



19 ES	11 NUMERO	10 A1
21	445770	
22	FECHA DE PRESENTACION	

PATENTE DE INVENCION

20 PRIORIDADES:	22 FECHA	23 PAIS
21 NUMERO 2697/75	4 Marzo 1975	Suiza

27 FECHA DE PUBLICIDAD	28 CLASIFICACION INTERNACIONAL	29 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C09B	

34 TITULO DE LA INVENCION
"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COLORANTES COMPLEJOS DE CROMO"

31 SOLICITANTE (S)
CIBA-GEIGY AG

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Basilea (Suiza)

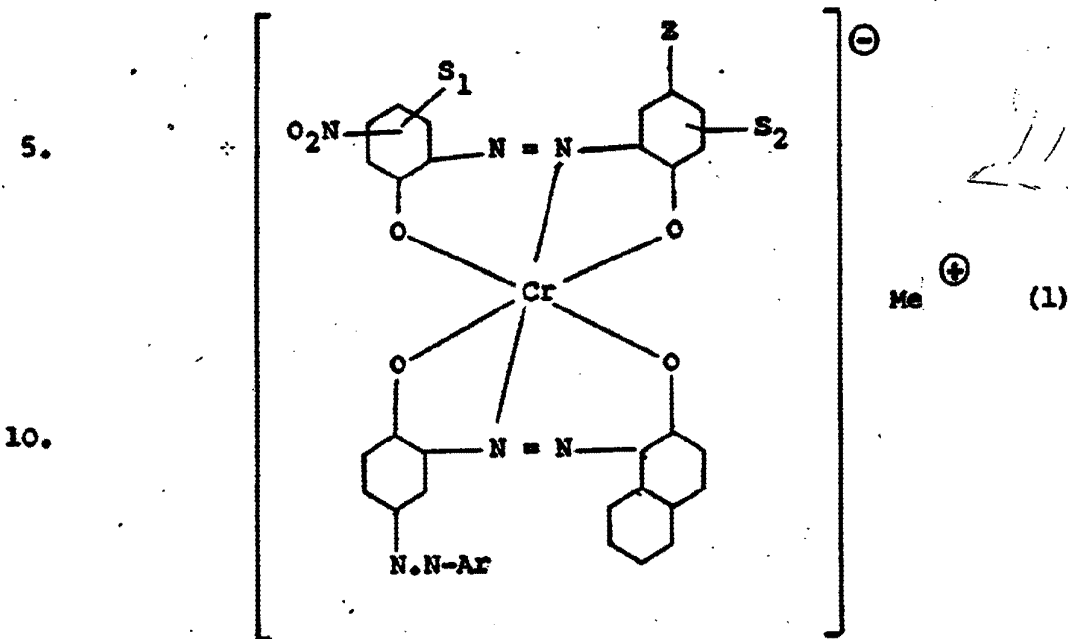
72 INVENTOR (ES)
Dr. Fabio Beffa y Dr. Gerhard Beck

73 TITULAR (ES)
CIBA-GEIGY AG

74 REPRESENTANTE
D. JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial

MEMORIA DESCRIPTIVA

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



15. en la que

Z es un radical fenílico, un radical alquílico con 4 a 12 átomos de carbono, un radical cicloalquílico con 5 a 9 átomos de carbono o un radical aralquílico con 7 a 12 átomos de carbono,

20.

S₁ es hidrógeno, hal-ogeno, alquilo de C₁-C₅, alcóxilo de C₁-C₂, nitro, alcanoilamino de C₂-C₃ o alcóxicarbonilamino de C₂-C₃,

5. S_2 es hidrógeno, alquilo de C_1-C_5 , alcanoil-amino de C_2-C_5 o alcoxicarbonilamino de C_2-C_3 ,
 Me^+ es un catión y
 Ar es el radical de un componente diazoico aromático o heterocíclico que lleva de uno a tres grupos SO_3H y que eventualmente está ultrasustituido con carboxilo, con halógeno, con alquilo de C_1-C_5 , con alcóxido de C_1-C_2 o con nitro

10.

Ar es aquí sobre todo un radical de naftalina o de benceno que lleva de 1 a 3 (preferentemente

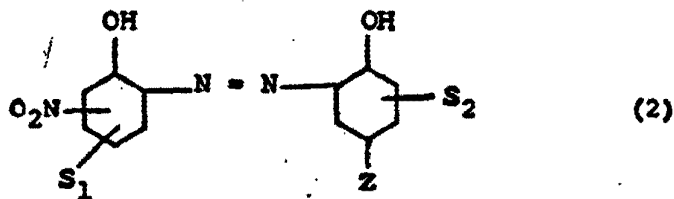
1 ó 2) grupos sulfo y que eventualmente está además sustituido todavía con cloro, con nitro, con alquilo de C_1-C_5 o con alcóxido de C_1-C_2 . La expresión "halógeno" designa flúor y, sobre todo, cloro y bromo.

15.

Los nuevos colorantes se preparan haciendo

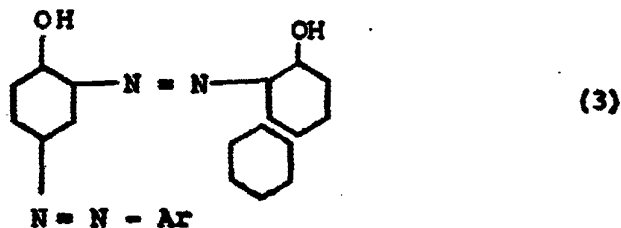
reaccionar uno de los colorantes azoicos de la fórmula

20.



o un colorante disazoico de la fórmula

25.



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

5.

En lugar de los grupos hidroxílicos, los colorantes de partida de la fórmula (2) o (3) pueden contener también grupos de los que se formen en la cromación grupos hidroxílicos; como, por ejemplo, grupos alcoxílicos de peso molecular bajo, en particular grupos metoxílicos.

10.

Los colorantes monoazoicos de la fórmula (2) pueden prepararse de la manera ordinaria copulando un 1-hidroxi- o 1-alcoxi-2-aminonitrobenzeno con un fenol conforme a la definición. Fenoles de esta índole son, por ejemplo, el p-tercibutilfenol, el p-n-butilfenol, el p-isobutilfenol, el p-terciamilfenol, el p-hexilfenol, el p-ciclohexilfenol, el p-octilfenol, el p-hidroxidifenilo y el 2-fenil-2-(p-hidroxifenil)-propano. En los compuestos monoazoicos de la fórmula (2) preferidos, Z significa un radical alquílico con 4 a 8 átomos de C, S₁ significa hidrógeno, cloro, nitro o metilo y S₂ significa hidrógeno, acetilamino, metoxicarbonilamino o metilo.

15.

20.

25.

Los colorantes disazoicos de la fórmula (3) se obtienen copulando, por ejemplo, el compuesto de

diazonio de una amina $Ar-NH_2$ con un 1-hidroxi-2-amino-benceno cuyo grupo amínico esté protegido por acilación. El colorante azoico resultante se diazoa luego por saponificación para liberar el grupo amínico y se copula con beta-nafteno. Arilaminas de la fórmula $Ar-NH_2$ apropiadas son, por ejemplo, la 2-, 3- o 4-sulfoanilina, la 4-metil-2- o -3-sulfoanilina, la 4-cloro-3-sulfoanilina, la 4-nitro-2-sulfoanilina, la 4-metoxi-3-sulfoanilina, la 4,8-disulfo-beta-naftilamina, la 6,8-disulfo-beta-naftilamina, el ácido alfa-naftilamino-4-, -6- o -8-sulfónico, etc. Además, entran también en cuenta aminas heterocíclicas como el 2-aminobenzotiazol.

La conversión del colorante azoico de la fórmula (2) o (3) en el complejo de cromo 1:1 se efectúa por los métodos corrientes, ya de sí conocidos; por ejemplo, haciendo reaccionar 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 por encima de $100^\circ C$. El cromo trivalente puede ser generado también en la mezcla reaccional a partir de compuestos de cromo VI (por ejemplo, cromato) si al mismo tiempo se añade un agente reductor. La metalización puede llevarse a cabo en medio acuoso, acuoso-orgánico u orgánico.

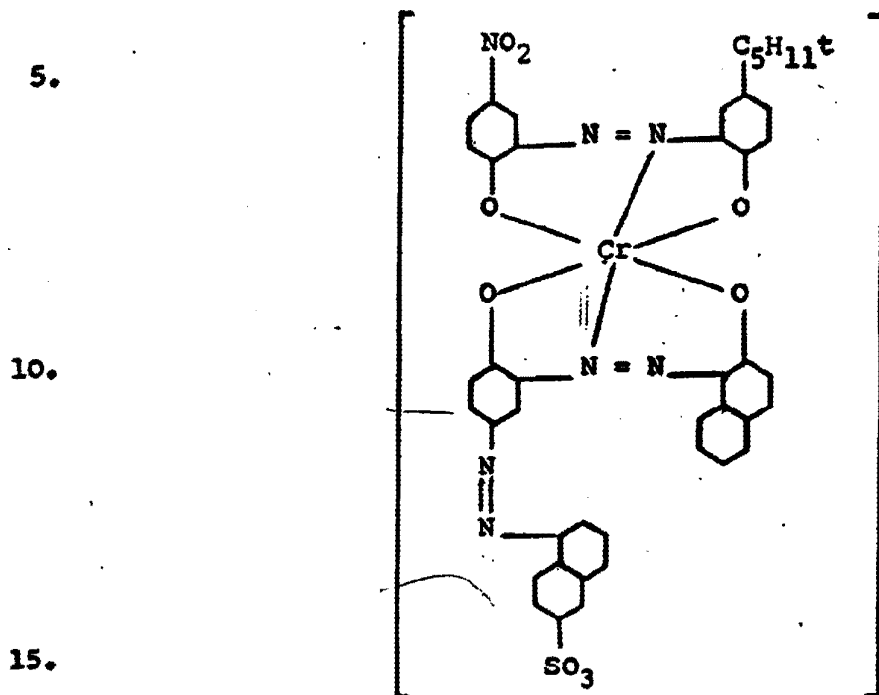
La reacción del complejo de cromo 1:1 del colorante de la fórmula (2) o (3) con un colorante

- de la fórmula (3) o respectivamente (2) se efectúa convenientemente en medio neutro hasta débilmente alcalino, en recipiente abierto o cerrado y a temperatura elevada (por ejemplo, a temperaturas entre 50 y 120° C). Se puede
5. actuar en disolventes orgánicos (por ejemplo, en alcoholes o en cetonas) o en solución acuosa, en cuyo caso las adiciones de disolventes (como, por ejemplo, de alcoholes, de formamida, etc.) pueden eventualmente favorecer la reacción. Se recomienda por lo general hacer reaccionar
10. entre sí las cantidades más equivalentes que sea posible del complejo cromado 1:1 y del colorante desmetalizado, en cuyo caso 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.
15. Los nuevos complejos mixtos cromados obtenibles por este procedimiento se aíslan con ventaja en forma de sus sales, en particular de sus sales alcalinas (sobre todo sódicas) o también de sus sales amónicas. Se prestan para teñir y estampar materiales nitrogenados,
20. como lana, seda y materiales de poliamida sintética, y particularmente para teñir el cuero. Para la lana, la seda y la poliamida sintética son aptos sobre todo los colorantes con 1 a 2 grupos sulfónicos; los colorantes para cuero pueden llevar de 1 a 3 grupos sulfónicos. Se obtienen matices pardos de buena cobertura. Estos
25. colorantes dan tinturas iguales de buena solidez frente a la luz, al lavado, al agua, al sudor, a los álcalis, a los ácidos, a la difusión y al frote.

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



20.

25.

Se suspenden en 500 volúmenes de n-butanol 32,9 partes del colorante monoazoico hecho de 4-nitro-2-amino-1-hidroxibenceno, diazoado, y para-terciamilfenol. Después de añadir 26,65 partes de hexahidrato de cloruro de cromo, se agita a 110-115°, mientras se separa aceotrópicamente el agua que se va originando. La cromación queda terminada al cabo de 3 a 4 horas. Luego se trata la solución de colorante con 49,8 partes del colorante disazoico hecho de ácido 3-amino-4-hidroxibencenazo-(1')-naftalin-6'-sulfónico diazoado y 2-hidroxinaftalina y con 30 partes de sosa calcinada y se la agita a 110-117°

durante 1 a 2 horas más. Terminada la reacción, se clarifica por filtración la mezcla reaccional, si es preciso, y se la evapora hasta sequedad.

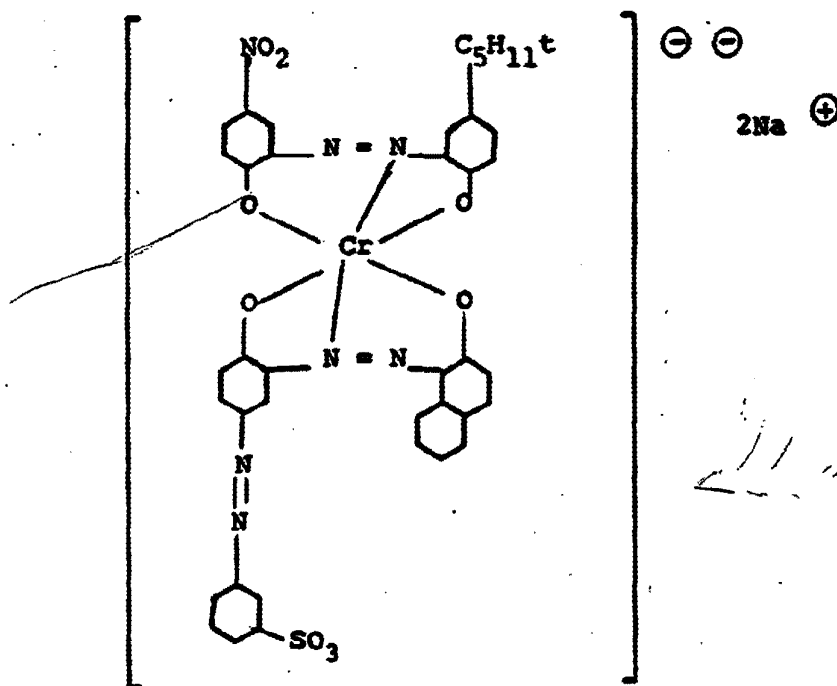
5. Se obtiene un polvo negropardusco, que se disuelve en agua y en baño neutro hasta débilmente ácido tiñe el cuero, la lana o el material de poliamida en tonos pardos de buenas propiedades de solidez.

Ejemplo 2

10.

15.

20.



25.

32,9 partes del colorante monoazoico hecho de 4-nitro-2-amino-1-hidroxibenceno diazoado y para-terciamilfenol se agitan a 120-125° con 26,65 partes de hexahidrato de cloruro de cromo en 500 volúmenes de etilenglicol hasta que el compuesto de partida se ha desvanecido. La solución del colorante complejo de cromo, del

tipo 1 átomo de cromo : 1 molécula de colorante, se trata a continuación con 44,8 partes del colorante disazoico hecho de ácido 3-amino-4-hidroxiarobencen-3'-sulfónico diazoado y 2-hidroxi-naftalina y con 80 volúmenes de solución de sosa al 20 % y se agita por 1 a 2 horas más a 80-85°, para adición. 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.

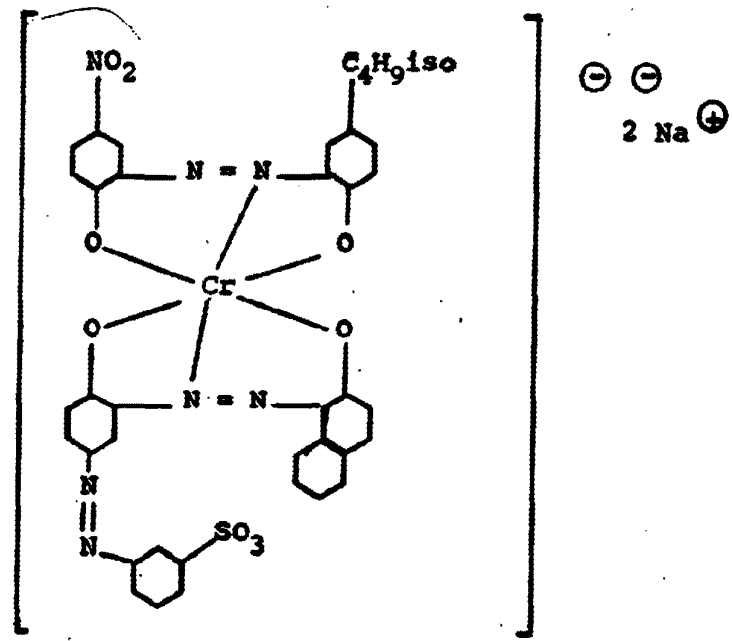
Constituye un polvo negropardusco, que se disuelve en agua dando coloración parda y que en baño débilmente ácido tinte la lana o el material de poliamida, lo mismo que el cuero, en tonos pardos de propiedades de solidez generalmente buenas.

15.

Ejemplo 3


20.

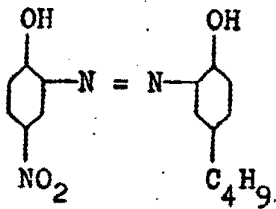
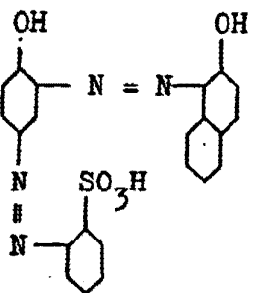
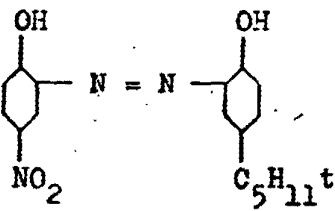
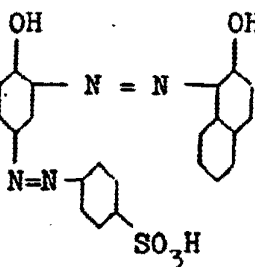
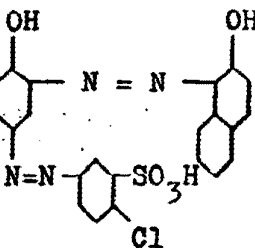
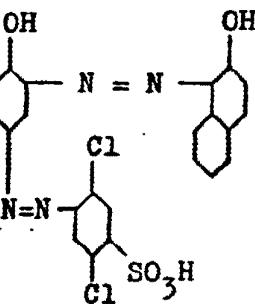
25.

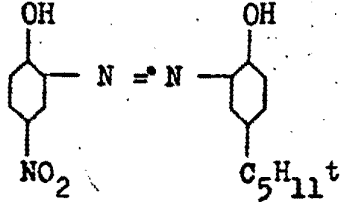
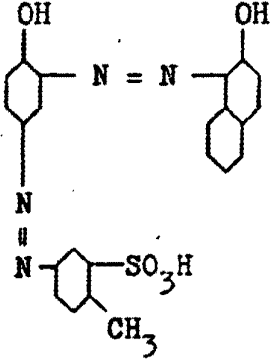
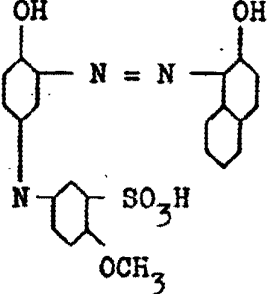
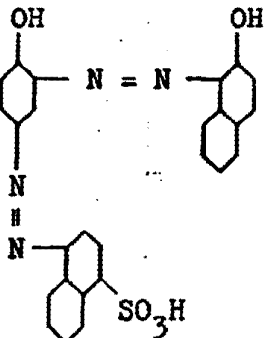
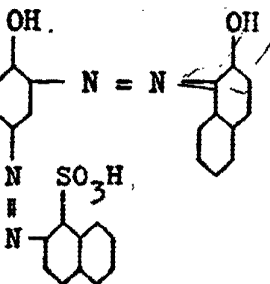


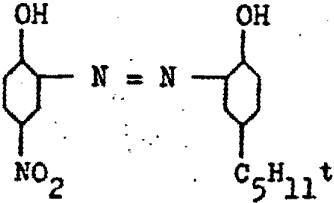
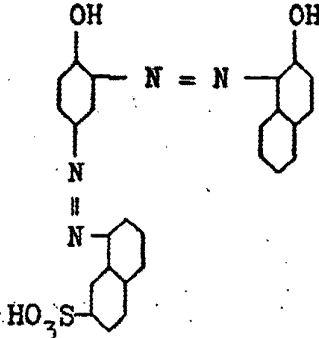
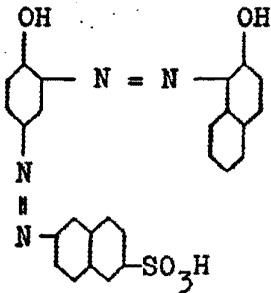
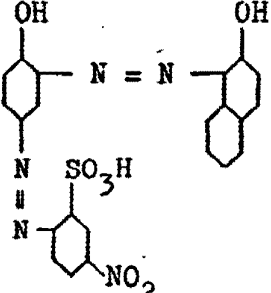
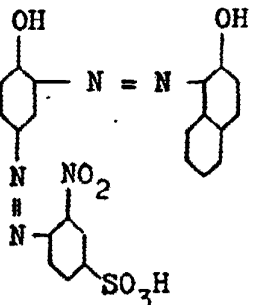
- 32,9 partes del colorante monoazoico hecho de 4-nitro-2-amino-1-hidroxibenceno diazoado y 2-metil-4-isobutilfenol se agitan a 120-125° con 26,65 partes de hexahidrato de cloruro de cromo en 500 volúmenes de etilenglicol hasta que el compuesto de partida se ha desvanecido. La solución del colorante complejo de cromo, del tipo 1 átomo de cromo : 1 molécula de colorante, se trata a continuación con 44,8 partes del colorante disazoico hecho de ácido 3-amino-4-hidroxiazobencen-3'-sulfónico diazoado y 2-hidroxinaftalina y con 80 volúmenes de sosa al 20 % y se agita a 80-85° durante 1 a 2 horas más, para la adición. 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.

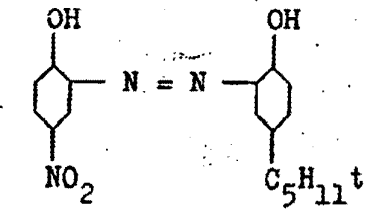
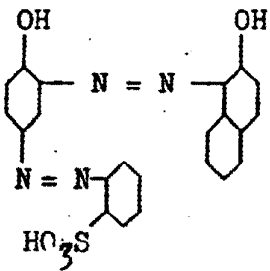
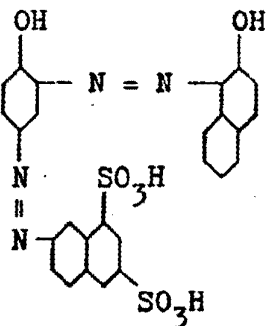
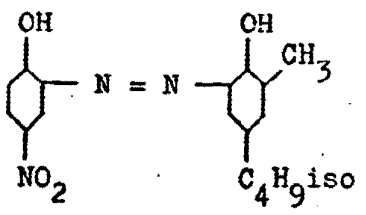
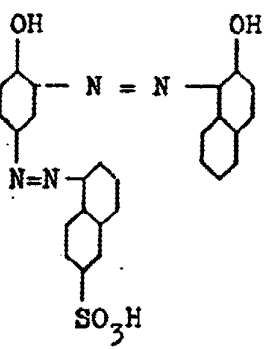
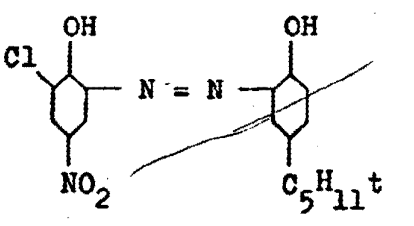
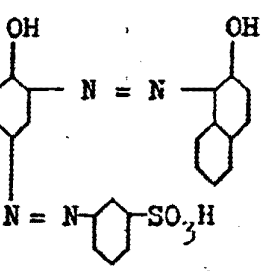
- Constituye un polvo negropardusco, que se disuelve en agua dando coloración parda y que en baño débilmente ácido tiñe la lana o el material de poliamida, lo mismo que el cuero, en tonos pardos de propiedades de solidez generalmente buenas.
- 20.

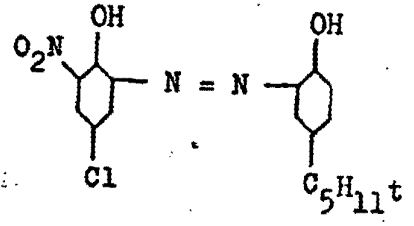
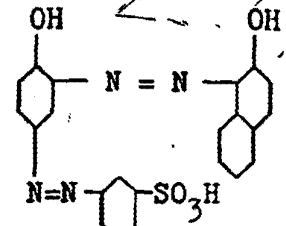
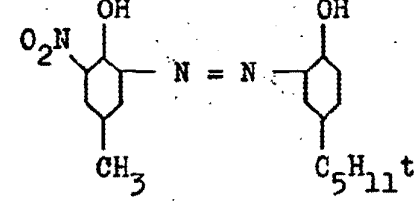
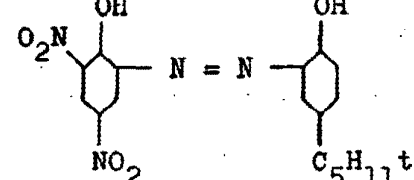
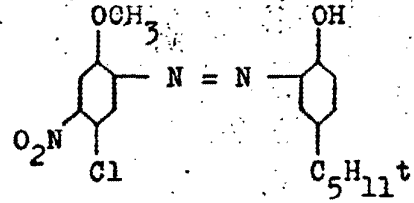
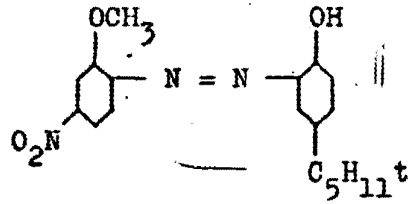
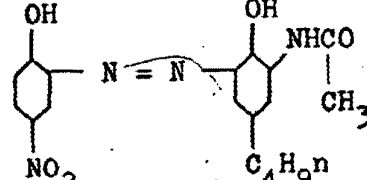
- Se obtienen colorantes pardos de propiedades semejantes si se hacen reaccionar los colorantes monoazoicos y disazoicos reseñados en la tabla que sigue tal como se ha indicado en los Ejemplos 1 a 3, para formar complejos de cromo 1:2 asimétricos.
- 25.
- 

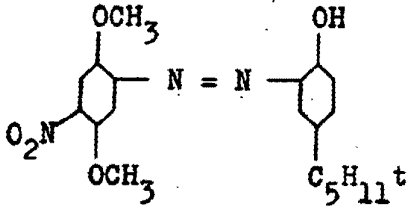
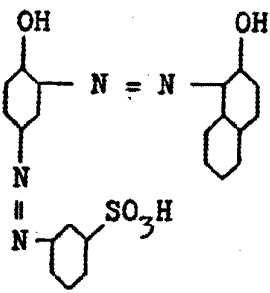
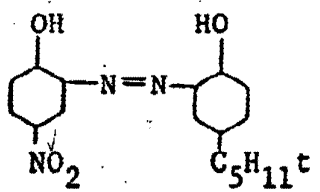
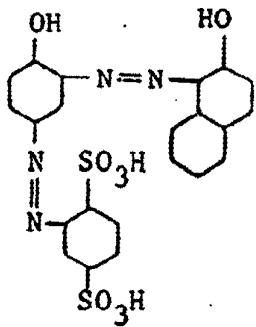
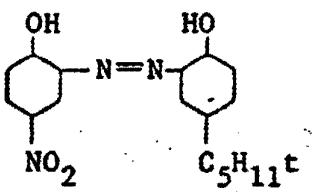
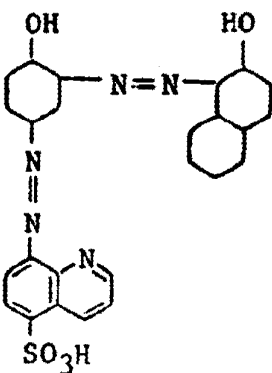
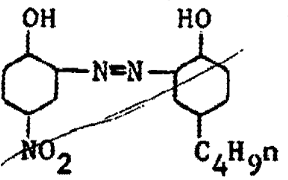
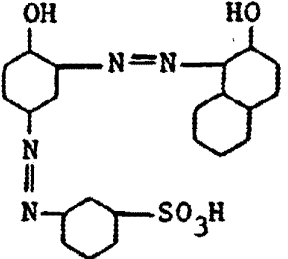
Nº	Colorante monoazoico	Colorante disazoico
5. 1.	 <p>Chemical structure of a monoazoic dye: 4-nitrophenol (left) coupled to 4-butylphenol (right). The butyl group is labeled C₄H₉.</p>	 <p>Chemical structure of a disazoic dye: 4-nitrophenol (left) coupled to 4-(4-sulfonophenyl)phenol (right). The sulfonate group is labeled SO₃H.</p>
10. 2.	 <p>Chemical structure of a monoazoic dye: 4-nitrophenol (left) coupled to 4-(5-undecyl)phenol (right). The undecyl group is labeled C₅H₁₁t.</p>	 <p>Chemical structure of a disazoic dye: 4-nitrophenol (left) coupled to 4-(4-sulfonophenyl)phenol (right). The sulfonate group is labeled SO₃H.</p>
15. 3.	id.	 <p>Chemical structure of a disazoic dye: 4-nitrophenol (left) coupled to 4-(4-chloro-3-sulfophenyl)phenol (right). The sulfonate group is labeled SO₃H and the chlorine atom is labeled Cl.</p>
20. 4.	id.	 <p>Chemical structure of a disazoic dye: 4-nitrophenol (left) coupled to 4-(2,6-dichloro-3-sulfophenyl)phenol (right). The sulfonate group is labeled SO₃H and the chlorine atoms are labeled Cl.</p>

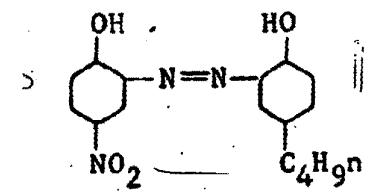
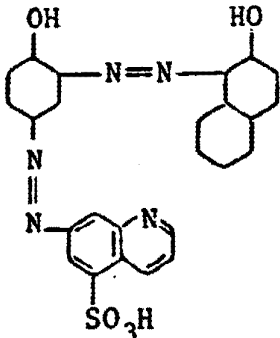
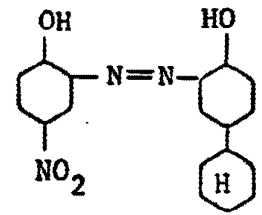
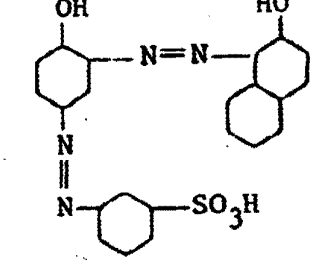
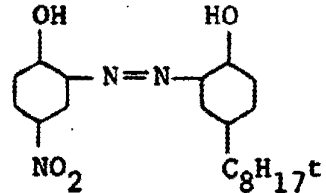
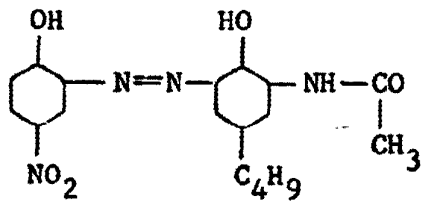
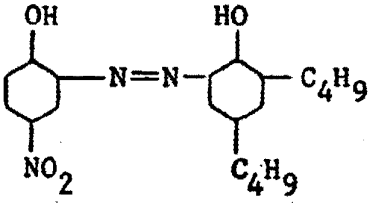
Nº	Colorante monoazoico	Colorante disazoico
5.		
10.	6. id.	
15.	7. id.	
20.	8. id.	
25.		

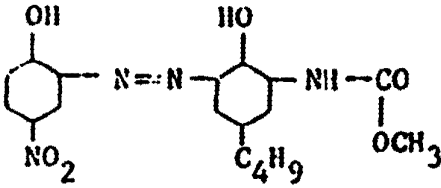
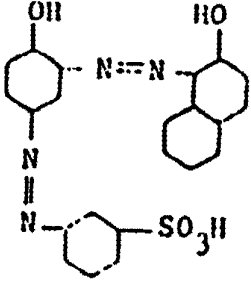
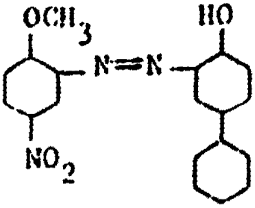
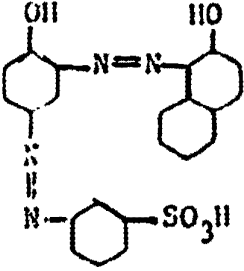
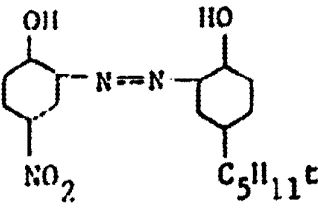
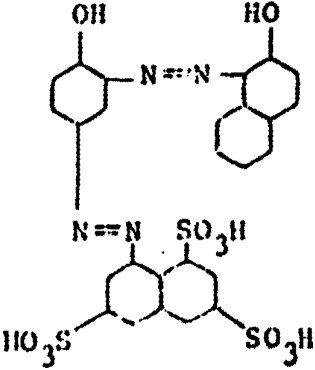
Nº	Colorante monoazoico	Colorante disazoico
5. 9.		
10.	id.	
15. 20.	id.	
25. 12.	id.	

Nº	Colorante monoazoico	Colorante disazoico
5. 13.		
10. 14.	<p>id.</p>	
15. 15.		
20. 16.		
25.		

Nº	Colorante monoazoico	Colorante disazoico
5. 17.		
10. 18.		id.
15. 19.		id.
20. 20.		id.
20. 21.		id.
25. 22.		id.

Nº	Colorante monoazoico	Colorante disazoico
5. 23.		
10. 24.		
15. 25.		
20. 26.		

Nº	Colorante monoazoico	Colorante disazoico
5. 27.		
10. 28.		
15. 29.		id.
20. 30.		id.
25. 31.		id.

Nº	Colorante monoazoico	Colorante disazoico
5.	<p>32.</p> 	
10.	<p>33.</p> 	
15.	<p>34.</p> 	
25.		

Formulación para teñir lana:

5. A 50°, se introducen 100 partes de hilo de lana en un baño tintóreo que contiene, por 4000 partes de agua, 2 partes del colorante del Ejemplo 3, 4 partes de sulfato amónico y 2 partes de un agente auxiliar igualador. Se lleva el baño hasta ebullición en un período de 45 minutos y se le deja a esta temperatura durante 45 minutos más. Luego se retira el género teñido, se le enjuaga a fondo con agua fría y se le seca.
- 10.

Formulación para teñir cuero:

15. A 50°, se batanan durante 2 horas 100 partes de cuero de terciopelo para prendas (peso en seco) en una solución de 1000 partes de agua y 2 partes de amoníaco al 24 % y a continuación se tiñen a 60° en una solución de 1000 partes de agua, 2 partes de amoníaco al 24 % y 6 partes de colorante del Ejemplo 1, durante una hora. Luego se añade una solución de 40 partes de agua y 4 partes de ácido fórmico al 85 % y se tiñe durante 30 minutos todavía. Por último, se enjuaga bien el cuero y eventualmente se le trata aún con 2 partes de un producto de condensación de diciandiamida y formaldehído, a 50° y durante 30 minutos.
- 20.

25. De la misma manera se pueden teñir otros cueros de terciopelo, así como pieles para guantes.

REIVINDICACIONES

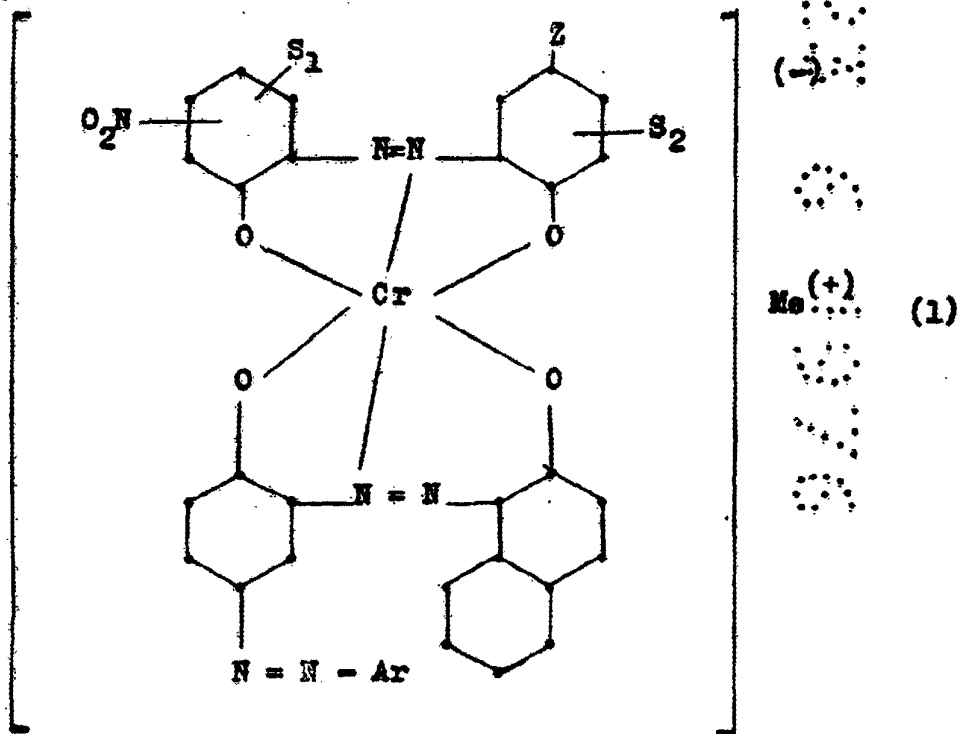
Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente suiza nº 2697/75 del 4 de Marzo de 1975.

5.

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

10.

15.



en la que

20.

Z significa un radical fenílico, un radical alquílico con 4 a 12 átomos de C, un radical cicloalquílico con 5 a 9 átomos de C o un radical aralquílico con 7 a 12 átomos de C,

25.

S₁ significa hidrógeno, halógeno, alquilo de C₁-C₅, alcoxilo de C₁-C₂, nitro, alcoxilamino de C₂-C₃ o alcocarbonilamino de C₂-C₃,

S₂ significa hidrógeno, alquilo de C₁-C₅,

alcenoilamino de C₂-C₃ o alcocarbonil-
amino de C₂-C₃,

Me⁺ significa un catión y

Ar significa el radical de un componente

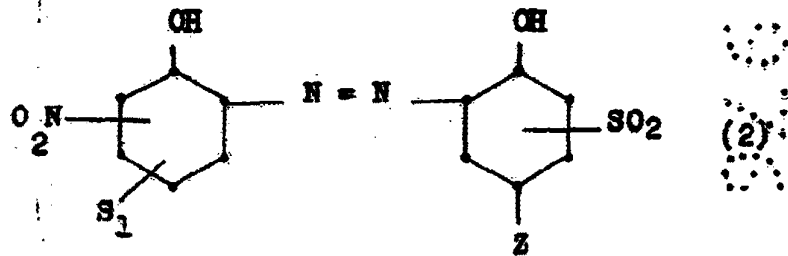
5.

diazóico aromático o heterocíclico que
lleva uno a tres grupos SO₃H y que
eventualmente está ulteriormente subs-
tituido con carboxilo, halógeno, con alqui-
lo de C₁-C₅, con alcóxilo de C₁-C₂ o con
nitro,

10.

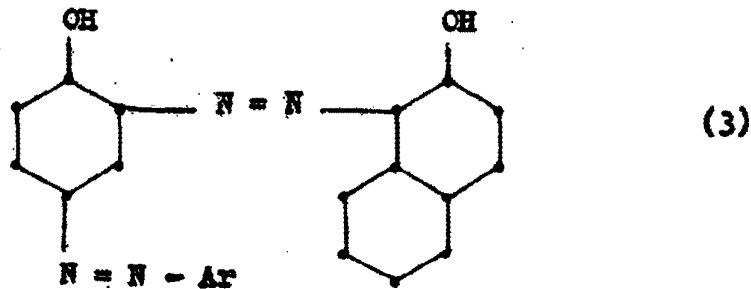
aptos para teñir y estampar materiales nitrogenados,
caracterizado por hacerse reaccionar un colorante azoico
de la fórmula

15.



y opcionalmente, un colorante disazoico de la fórmula

20.



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

25.

445799

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por formarse primeramente el complejo de cromo 1:1 del colorante monoazoico de la fórmula (2).
5. 3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por partirse selectivamente de un colorante de la fórmula (3) en el que Ar es un radical de naftalina o de benceno que lleva de uno a tres grupos sulfónicos y que eventualmente está substituído además con cloro, con nitro, con alquilo de C_1-C_5 o con alcoxilo de C_1-C_2 .
10. 4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado en que Ar lleva uno o dos grupos sulfónicos.
15. 5. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por partirse de un colorante de la fórmula (2) en el que Z significa un radical alquílico con 4 a 8 átomos de carbono.
20. 6. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por partirse de un colorante de la fórmula (2) en el que S_1 significa hidrógeno, cloro, nitro o metilo.
25. 7. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por partirse de un colorante de la fórmula (2) en el que S_2 significa hidrógeno, acetilamino, metoxicarbonilamino o metilo.
8. Procedimiento para la preparación de colorantes complejos de cromo.

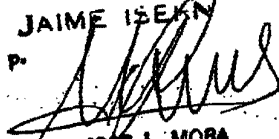
Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 23 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Bo

445711

Madrid, a 13 MAR. 1976

P.A.

JAIME ISEKIN
P. P.

Firmado: JOSE L. MORA

SECRET

