



ESPAÑA

(11) ES	(11) NUMERO 436-393	(10) A 1
(21)	(21) FECHA DE PRESENTACION	
(22)		

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES:		
(31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
5066/74	10 de abril de 1.974	SUIZA
15186/74	14 de noviembre de 1.974	SUIZA
15620/74	25 de noviembre de 1.974	SUIZA
15621/74	25 de noviembre de 1.974	SUIZA
(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL C09B	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
(64) TITULO DE LA INVENCION PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COMPLEJOS METALICOS DE COMPUESTOS AZOICOS.		
(71) SOLICITANTE (S) SANDOZ A.G.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE Basilea, Suiza.		
(72) INVENTOR (ES)		
(73) TITULAR (ES)		
(74) REPRESENTANTE D. JAIME GOMEZ-ACEBO		

PATENTE DE INVENCIÓN
=====

Ref: Case 150-3607

3700/RA/HP.

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COMPLEJOS METÁLICOS DE
COMPUESTOS AZÚCAROS.

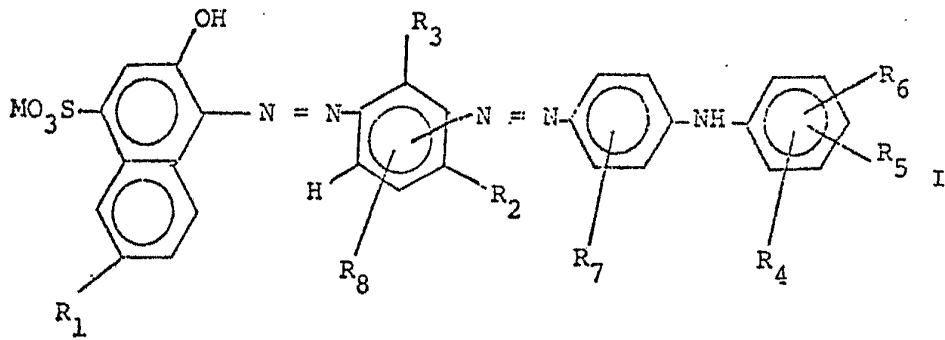
=====

Solicitante: SANDOZ A.G., entidad suiza, residente en Basilea,
Suiza.

=====

La presente invención se refiere
a un procedimiento para preparar complejos metá-
licos de compuestos azúcaros.

En particular, la presente inven-
ción proporciona compuestos de fórmula I,



en la que R_1 significa un átomo de hidrógeno o un grupo nitro, cada una de R_2 y R_3 significa, independientemente la una de la otra, $-\text{OH}$ o $-\text{NH}_2$,

5

R_4 significa un átomo de hidrógeno, un grupo nitro o un radical alquilo (C_1-C_4),

R_5 significa un átomo de hidrógeno, un grupo nitro o un radical alcoxi (C_1-C_4),

10

R_6 significa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo (C_1-C_4) o alcoxi (C_1-C_4) o un grupo $-\text{COOM}$ o $-\text{SO}_3\text{M}$,

R_7 significa un átomo de hidrógeno o un grupo $-\text{SO}_3\text{M}$,

R_8 significa un átomo de hidrógeno o el radical de un componente de diazoación, y

15

M significa un ion hidrógeno o un catión no-cromofórico,

o mezclas de dichos compuestos, en forma metalizada o sin metalizar.

Los compuestos metalizados de fórmula I son complejos metalíferos 1:1 o 1:2. Los complejos metalíferos 1:2 según la invención son complejos de compuestos de fórmula I o bien complejos de un compuesto de fórmula I y de otro compuesto azoico metalizable.

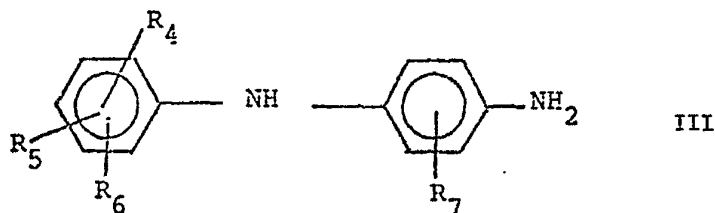
5

La presente invención proporciona además un procedimiento para la producción de compuestos de fórmula I, según definida más arriba, y de complejos metalíferos 1:1 y 1:2 de los mismos, según definidos anteriormente, caracterizándose el procedimiento porque

10

a) se copula el producto de diazoación de un compuesto de fórmula

III,

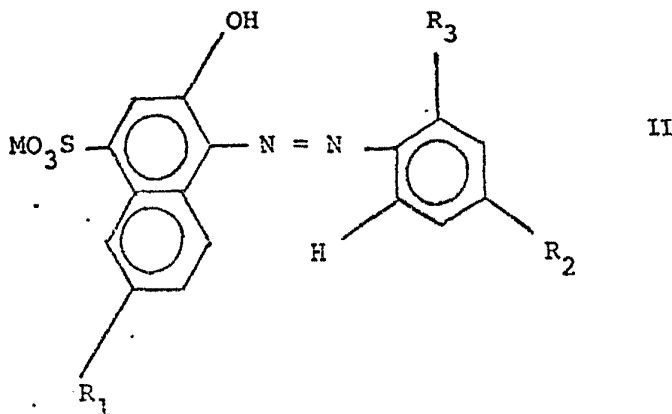


en la que R₄ a R₇ son tales como definidas más arriba,

o una mezcla de dichos compuestos y, donde requerido, se copula el producto de diazoación formado por R₈, o una mezcla de tales productos, en cualquier secuencia deseada, con un compuesto de

15

fórmula II,

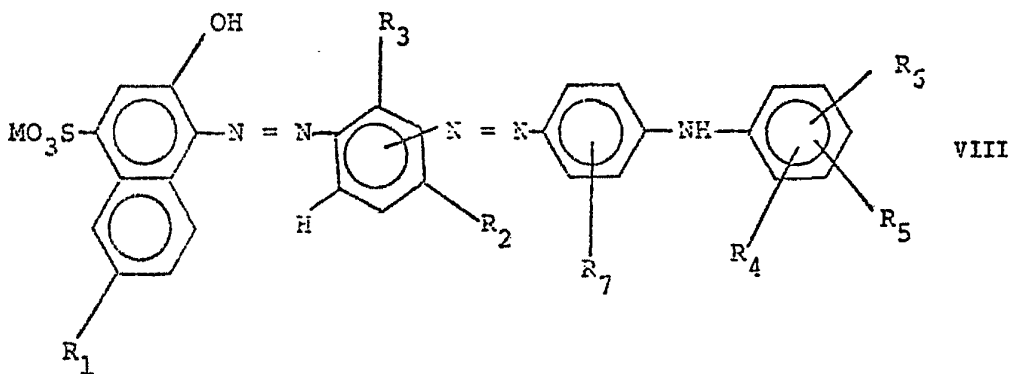


- en la que R_1 a R_3 y M son tales como definidas más arriba;
- b) se hace reaccionar un compuesto de fórmula I, según definida más arriba, o una mezcla de dichos compuestos, o una mezcla de un compuesto de fórmula I y otro compuesto metalizable con un compuesto donador de metal para obtener un complejo metalífero 1:1 ó 1:2 de un compuesto de fórmula I,
- 5
- c) se copula el producto de diazoación de un compuesto de fórmula III, según definida más arriba, o una mezcla de tales compuestos y, donde requerido, se copula el producto de diazoación formado por R_3 , o una mezcla de tales productos, en cualquier secuencia deseada, con un complejo metalífero 1:1 ó 1:2 de un compuesto de fórmula II, según definida más arriba, para obtener un complejo metalífero 1:1 o 1:2 de un compuesto de fórmula I, según definida anteriormente;
- 10
- d) se copula el producto de diazoación de un compuesto de fórmula III, según definida más arriba, o una mezcla de tales compuestos, y, donde requerido, se copula el producto de diazoación formado por R_3 , o una mezcla de tales productos, en cualquier secuencia deseada, con un complejo metalífero 1:2 de un compuesto de fórmula II y con un ulterior compuesto metalizable,
- 15
- e) se hace reaccionar un complejo metalífero 1:1 de un compuesto de fórmula I, según definida más arriba, con un ulterior compuesto azoico metalizable para obtener un complejo metalífero 1:2 de un compuesto de fórmula I y de un ulterior compuesto azoico metalizable.
- 20
- 25
- f) se copula el derivado diazo, como R_3 , con un complejo 1:1 ó 1:2 de un compuesto disazo de fórmula I.

Cuando R_8 significa el radical de un componente diazoico, el componente diazoico que tiene la más elevada energía de copulación se copula en último término. R_8 significa preferiblemente un radical de un componente de diazoación que tiene una energía de copulación más elevada que la del producto de diazoación de fórmula III, de modo que la introducción del radical R_8 es preferiblemente la última reacción de copulación.

La copulación puede llevarse a cabo de acuerdo con procedimientos convencionales. Conviene efectuar la copulación del producto de diazoación de fórmula III con un compuesto de fórmula II o con un complejo que contiene el compuesto de fórmula II a temperaturas comprendidas entre 0° y 25°C , preferiblemente entre 4° y 5°C . La reacción se realiza ventajosamente en un medio acuoso a un pH de 5 como mínimo.

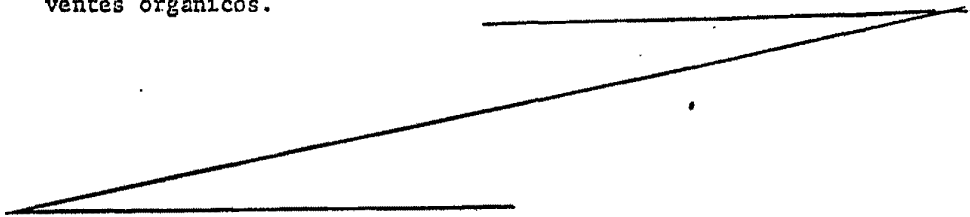
La copulación del producto de diazoación formado por R_8 con el compuesto de fórmula VIII,



en la que R_1 a R_7 son tales como definidas anteriormente, o con un complejo que contiene el compuesto de fórmula VIII, se efectúa

túa convenientemente a temperaturas comprendidas entre 0° y 25°C, preferiblemente entre 4° y 5°C. Conviene efectuar la reacción en un medio acuoso a un pH de 4 a 9. También puede utilizarse un acelerador de copulación. Como ejemplos de aceleradores de copulación apropiados pueden citarse: urea, piridina y cellosolve.

La formación del complejo metálico puede realizarse de acuerdo con procedimientos conocidos. Así, pueden formarse complejos de hierro con utilización de una sal de hierro. El pH preferido es de 3,5 a 6, de mayor preferencia entre 4 y 4,5. Las temperaturas apropiadas para la reacción son a partir de 95° hasta la temperatura de reflujo o incluso temperaturas más elevadas, por ejemplo hasta 120°C si se trabaja bajo presión. Los complejos de cobalto, de cromo y de níquel pueden formarse en condiciones térmicas similares. Para la formación de complejos de cobalto se utiliza convenientemente un pH de 4 a 10, para la de complejos de níquel un pH de 3,5 a 6, y para la de complejos de cromo un pH de 2 a 10. La reacción puede llevarse a cabo en un medio acuoso, orgánico acuoso u orgánico. Entre los disolventes orgánicos se prefieren los que tienen un punto de ebullición superior a 100°C, que sean mezclables con agua y en los que los compuestos que han de formar complejos así como sus sales metálicas sean solubles. Como ejemplos de disolventes apropiados pueden citarse: alcoholes, alcoholes eterificados y amidas, por ej. cellosolve, metilcellosolve, formamida y dimetilformamida. Para la preparación de complejos de cromo se utilizan preferiblemente disolventes orgánicos.

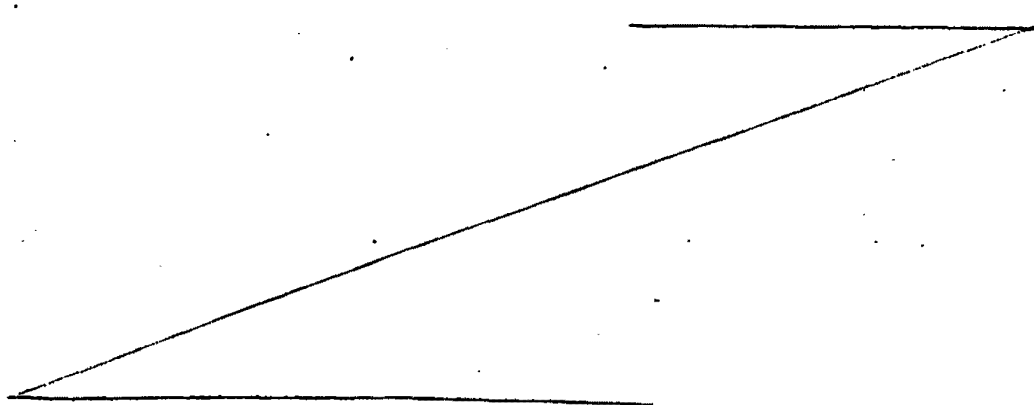


Los complejos de cobre pueden formarse en un medio acuoso en condiciones de neutras a alcalinas, preferiblemente a un pH de 7,5 a 10. Conviene efectuar la reacción en presencia de amoníaco en exceso. Las temperaturas apropiadas para la reacción son a partir de 70°C, preferiblemente entre 80° y 100°C, eventualmente bajo presión. El compuesto de cobre se utiliza preferiblemente en una cantidad tal que un mol de cobre como mínimo esté disponible para un mol de colorante diazoico.

Por el término "amoníaco en exceso" se entiende una cantidad que excede la cantidad de amoníaco que esté coordinativamente ligada por el cobre, y que es preferiblemente suficiente para que la sal de cobre quede disuelta en ella.

Como ejemplos de compuestos donadores de metal apropiados pueden citarse los siguientes:

- 15 para cobre: cloruro, acetato, formato o sulfato cúprico,
- para hierro: sulfato o nitrato ferrosos, sulfato o nitrato férrico o cloruro férrico,
- para níquel: formato, acetato o sulfato de níquel,
- para cromo: trióxido de cromo, fluoruro, sulfato, formato o acetato crómicos, sulfato de potasio y cromo, sulfato de amonio y cromo, cromato de sodio o de potasio o bicromato de sodio o de potasio,
- 20 para cobalto: formato, sulfato, acetato o cloruro cobaltosos,
- 25 para cobalto: formato, sulfato, acetato o cloruro cobálticos.

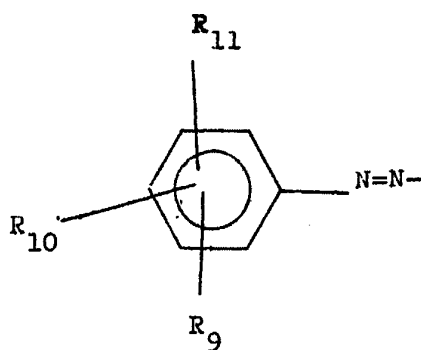


Para la preparación de complejos 1:2 se utiliza convenientemente un mol como mínimo, preferiblemente menos de dos moles, de un metal por dos moles del compuesto azoico.

Si se producen complejos 1:2 asimétricos, conviene, especialmente en el caso de complejos de cromo 1:2 y de níquel 1:2, preparar primeramente los complejos metálicos 1:1 y luego hacer reaccionar dichos complejos con un ulterior colorante azoico metalizable para formar los complejos metálicos 1:2 asimétricos deseados.

La presente invención proporciona asimismo mezclas de complejos metálicos que comprenden complejos de metales diferentes. Tales complejos pueden formarse mediante reacción del colorante azoico con compuestos donadores de metales diferentes, preferiblemente mediante formación del complejo metálico de un metal y subsiguiente reacción de cualquier compuesto azoico que no haya formado complejos en la mezcla de reacción con un ulterior compuesto donador de metal.

Si, en los compuestos de fórmula I, R_8 significa el radical de un componente diazoico, éste es preferiblemente un radical de un componente diazoico mono-nuclear, de mayor preferencia el radical de fórmula IV,



IV

**POOR
QUALITY**

en la que R_9 significa un átomo de hidrógeno, un grupo hidroxil, $-NH_2$, alquilo (C_1-C_4) o alcoxi (C_1-C_4),

R_{10} significa un átomo de hidrógeno, un grupo nitro, $-COOM$ o $-SO_3M$, en los que M es tal como definida anteriormente, y

5

R_{11} significa un átomo de hidrógeno o de halógeno, un grupo nitro o un grupo alquilo (C_1-C_4).

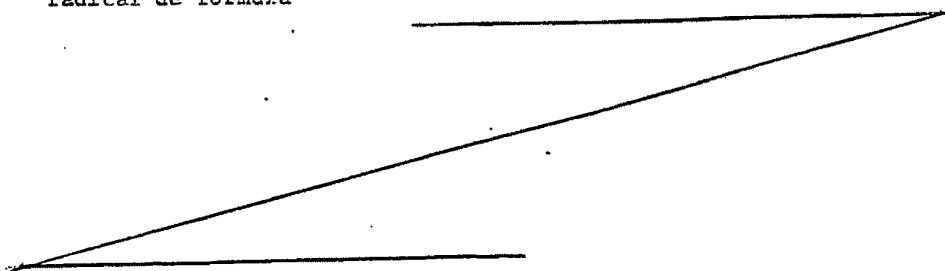
Por halógeno se entiende cloro, bromo, flúor o yodo, prefiriéndose el cloro. Como aminas de fórmula IV se prefieren las en las que por lo menos uno, de preferencia uno o dos de los símbolos R_9 , R_{10} y R_{11} signifiquen un átomo de hidrógeno.

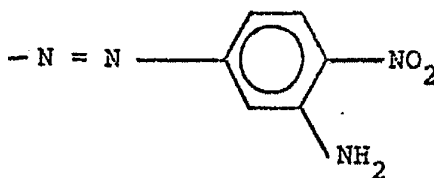
10

Ejemplos de R_8 son los radicales diazo de fórmula IV, en la que los tres símbolos R_9 , R_{10} y R_{11} significan hidrógeno; en la que dos de los símbolos significan hidrógeno y el tercero significa nitro, $-COOM$, o metoxi; en la que uno de los símbolos significa hidrógeno y los otros dos son iguales y significan NO_2 o CH_3 ; en la que uno de dichos símbolos significa hidrógeno y los otros dos son diferentes y significan $-SO_3M$ y $-OCH_3$, NO_2 y $-SO_3M$, NO_2 y CH_3 , NO_2 y Cl , OH y Cl , OH y NO_2 , o OH y SO_3M ; en la que los tres símbolos R_9 , R_{10} y R_{11} tienen un significado diferente de hidrógeno, significando dos de ellos NO_2 y el tercero significa $-OH$; o en la que cada uno de los símbolos R_9 , R_{10} y R_{11} es diferente el uno del otro y significa OH , SO_3M y NO_2 , respectivamente; así como el radical de fórmula

15

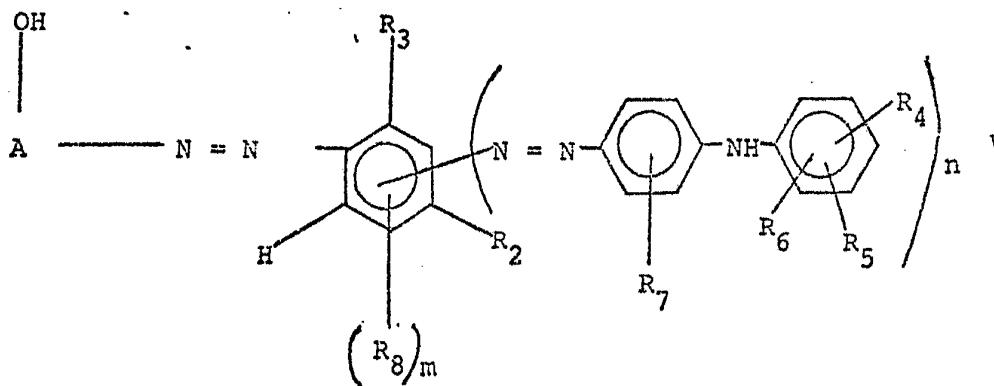
20





Aunque cualquier compuesto metalizable pueda utilizarse como ulterior compuesto azoico metalizable, se prefieren, sin embargo, los compuestos azoicos que contienen un núcleo aromático en cualquier lado del grupo azoico sustituido por un grupo metalizable, por ejemplo hidroxí o amino, en una posición orto con relación al grupo azoico.

Como ejemplos de ulteriores compuestos azoicos metalizables pueden darse los compuestos de fórmula V,



en la que cada una de R_2 y R_3 significa, independientemente la una de la otra, $-OH$ o $-NH_2$, y

A significa un radical benceno o naftaleno sustituidos o sin ulterior sustitución, en los que

el grupo hidroxilo se halla en una posición orto con relación al grupo azoico,

R_4, R_5, R_6, R_7 y R_8 son tales como definidas más arriba,

5

n es cero o 1, y

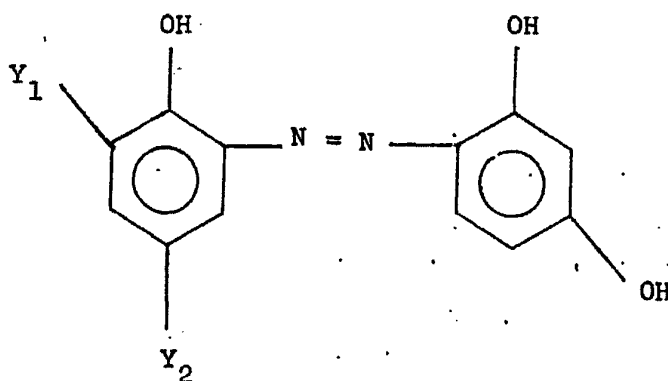
m es cero, 1 o 2,

con la condición de que la suma de $n + m$ no sea superior a 2.

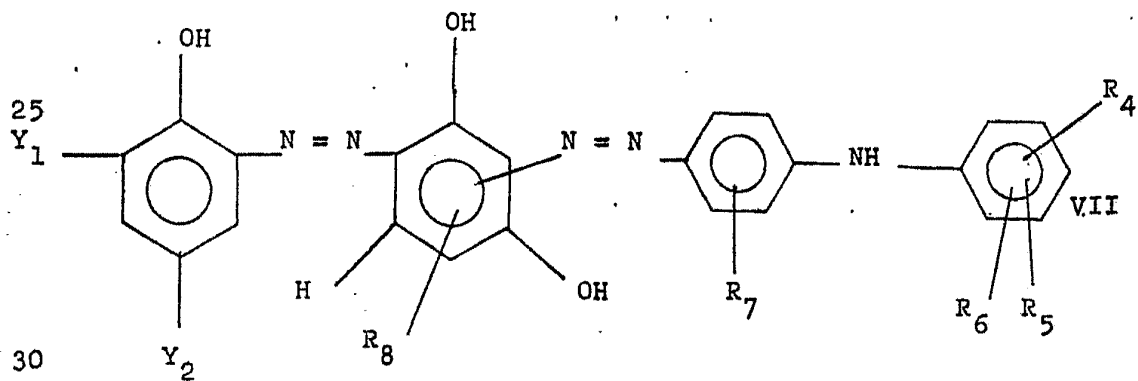
10 Tales compuestos, cuando son trisazo, contienen preferiblemente al menos un grupo sulfo.

Otros compuestos metalizables preferidos son los compuestos de fórmula II, según definida más arriba, o los compuestos de las fórmulas VI o VII,

15



20



30

en las que R_4 a R_8 son tales como definidas más arriba,

Y_1 significa un átomo de hidrógeno o de cloro, un grupo $-SO_3M$ o nitro,

Y_2 significa un átomo de cloro o un grupo $-SO_3M$ o nitro, y

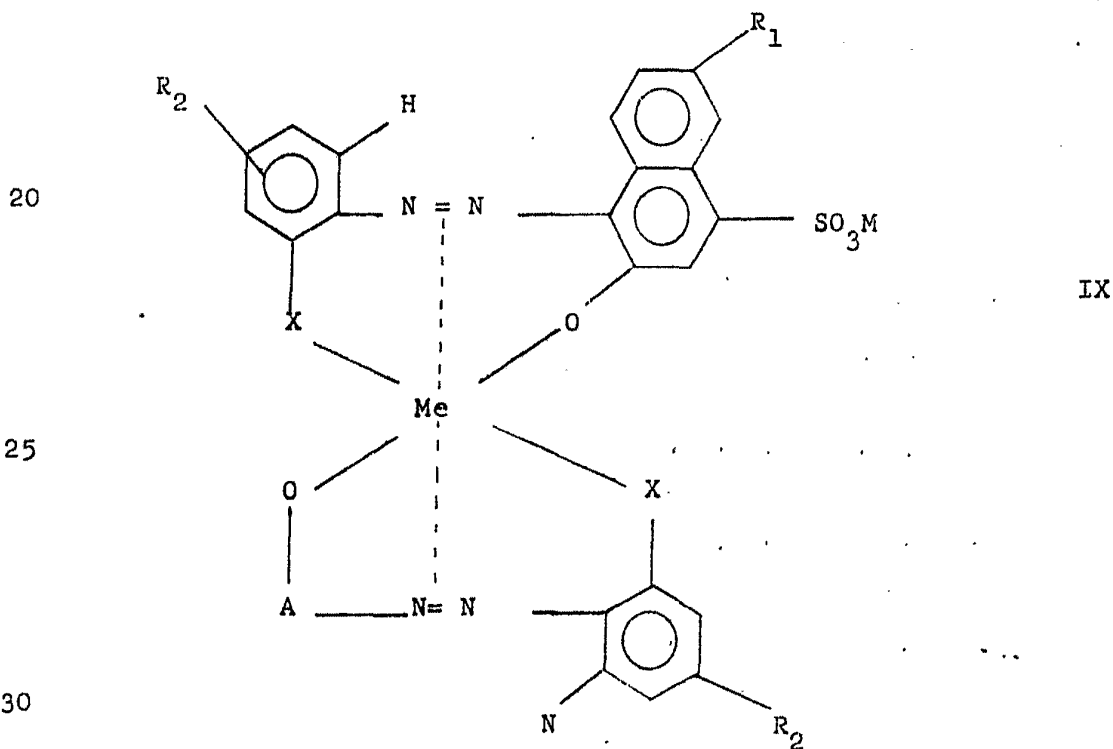
5

M es tal como definida anteriormente.

Así, se puede formar un complejo 1:2 de un compuesto de fórmula I, o de un complejo de un compuesto de fórmula I y de un ulterior compuesto azoico metalizable, mediante copulación del derivado diazoico de una amina de fórmula III, tal como definida más arriba, o de una mezcla de tales aminas, y, donde requerido, del derivado diazoico representado por R_8 o de una mezcla de tales derivados, con un complejo de fórmula IX,

10

15



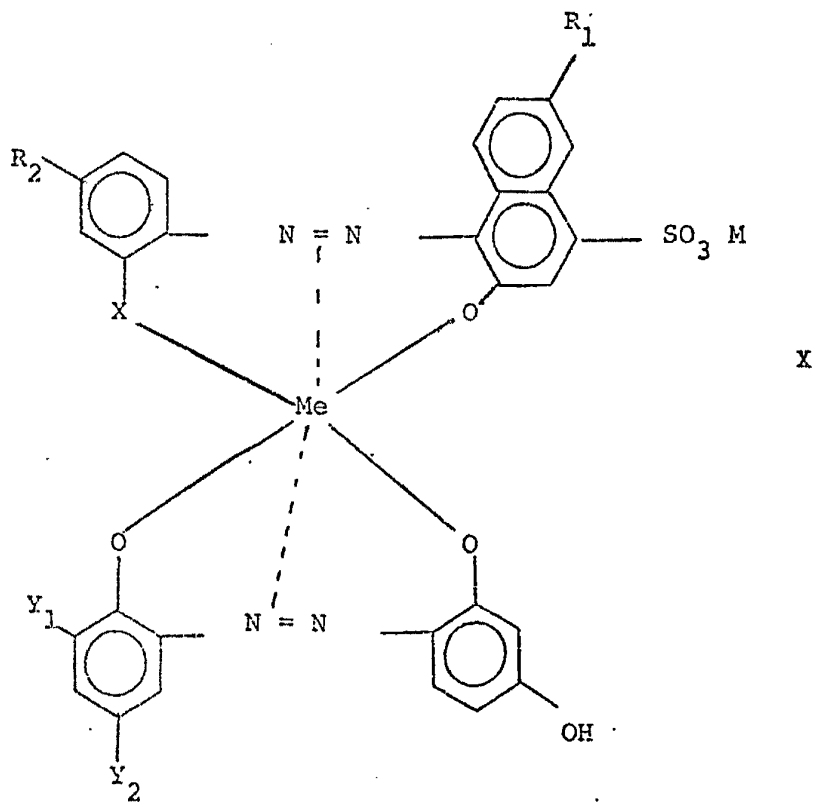
en la que cada X significa, independientemente la una de la otra, -NH o -O-,

Me significa hierro, cobalto, níquel o cromo, y

A, R₁, R₂ y M son tales como definidas más arriba,

5 utilizando un mol como mínimo del derivado diazoico de fórmula III, y 0, 1, 2 o 3 moles del derivado de diazo representado por R₃, por molécula del compuesto de fórmula IX, con la condición de que la relación molar entre los compuestos de diazonio y el compuesto de fórmula IX no sea superior a 4:1.

10 Como ejemplos de compuestos de fórmula IX pueden darse los compuestos de fórmula X,



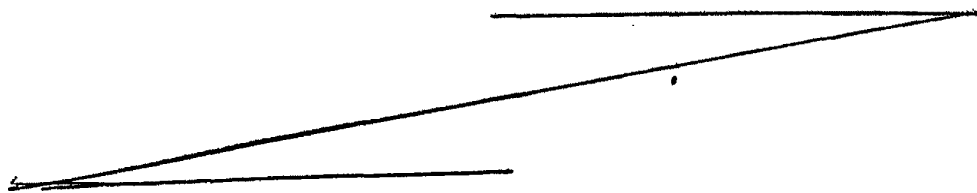
en la que R_1 , R_2 , X , Y_1 , Y_2 , Me y M son tales como definidas más arriba,

o, de preferencia, los compuestos formados enteramente a partir de un compuesto de fórmula II, en especial aquellos de dos compuestos idénticos de fórmula II.

Se copula preferiblemente el derivado diazoico de fórmula III, o una mezcla del mismo, con un compuesto de fórmula IX en una relación molar de 1:1 a 2:1 y, donde se requiera, se copula el derivado diazoico representado por R_8 o una mezcla del mismo, con el producto en una relación molar de 1:1 a 2:1.

Los compuestos de fórmula I preferidos son aquellos en los que R_8 significa el radical de un componente diazoico, de mayor preferencia los del radical diazoico de fórmula IV, según definida más arriba.

En los compuestos de fórmula I, cualquier radical alquilo o alcoxi contiene preferiblemente 1 o 2 átomos de carbono. R_1 significa preferiblemente un grupo nitro y R_2 y R_3 significan preferiblemente -OH. Cada una de R_4 , R_5 y R_6 significan, de preferencia e independientemente la una de la otra, hidrógeno o un sustituyente atrayente de electrones según se ha mencionado anteriormente para los significados de R_4 , R_5 y R_6 ; si dos cualquiera de los símbolos R_4 , R_5 y R_6 significan sustituyentes atrayentes de electrones, dichos sustituyentes se hallan preferiblemente en la posición meta o para el uno con respecto al otro; si los tres símbolos R_4 , R_5 y R_6 significan sustituyentes atrayentes de electrones, dichos sustituyen-

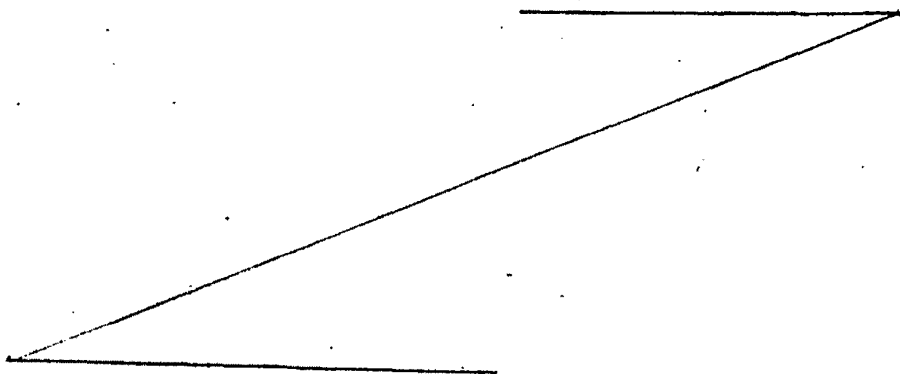


tes se hallan preferiblemente en posiciones meta los unos con respecto a los otros.

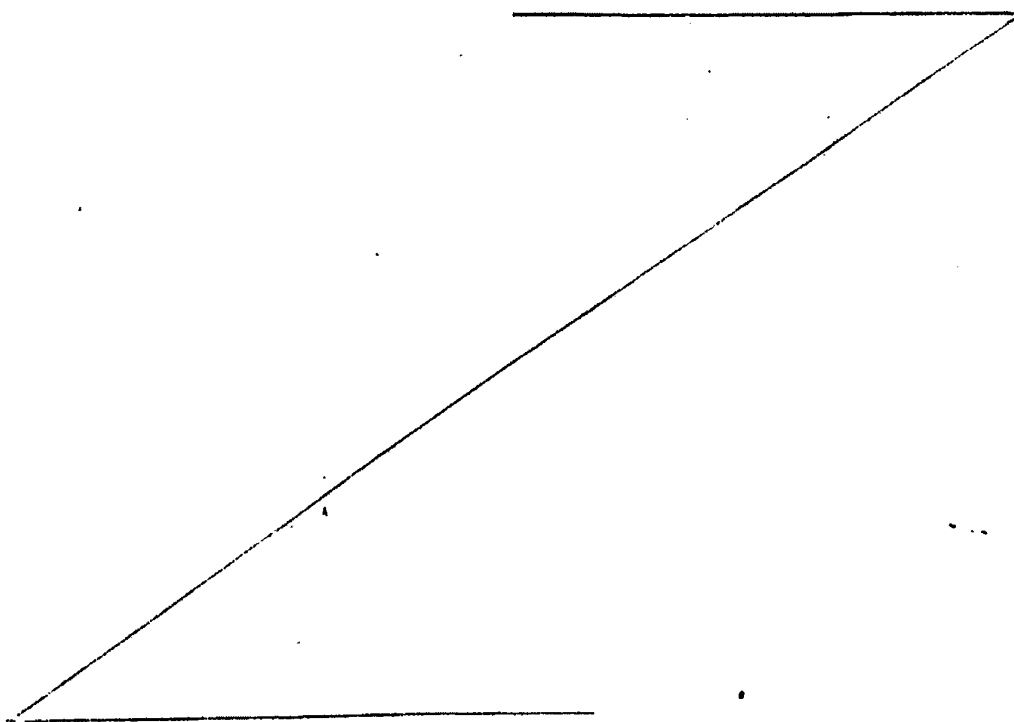
5 Si R_7 significa un grupo $-SO_3M$, dicho grupo $-SO_3M$ se halla preferiblemente en la posición meta con relación al grupo azoico. Se prefieren los compuestos en los que por lo menos uno de los símbolos R_4 , R_5 , R_6 y R_7 tenga un significado diferente de hidrógeno. Especialmente preferidos son los compuestos y los complejos en los que hasta un máximo de tres de los símbolos R_4 , R_5 , R_6 y R_7 significa hidrógeno.

10 Se prefiere que uno como máximo de R_6 y R_7 signifique un grupo $-SO_3M$. Los compuestos trisazoicos de fórmula I contienen preferiblemente un máximo de tres grupos $-SO_3M$, mientras que los compuestos disazoico contienen como máximo dos grupos $-SO_3M$. Los compuestos de fórmula I preferidos contienen 15 dos grupos hidrosolubilizantes como mínimo.

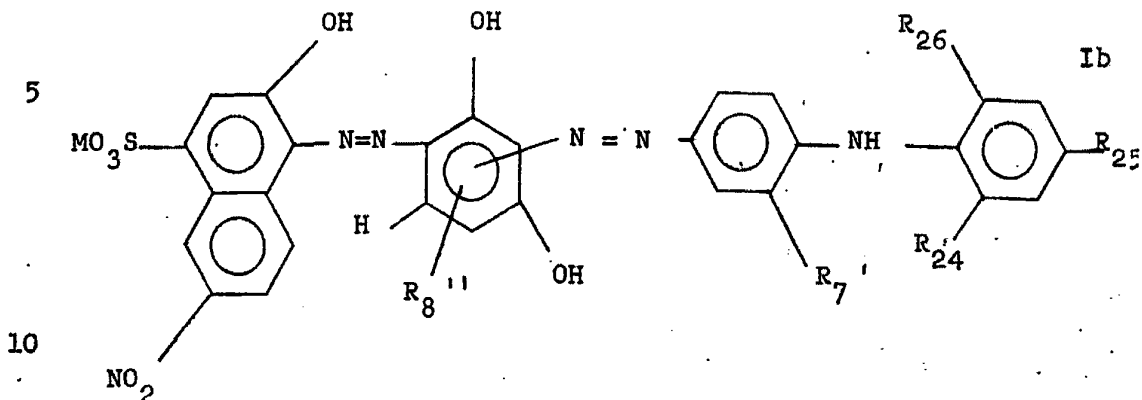
El símbolo M significa preferiblemente hidrógeno, un catión de metal alcalino o un ion amonio sin sustituir o sustituido. Como iones amonio sustituidos entran en consideración: 20 alquil- (C_1-C_3) -amonio e hidroxialquil- (C_2-C_3) -amonio, por ejemplo trietil-amonio, tetrametil-amonio, mono-, di- o tri-etanol-amonio y mono-, di- o tri-isopropanol-amonio. Como ejemplos de cationes de metales alcalinos pueden darse: los cationes litio, sodio o potasio, prefiriéndose como cationes de metales alcalinos el sodio y el potasio, particularmente el 25 sodio.



Los compuestos de fórmula I preferidos son los compuestos en donde R_1 significa $-NO_2$,
cada una de R_2 y R_3 significan $-OH$,
cada una de R_4 , R_5 , R_6 y R_7 independientemente la una
5 de la otra, significa un átomo de hidrógeno o un sustituyente atrayente de electrones, estando R_4 , R_5 y R_6 en posiciones orto o para con respecto al grupo amino, cuando son distintas a hidrógeno,
10 y estando R_7 en posición orto con respecto al grupo amino,
 R_8 significa un radical de un componente de diazoación, preferiblemente el radical de fórmula IV, según definida más arriba.
15



Los compuestos de fórmula I especialmente preferidos son los compuestos que corresponden a la fórmula Ib,



en la que R_8 significa el radical de un componente diazoico de fórmula IV, según definida anteriormente, o bien cada una de R_{24} , R_{25} y R_{26} significa un átomo de hidrógeno y R_7 significa $-\text{SO}_3\text{M}$, ó bien R_7 significa un átomo de hidrógeno, y o bien una de R_{24} y R_{25} significa nitro y la otra significa $-\text{SO}_3\text{M}$, y R_{26} significa hidrógeno, o bien cada una de R_{25} y R_{26} significa nitro y R_4 significa $-\text{COOM}$, y

M es tal como definida anteriormente.

Los complejos metálicos preferidos son los complejos de cobre 1:1 de los compuestos de fórmula I; los complejos de hierro, de níquel, de cobalto y de cromo 1:2 de un compuesto de fórmula I; o los complejos de hierro, de níquel, de cobalto o de cromo 1:2 de un compuesto de fórmula I junto con un ulterior compuesto metalizable,

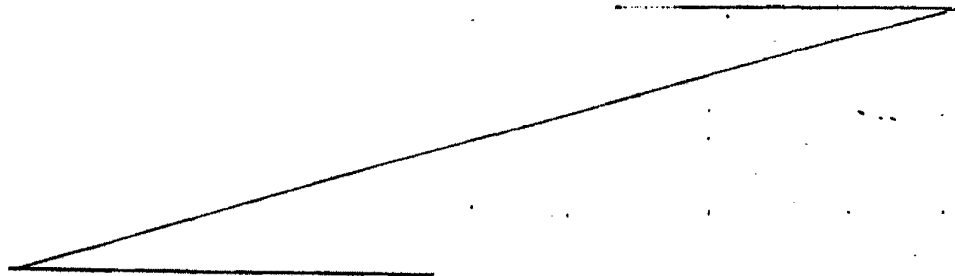
prefiriéndose los complejos 1:2 de compuestos de fórmula I, en particular los complejos de hierro y de cobalto. Además, con respecto a los complejos metalíferos mixtos, se prefieren las mezclas de complejos de hierro y de cobalto.

5 Como puede apreciarse, cuando se hace formar un complejo entre un compuesto de fórmula I y otro compuesto de fórmula I, o bien con un compuesto de fórmula VII, fórmulas, en las que R_8 significa el radical que lleva un grupo hidroxilo o carboxilo en la posición orto con relación al grupo azoico, los grupos hidroxilo y carboxilo del radical R_8 son susceptibles a reaccionar con el grupo hidroxilo representado por R_2 para formar enlaces metálicos complejos.

10 En los complejos metálicos 1:2, la carga negativa del átomo de metal puede neutralizarse por iones hidrógeno o por cationes no-cromofóricos. Cationes n-cromofóricos apropiados son los mencionados más arriba para M. Los iones que neutralizan la carga del metal pueden ser los mismos que M o diferentes de M, prefiriéndose que sean iguales que M. Se prefieren los complejos en forma de ácido libre o en forma de sal de amonio, en particular los en forma de ácido libre.

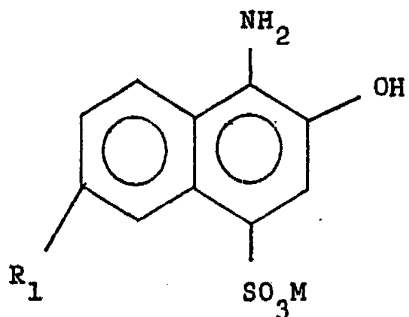
15 Los compuestos de las fórmulas ⁺II y IV son conocidos o pueden producirse de manera convencional a partir de materias de partida disponibles.

20 Los compuestos azoicos de fórmula V son conocidos o pueden producirse de manera habitual partiendo de materiales iniciales dis-



ponibles. Conocidos son los compuestos de fórmula II. Los compuestos de fórmula II pueden obtenerse mediante copulación del producto de diazoación de una amina de fórmula XI,

5

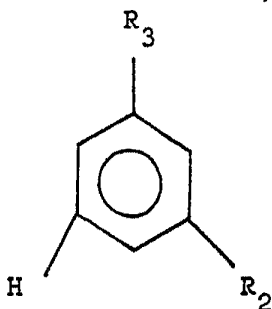


XI

10

en la que R₁ y M son tales como definidas más arriba, con un compuesto de fórmula XII,

15



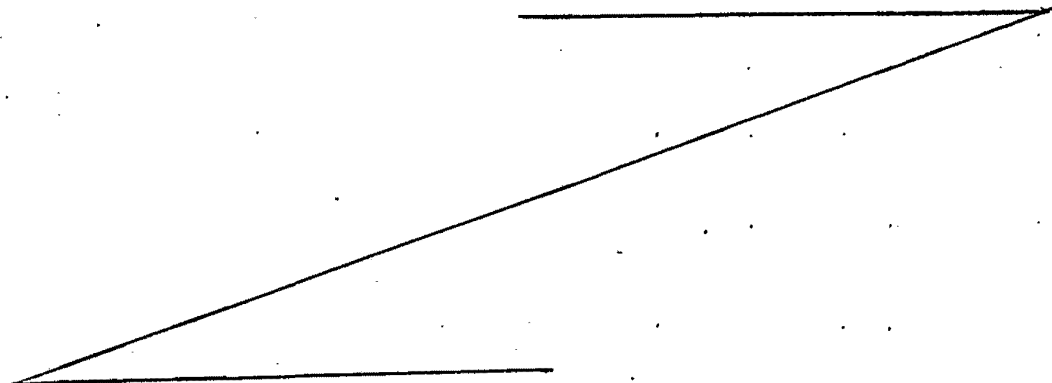
XII

20

en la que R₂ y R₃ son tales como definidas anteriormente.

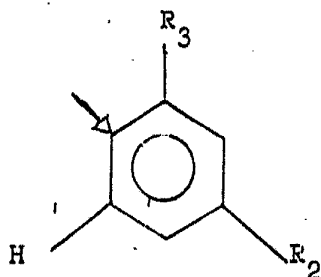
25

La reacción de copulación se lleva a cabo mediante procedimientos convencionales. Conviene efectuar la copulación en un medio básico, preferiblemente acuoso, a un pH de 7,5 como mínimo. La temperatura de reacción puede situarse entre 0° y 25°C, preferiblemente de 4° a 5°C. El pH puede ajustarse mediante la adición de



hidróxidos o carbonatos de metales alcalinos o de amoníaco o de aminas. Se ha encontrado que cuando R_2 y R_3 son iguales, la copulación tiene lugar en la posición indicada por la flecha

5



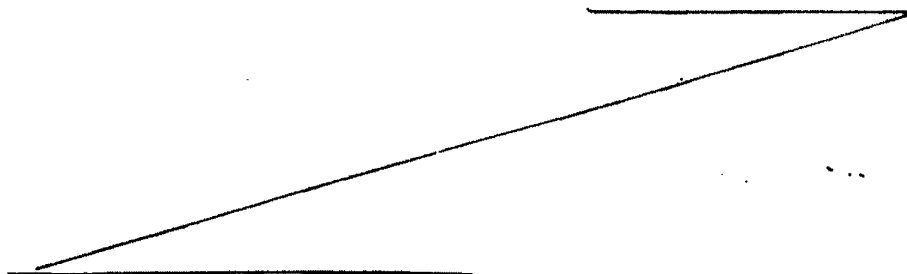
10

mientras que cuando R_2 y R_3 son diferentes se obtiene una mezcla que puede separarse convencionalmente. De este modo, la presente invención proporciona incluso ulteriores mezclas de compuestos y complejos de fórmula I, formados mediante la utilización de una mezcla de compuestos de fórmula II. Dichas mezclas pueden separarse en los componentes individuales de acuerdo con procedimientos conocidos, aunque se prefiera emplearlos como tales sin separación.

15

Los complejos metálicos y mezclas de los mismos producidos de acuerdo con la invención son colorantes hidrosolubles apropiados. Dichos colorantes pueden utilizarse para la tintura de sustratos teñibles con colorantes aniónicos. Como ejemplos de sustratos apropiados pueden darse el papel y particularmente el cuero. Cualquier tipo de cuero es apropiado y puede teñirse de manera convencional. Los com-

20

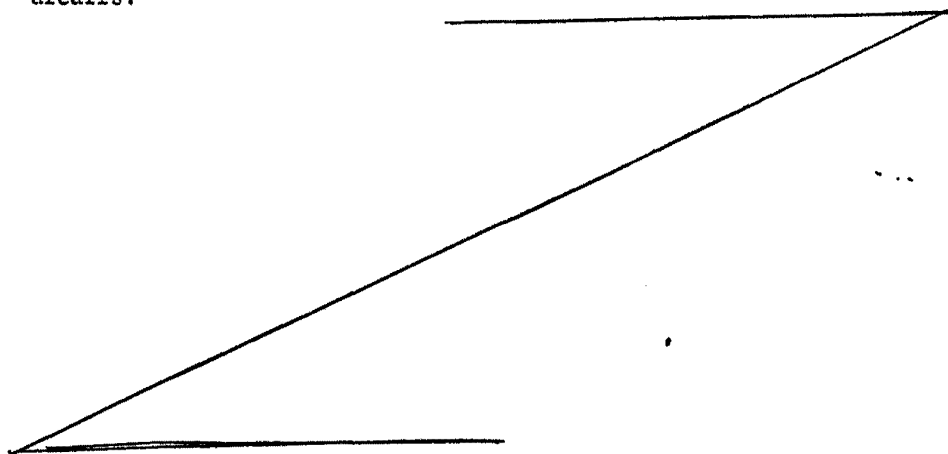


E J E M P L O 1

Se añaden a 0°, agitando, 29,5 partes del producto de diazotación de 1-amino-2-hidroxi-4-sulfo-6-nitronaftaleno (sal sódica del ácido nitro-diazóxido) a una solución que consta de 11 partes
5 de 1,3-dihidroxibenceno en 200 partes de agua y de 35 partes de sosa cáustica anhidra. Al cabo de 2 horas, la copulación está completada. A la solución del colorante mono-azoico resultante se añaden, en el transcurso de 30 minutos y a un pH de 9,5, 26,4 partes del producto de diazotación de 4-amino-2-sulfo-difenilamina, y la mezcla
10 se agita durante 1 hora. A continuación se añaden, durante 30 minutos y a un pH de 6, 13,8 partes del derivado de diazotación de 1-amino-4-nitrobenceno al colorante disazoico resultante, y la mezcla se agita durante 3 horas.

Se calienta el colorante trisazoico resultante hasta 95°,
15 luego se añaden 13 partes de tricloruro de hierro cristalizado, y se mantiene la mezcla a 95° durante 1 hora, a un pH de 4,5. Luego se enfría a 20° y se separa el colorante por filtración.

Después de secar, se obtiene un polvo pardo negro que tiñe
20 cuero en matices pardos oscuros que poseen notables solidez a la luz, al lavado, al sudor, a la dureza del agua, a los ácidos y a los álcalis.



E J E M P L O 2

Se sustituyen las 13 partes de cloruro de hierro cristalino, utilizadas en el Ejemplo 1, por 14 partes de sulfato cobáltico cristalino y se efectúa la reacción a un pH de 9 ajustado mediante la adición de hidróxido de sodio. Después de la precipitación del colorante, en forma de sal sódica, o bien en forma de ácido libre por adición de ácido libre, se obtiene un colorante que tiñe cuero en matices pardos grises oscuros con notables solídeces a la luz, a la dureza del agua, al lavado, al sudor, a los ácidos y a los álcalis.

E J E M P L O 3

Sustituyendo las 14 partes de sulfato cobáltico, utilizadas en el Ejemplo 2, por una cantidad correspondiente de sulfato de níquel y trabajando a un pH entre 3,5 y 5, se obtiene un colorante que tiñe cuero en matices pardos oscuros con propiedades similares.

E J E M P L O 4

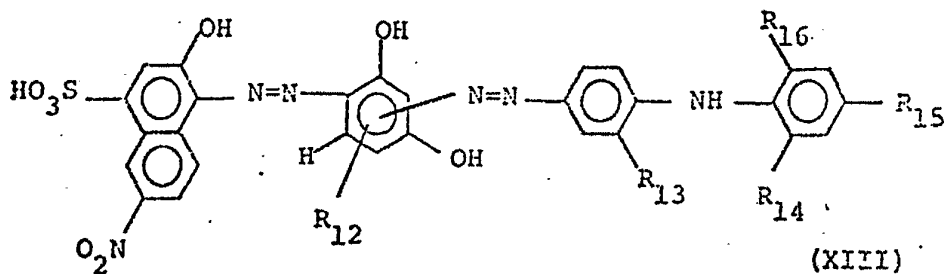
Se disuelve el colorante trisazoico que figura en el Ejemplo 1 en formamida, luego se calienta a 120° y se añaden 25 partes de alun de cromo. Después de la formación del complejo, se separa el colorante virtiéndolo en una solución al 20% de sal común; luego se filtra y se saca. Se obtiene un polvo pardo negro que tiñe cuero en matices pardos rojizos intensos. Si se efectúa la preci-

pitación mediante la adición de ácido, se puede obtener el colorante en forma de ácido libre.

E J E M P L O 5

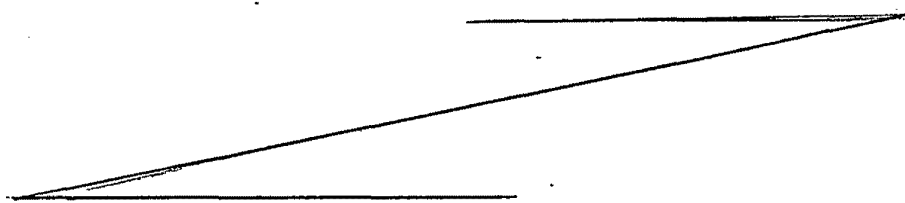
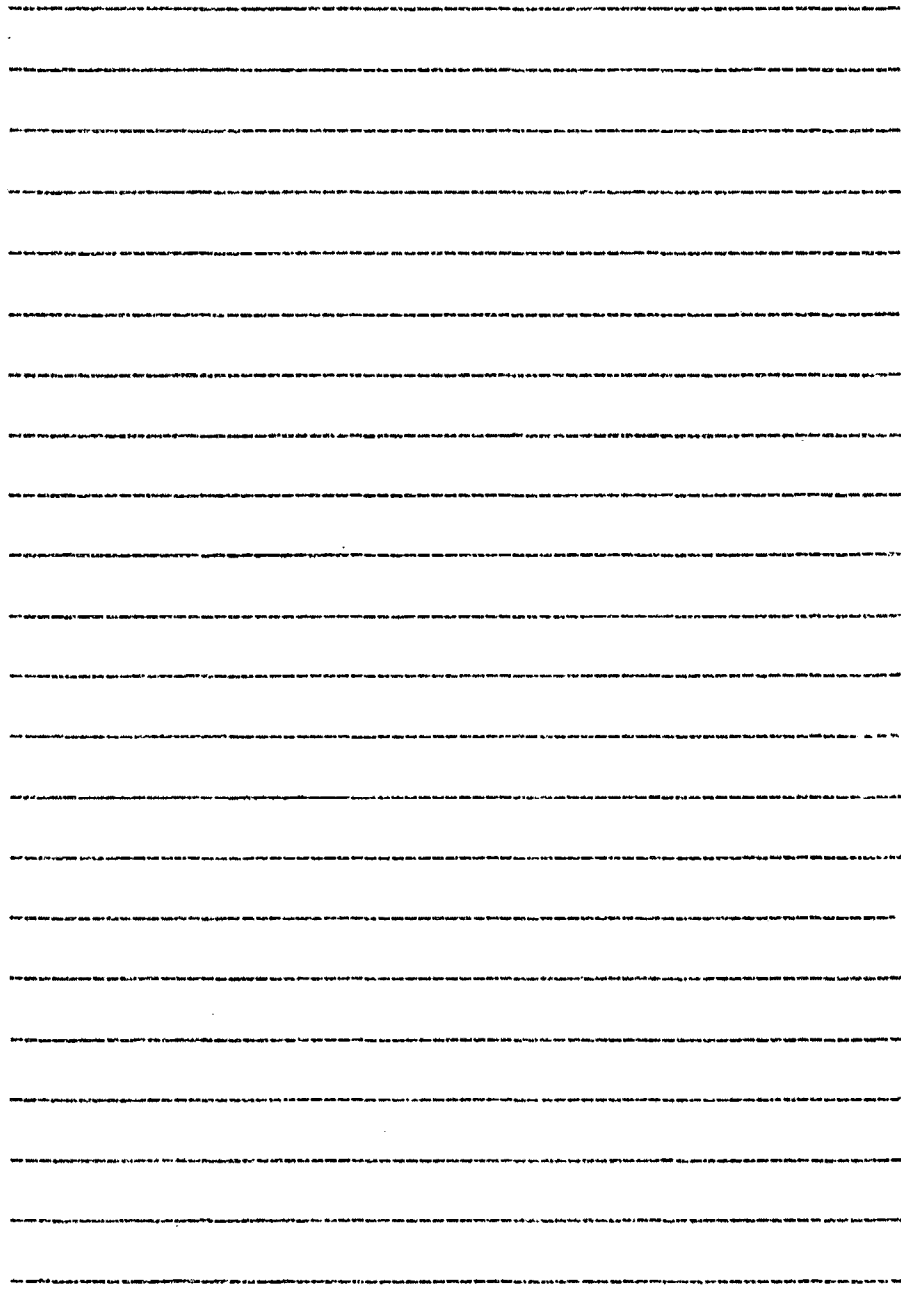
El colorante trisazoico que figura en el Ejemplo 1 se lleva a 80° y se trata con cobre durante 1 hora a 80° mediante la adición de 25 partes de sulfato de cobre cristalino en presencia de un ligero exceso de amoníaco. Después de enfriar a 20°, se separa el producto rociándolo en sal común. Luego se filtra y se seca. El producto, en forma de sal amónica, es un polvo negro que tiñe cuero en matices grises pardos oscuros que poseen notables solideces a la luz, al lavado, al sudor, al agua dura, a los ácidos y a los álcalis.

En la Tabla 1 siguiente se indican colorantes azoicos metalizables de fórmula



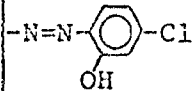
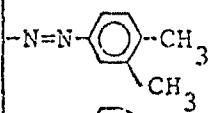
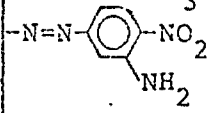
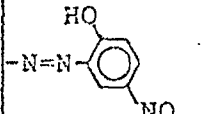
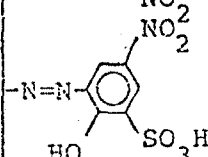
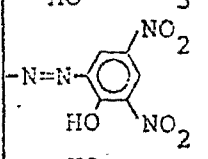
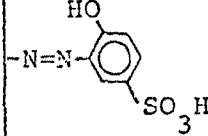
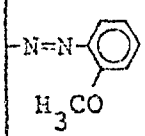
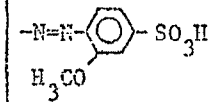
que se caracterizan por los radicales R_{12} a R_{16} ; los compuestos de complejo de cobalto 1:2 y los compuestos de complejo de cobre 1:1 de dichos colorantes tiñen el cuero en matices pardos grises oscuros. Los compuestos de complejo de hierro 1:2 y los compuestos de complejo de níquel 1:2 tiñen el cuero en matices pardos oscuros y los com-

puestos de complejo de cromo 1:2 lo tienen en matices pardos rojizos oscuros. Dichos compuestos de complejos pueden producirse de manera análoga a la descrita en los Ejemplos citados más arriba.



Example No.	R ¹²	R ¹³	R ¹⁴	R ¹⁵	R ¹⁶
6		H-	H-	-NO ₂	-SO ₃ H
7		-SO ₃ H	H-	H-	H-
8		H-	-NO ₂	-NO ₂	-COOH
9		H-	H-	-NO ₂	-SO ₃ H
10		H-	H-	-NO ₂	-SO ₃ H
11		H-	H-	-NO ₂	-SO ₃ H
12		-SO ₃ H	H-	H-	H-
13		-SO ₃ H	H-	H-	H-
14	H-	H-	H-	-NO ₂	-SO ₃ H
15		H-	H-	-NO ₂	-SO ₃ H
16		-SO ₃ H	H-	H-	H-

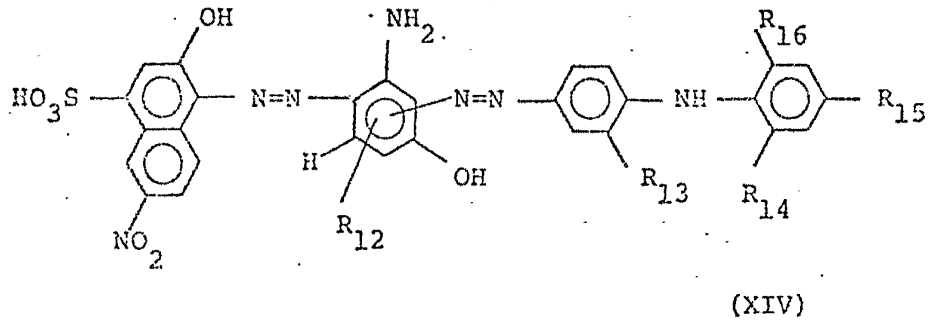
TABLE I

Ejemplo No.	R ₁₂	R ₁₃	R ₁₄	R ₁₅	R ₁₆
17	-H	-SO ₃ H	-H	-H	-H
18		-H	-NO ₂	-SO ₃ H	-H
19		-SO ₃ H	-H	-H	-H
20		-SO ₃ H	-H	-H	-H
21		-SO ₃ H	-H	-H	-H
22		-SO ₃ H	-H	-H	-H
23		-SO ₃ H	-H	-H	-H
24		-SO ₃ H	-H	-H	-H
25		-SO ₃ H	-H	-H	-H
26		-SO ₃ H	-H	-H	-H

Exmple No.	R ¹²	R ¹³	R ¹⁴	R ¹⁵	R ¹⁶
27		-SO ₃ H	-H	-H	-H
28		-SO ₃ H	-H	-H	-H
29		-SO ₃ H	-H	-H	-H
30		-SO ₃ H	-H	-H	-H
31		-SO ₃ H	-H	-H	-H
32		-H	-H	-SO ₃ H	-H
33		-H	-H	-SO ₃ H	-H
34		-H	-H	-SO ₃ H	-H
35		-H	-H	-SO ₃ H	-H
36		-H	-H	-SO ₃ H	-H
37		-SO ₃ H	-H	-H	-H
38		-H	-H	-SO ₃ H	-H

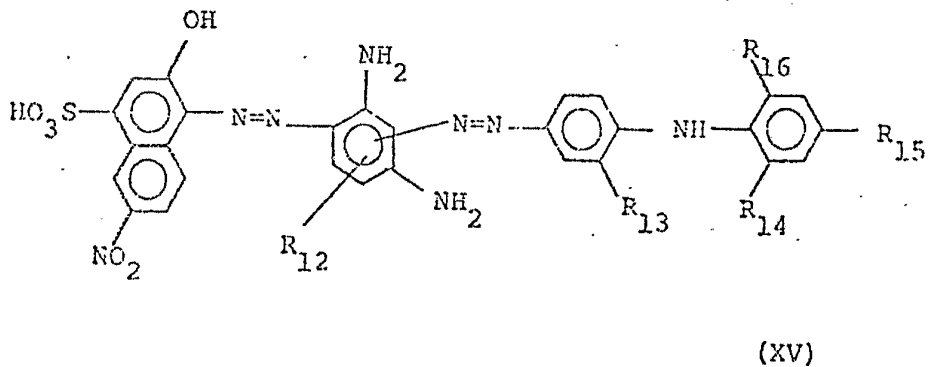
TABLE 2

En la precedente Tabla 2 se indican ulteriores colorantes azoicos metalizables que corresponden a la fórmula

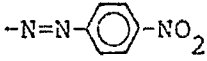
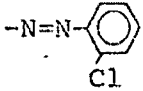

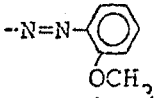
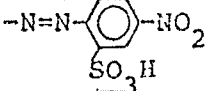
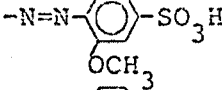
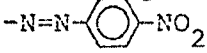
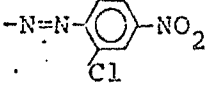

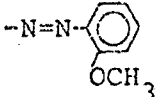
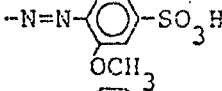
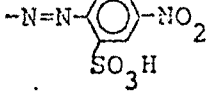


que se caracterizan por los radicales R_{12} a R_{16} ; los compuestos de complejos de cobalto 1:2 y los compuestos de complejos de cobre 1:1 de dichos colorantes tiñen el cuero en matices pardos grises oscuros; los compuestos de complejos de cromo 1:2 tiñen el cuero en matices pardos rojizos oscuros. Los citados compuestos de complejos pueden producirse en analogía al procedimiento descrito en los Ejemplos precedentes.

En la siguiente Tabla 3 se indican ulteriores colorantes azoicos metalizables que corresponden a la fórmula



T A B L A 3

Ejemplo No.	R ₁₂	R ₁₃	R ₁₄	R ₁₅	R ₁₆
39.		-SO ₃ H	-H	-H	-H
40.		-SO ₃ H	-H	-H	-H
41.		-SO ₃ H	-H	-H	-H
42.		-SO ₃ H	-H	-H	-H
43.		-SO ₃ H	-H	-H	-H
44.		-SO ₃ H	-H	-H	-H
45.		-H	-SO ₃ H	-NO ₂	-H
46.		-H	-SO ₃ H	-NO ₂	-H
47.		-H	-SO ₃ H	-NO ₂	-H
48.		-H	-SO ₃ H	-NO ₂	-H
49.		-H	-SO ₃ H	-NO ₂	-H
50.		-H	-SO ₃ H	-NO ₂	-H

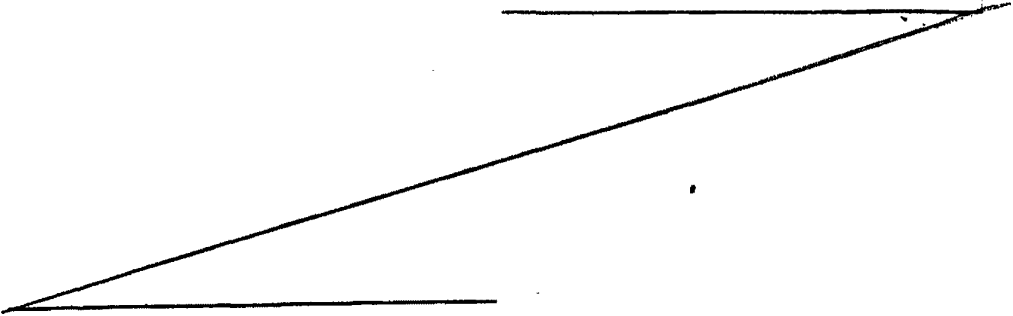
E J E M P L O 51

Se añaden con agitación, a 0°, 29,5 partes del derivado de diazotación de 1-amino-2-hidroxi-4-sulfo-6-nitronaftaleno a una solución de 11 partes de 1,3-dihidroxibenceno en 200 partes de agua y 35 partes de sosa cáustica anhidra.

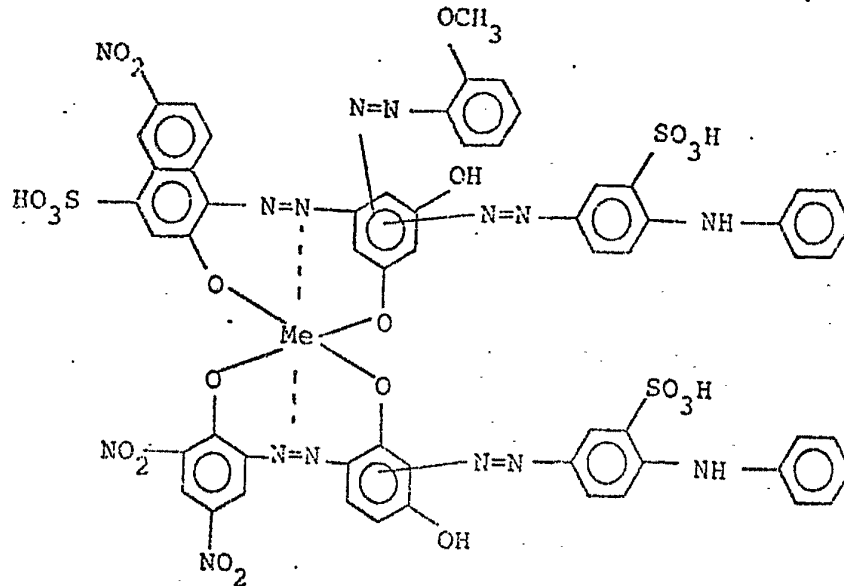
Al cabo de 2 horas, la copulación está completada. Al colorante mono-azoico resultante se añaden, por espacio de 30 minutos y a un pH de 9,5, 26,4 partes del derivado de diazotación de 4-amino-2-sulfo-difenilamina, y se agita la mezcla durante 1 hora.

Al colorante disazoico resultante se añaden, por espacio de 1 hora, a 5° y a un pH de 9, 12,3 partes del derivado de diazotación de 1-amino-2-metoxi-benceno. Terminada la copulación, se calienta el colorante trisazoico resultante a 95° - 100° y se le añaden 7 partes de sulfato cobáltico cristalino. Se ajusta el pH a 9 y se mantiene la temperatura entre 95° y 100° durante 1 hora. Tan pronto que todo el cobalto haya formado complejos, se ajusta el pH de la mezcla de la reacción a 4 - 5, luego se añaden 6,5 partes de cloruro de hierro y se mantiene la mezcla a una temperatura de 95° - 100° durante 1 hora. Después de enfriar, se separa el colorante por sal común y se lo seca.

Se obtiene una mezcla que consta de un complejo de cobalto 1:2 y de hierro 1:2 del colorante trisazoico, la que tiñe cuero en matices pardos intensos, neutros, con notables solidez.



EJEMPLO 52



Me = Fe, Co, Ni, Cr.

COLORANTE I

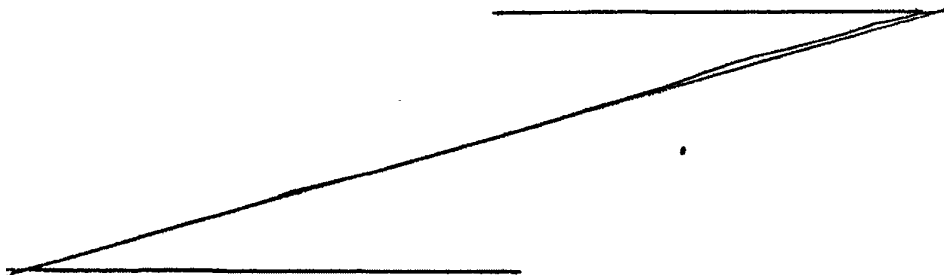
29,5 partes del derivado de diazotación de 1-amino-2-hidroxi-
5 4-sulfo-6-nitronaftaleno se añaden, con agitación, a 0° - 15°, a una
solución de 11 partes de 1,3-dihidroxibenceno disuelto en 200 partes
de agua con adición 35 partes de sosa cáustica anhidra. Al cabo de
2 horas, la copulación está terminada. A la solución del colorante
mono-azoico resultante se añaden, por espacio de 30 minutos y a un
10 pH de 9,5, 26,4 partes del derivado de diazotación de 4-amino-2-sulfo-
difenilamina y la mezcla se agita durante 1 hora hasta que no pueda
dedectarse más el compuesto diazoico. A continuación se añaden 12,3
partes del derivado de diazotación de 1-amino-2-metoxi-benceno al

colorante disazoico resultante, a un pH de 9. Se efectúa la reacción a 0°. La mezcla se agita durante 1 hora. Terminada la copulación, se combina el colorante trisazoico con ^{el} colorante II producido tal como sigue:

5 COLORANTE II

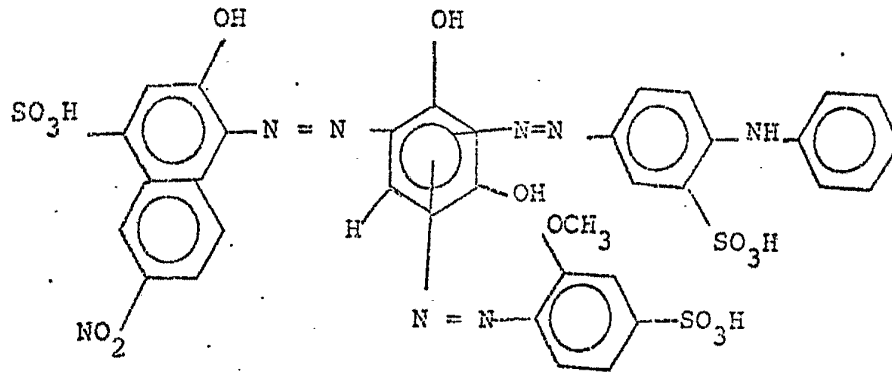
19,9 partes del derivado de diazotación de 1-amino-2-hidroxi-3,5-dinitrobenceno se copulan, a un pH de 9 y a una temperatura entre 0° y 5°, con 11 partes de 1,3-dihidroxibenceno; el colorante monoazoico resultante se añaden, a un pH de 9, 26,4 partes del derivado de diazotación de 4-amino-2-sulfo-difenilamina y la mezcla se agita a 0° - 5° por espacio de 2 horas. Una vez terminada la copulación, se calientan juntos los colorantes I y II hasta 95° y se les añaden 27 partes de cloruro de hierro III (cristalino). Se ajusta el pH a 4,5 con ácido clorhídrico y se mantiene la mezcla a 95° durante 1 hora. A continuación se separa el producto mediante la adición de sal común y se lo filtra. Después de secar, se obtiene el colorante en forma de un polvo pardo oscuro que tiñe cuero en matices pardos rojizos intensos.

Trabajando en condiciones análogas a las descritas en los Ejemplos 1, 2 y 3, y sustituyendo el cloruro de hierro II, arriba utilizado, por compuestos donadores de cobalto, de níquel y de cromo, se pueden producir los correspondientes complejos de cobalto, de níquel y de cromo.



EJEMPLO 53

El colorante de fórmula

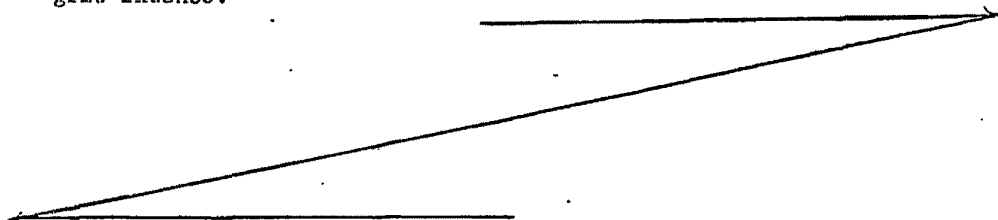


5 obtenido en analogía al procedimiento descrito en el Ejemplo 1, puede metalizarse de manera análoga a la descrita en los Ejemplos 1 y 2, para formar complejos de cobalto 1:2 y de hierro 1:2.

EJEMPLO DE APLICACION A

10 100 partes de cuero plena flor curtición cromo recientemente curtido y neutralizado se someten a un batanado de 30 minutos en bombo de tintura. El baño de batanado se compone de 250 partes de agua a 55° y de 1 parte del colorante descrito en el Ejemplo 1. A continuación se sigue tratando el cuero por espacio de otros 30 minutos en el mismo baño, en presencia de 2 partes de un producto aniónico de engrase a base de aceite de ballena sulfonado. El secado y acabado de cuero se efectúa según los procedimientos habituales. En el cuero se obtiene un teñido muy uniforme en un matiz pardo gris intenso.

15

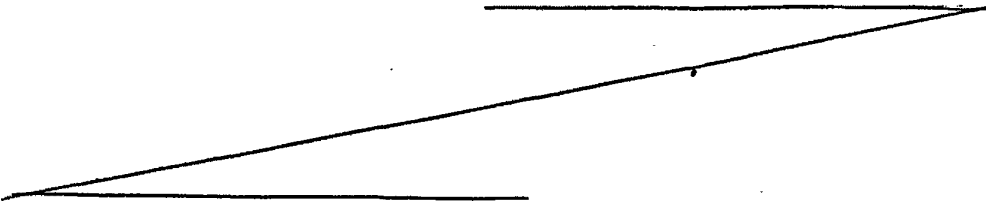


EJEMPLO DE APLICACION B

100 partes de cuero afelpado de ternera se someten a un batanado de 4 horas en bombo de tintura, en presencia de 1.000 partes de agua y 2 partes de amoníaco. A continuación se tiñe el cuero afelpado por batanado durante 1 hora y media a 55°, en un baño nuevo que se compone de 500 partes de agua, de 2 partes de amoníaco y una solución de 10 partes del colorante disuelto, descrito en el Ejemplo 1. Para acelerar el agotamiento del baño, se añaden lentamente al baño 4 partes de ácido fórmico al 85% y se sigue tiñendo hasta que el colorante haya quedado completamente fijado. Después de recoger los cueros afelpados, éstos se enjuagan, se secan y se acaban de acuerdo con métodos usuales. De este modo, después del esmerillado de la cara de felpa, se consiguen teñidos muy uniformes en un matiz pardo intenso.

15 EJEMPLO DE APLICACION C

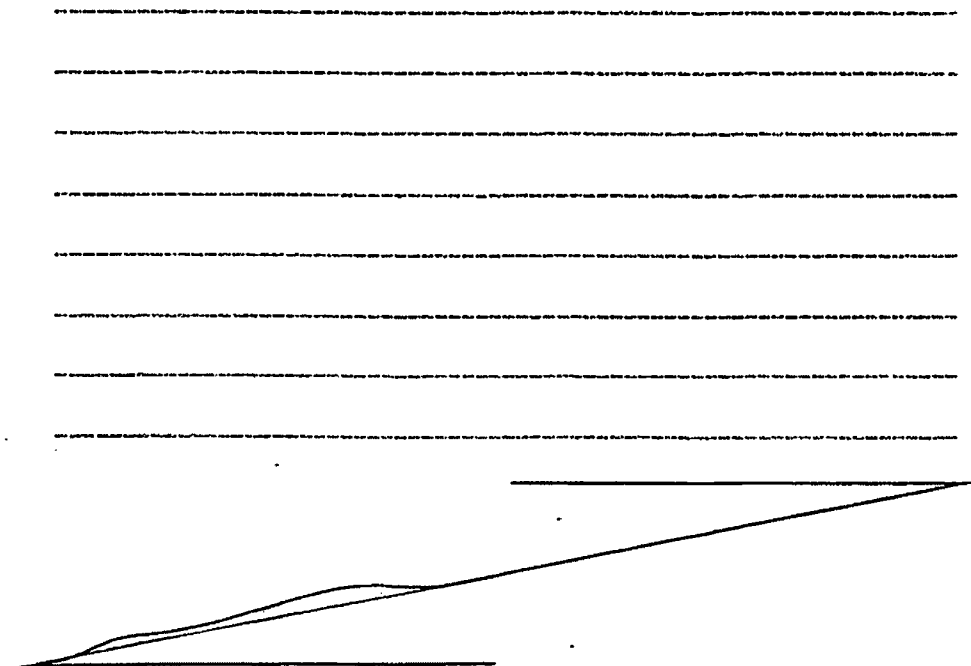
100 partes de un cuero de cordero tanado por cromo vegetal se someten a un batanado de 45 minutos en un bombo de tintura con un baño que se compone de 1.000 partes de agua a 55°, de 10 partes del colorante producido según el Ejemplo 1 y de 1,5 parte de una emulsión aniónica a base de aceite de ballena. Continuando el batanado, con adición lenta de 5 partes de ácido fórmico al 85%, el colorante queda fijado sobre el cuero en el espacio de 30 minutos. Procediendo a un secado y acabado según los métodos corrientes, se obtiene un cuero teñido uniformemente, en un matiz pardo gris intenso.



EJEMPLO DE APLICACION D

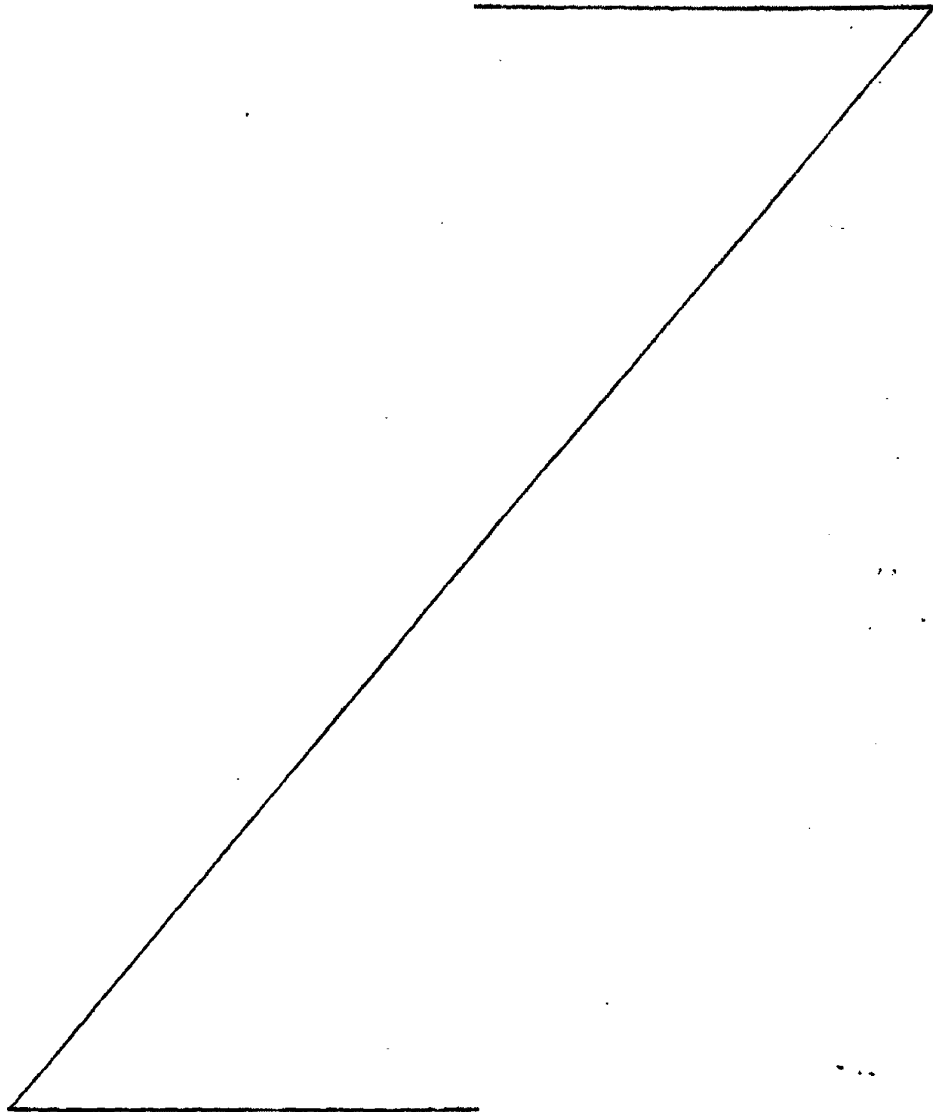
Se prepara una solución mezclando 20 partes del colorante
· producido de acuerdo con el Ejemplo 1 con 847 partes de agua, 150
partes de etil-glicol y 3 partes de ácido fórmico al 85%. La solu-
5 ción así obtenida se aplica a la cara flor de un cuero "rindbox"
obtenido por curtición combinada. La solución se aplica por uno de
los procesos usuales, sea por aplicación de pistola, con felpa o en
máquina de cortina. El secado y el acabado del cuero se efectúa en
condiciones suaves. Se obtiene un teñido en matiz pardo gris oscuro
10 con propiedades de solidez.

Sustituyendo el colorante que figura en el Ejemplo 1 por
la misma cantidad de los colorantes obtenidos según los Ejemplos de
2 a 51 y trabajando de acuerdo con los procedimientos indicados en
los Ejemplos de A a D, se obtienen, sobre cuero, tinturas con pro-
15 piedades similares; los matices de las tinturas conseguidas figuran
bien en los Ejemplos de producción, bien en la introducción a las
Tablas.



Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

5

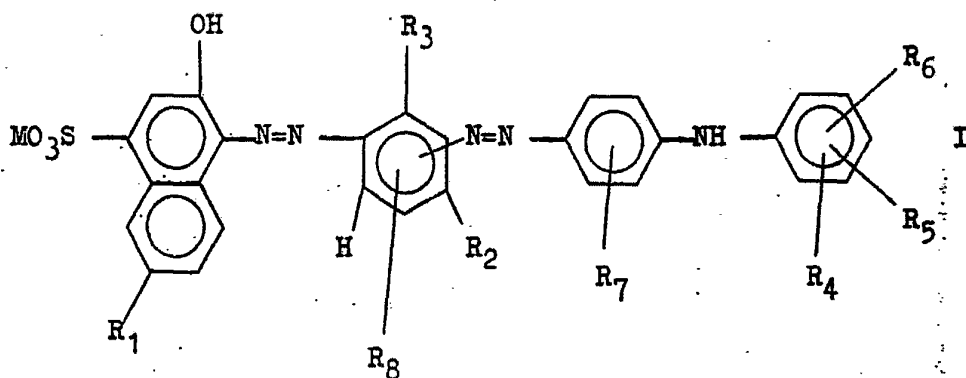


REIVINDICACIONES

1ª.- Procedimiento para preparar complejos metálicos de compuestos azóicos, donde como mínimo uno de los formadores de complejo corresponde a la fórmula I:

5

10



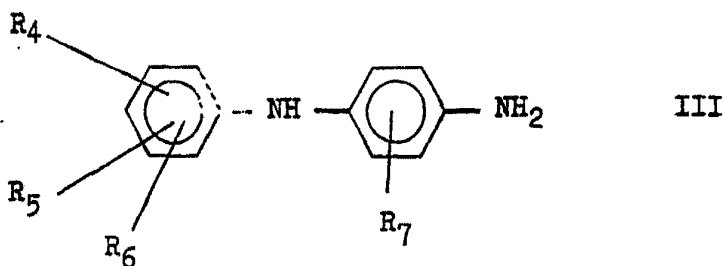
15

20

25

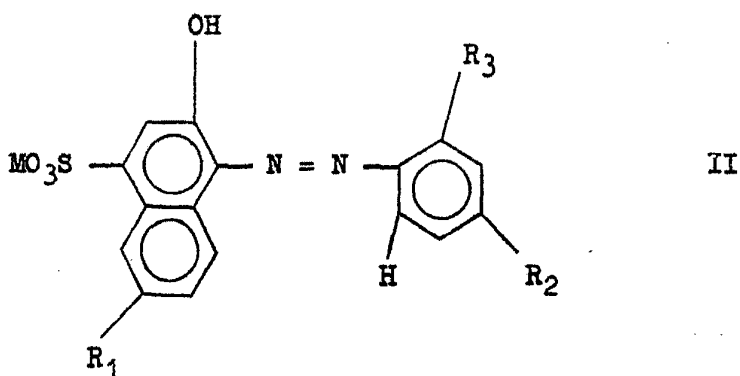
en la que R_1 significa un átomo de hidrógeno o un grupo nitró, cada una de R_2 y R_3 significa, independientemente la una de la otra, oOH ó NH_2 ; R_4 significa un átomo de hidrógeno, un grupo nitró o un radical alquilo (C_1-C_4); R_5 significa un átomo de hidrógeno, un grupo nitró o un radical alcoxi (C_1-C_4); R_6 significa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo (C_1-C_4) o alcoxi (C_1-C_4) o un grupo $-\text{COOM}$ ó $-\text{SO}_3\text{M}$; R_7 significa un átomo de hidrógeno o un grupo $-\text{SO}_3\text{M}$; R_8 significa un átomo de hidrógeno o un radical de un componente de diazoación, y M significa un ión hidrógeno o un catión no-cromofórico, o una mezcla de dichos compuestos, en forma metalizada o sin metalizar, caracterizándose el procedimiento porque se copula el compuesto diazótico de una amina de fórmula III

5



en la que R_4 a R_7 son tales como definidas más arriba,
con un compuesto de fórmula II,

10



15

en la que R_1 a R_3 y M son tales como definidas más arriba,
y en caso dado, sobre el compuesto disazoico obtenido se
20 copula un compuesto diazoico correspondiente al resto R_8 y
se metaliza efectuándose la metalización arbitrariamente
antes o después de la copulación del compuesto diazoico de
una amina de fórmula III sobre el compuesto de fórmula II
y/o en caso dado antes o después de la introducción del res-
25 to R_8 y, en caso dado, en presencia de un ulterior coloran-
te azoico metalizable.

2ª.- Procedimiento para preparar complejos metálicos de compuestos azóicos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

5 Esta Memoria consta de 41 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid 16 NOV. 1976

SANDOZ A.G.

ROMEZ ACEBS Y NODET
c. p. Firmados L. Greta Foraster

