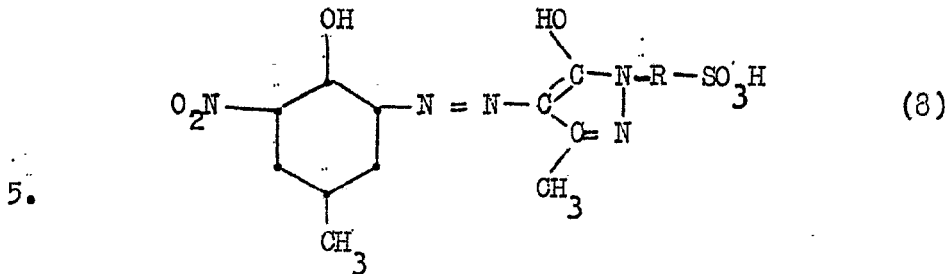
2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en una forma preferente de su realización, por prepararse el complejo crómico 1:1 del colorante de la fórmula (2) y hacerse reaccionar éste con el colorante de la fórmula (3).

20.

3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por partirse de un colorante de la fórmula (2) en el que Z_1 es un grupo de nitro y Z_2 es un átomo de halógeno, un grupo de nitro o un grupo de metilo.

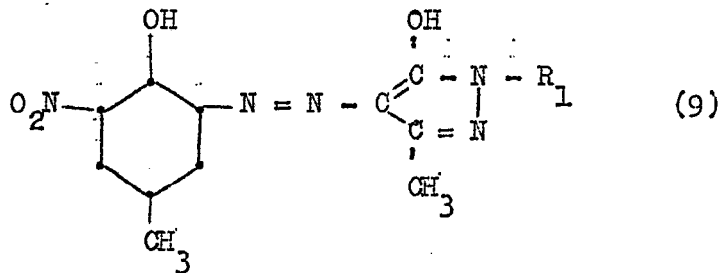
25.

4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por partirse de un colorante de la fórmula (3) en el que X_1 significa hidrógeno y uno de los símbolos X_2 y X_3 significa hidrógeno mientras el otro significa cloro o nitro.



con un agente donador de cromo, para formar el complejo crómico 1:1, y anexarse a éste un colorante de la fórmula

10.



15.

donde

R y R₁ tienen el mismo significado que se les ha atribuido antes.

20.

7.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por partirse de un colorante de la fórmula (6) en el que R significa un radical p-fenilónico y de un colorante de la fórmula (7) en el que R₁ significa un radical fenílico.

25.

8.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por partirse de un colorante de la fórmula (6) en el que R significa un radical m-fenilónico y de un colorante de la fórmula (7) en el que R₁ significa un radical fenílico.

Handwritten signature or mark.

