



⑩ ES	⑪ NUMERO	⑬ A 1
	⑫ 451.017	
	⑭ FECHA DE PRESENTACION	
	⑮ 26-8-76	

PATENTE DE INVENCION

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

20 SET. 1978

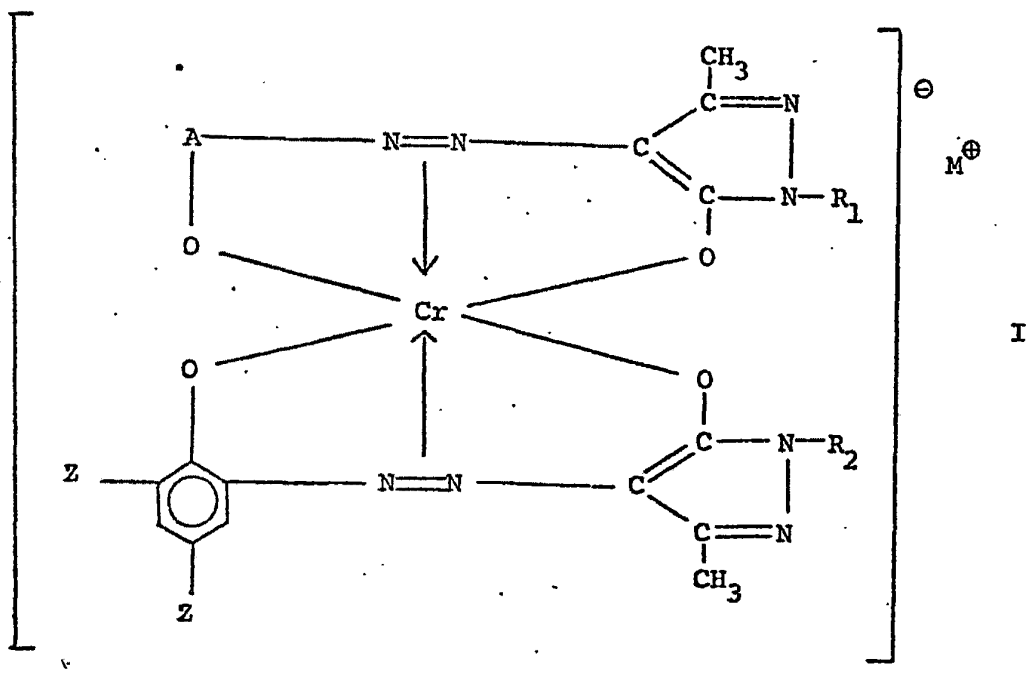
⑯ PRIORIDADES:		
⑰ NUMERO	⑱ FECHA	⑲ PAIS
11099/75	27-8-75	Suiza
⑳ FECHA DE PUBLICIDAD	㉑ CLASIFICACION INTERNACIONAL	㉒ PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C09B / D06P	
㉓ TITULO DE LA INVENCION		
UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN COMPLEJO DE CROMO ASIMETRICO 1:2.		
㉔ SOLICITANTE (S)		
SANDOZ AG		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
CH-4002 Basle, Suiza		
㉕ INVENTOR (ES)		
Jacky Doré, francés.		
㉖ TITULAR (ES)		
㉗ REPRESENTANTE		
DON BERNARDO UNGRIA GOIBURU		

OF.

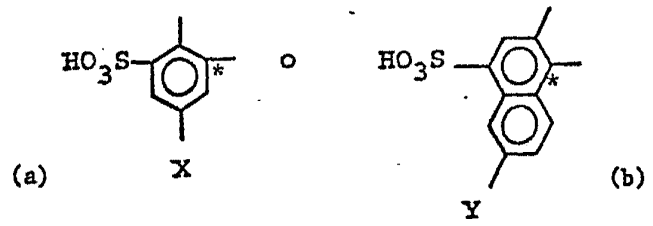
PERFECCIONAMIENTOS EN O RELACIONADOS CON COMPUESTOS ORGANICOS

La presente invención tiene por objeto complejos de cromo asimétricos 1:2 y sus mezclas, así como la producción y utilización de los mismos.

5 La presente invención proporciona, en particular, complejos de cromo asimétricos 1:2 de fórmula I,



en la que A significa un grupo de fórmula (a) o (b)



en la que X significa halógeno, nitro o metilo,
 Y significa hidrógeno o nitro,
 * señala el átomo de carbono unido al grupo azoico,
 Z significa halógeno o nitro, ambos sustituyentes

siendo idénticos,

5 cada una de R_1 y R_2 significa, independientemente la una de la otra, fenilo sin sustituir o fenilo sustituido por un total de tres sustituyentes como máximo los cuales se seleccionan entre halógeno, alquilo (C_1-C_6), alcoxi (C_1-C_6), nitro y ciano (un máximo de dos grupos nitro y/o ciano), y

10 M significa hidrógeno o un equivalente de un catión no cromofórico,

con el requisito de que el grupo sulfo sea en forma de sal, así como mezclas de tales complejos asimétricos 1:2.

Por halógeno se entiende flúor, cloro o bromo, preferentemente cloro o bromo y, en particular, cloro.

15 X'es, de preferencia, X', en donde X' significa halógeno o nitro; de mayor preferencia, X es X'', en donde X'' significa cloro o nitro, en especial cloro.

Y es, de preferencia, hidrógeno.

20 Z es, de preferencia, Z', en donde Z' significa cloro o nitro; de mayor preferencia, Z es Z'', en donde Z'' significa cloro.

En el grupo fenilo sustituido, representado por R_1 y/o R_2 , cualquier sustituyente alquilo es de cadena recta o ramificada y contiene preferentemente de 1 a 4 átomos de carbono, en especial 1 o 2 átomos de carbono, y es, de mayor preferencia, metilo.

25 En el grupo fenilo sustituido, representado por R_1 y/o R_2 , cualquier sustituyente alcoxi contiene preferentemente de 1 a 4 átomos de carbono, de preferencia 1 o 2 átomos de carbono.

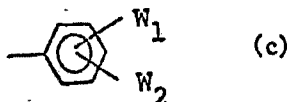
30 Cuando R_1 y/o R_2 significa un grupo fenilo tri-sustituido, dicho fenilo está sustituido, de preferencia, por tres átomos de cloro, preferentemente en las posiciones 2,4,6.

35 Cuando R_1 y/o R_2 significa un grupo fenilo di-sustituido, los sustituyentes se hallan preferentemente en las posiciones 2,4, 2,5, 2,6, 3,4 o 3,5, prefiriéndose las posiciones 2,4, 2,5 y 3,4 cuando los dos sustituyentes son idénticos y prefiriéndose las posiciones 2,5 y 3,4 cuando los dos sustituyentes son diferentes.

Cuando R_1 y/o R_2 están monosustituídos, cualquier sustituyente halógeno se halla preferentemente en la posición 3 ó 4, de preferencia en la posición 3, cualquier sustituyente alquilo o alcoxi se halla preferentemente en la posición 3 ó 4, de mayor preferencia en la posición 4, y cualquier sustituyente ciano o nitro se halla preferentemente en la posición 3 ó 4.

Las significaciones preferidas para R_1 y R_2 son los radicales fenilo sin sustituir o monosustituídos.

De preferencia, R_1 y R_2 , respectivamente, son R_1' y R_2' , en donde cada una de R_1' y R_2' significa, independientemente la una de la otra, un grupo de fórmula (c)



en la que W_1 significa hidrógeno, cloro, metilo, metoxi o etoxi, y

W_2 significa hidrógeno, cloro o metilo.

De mayor preferencia, R_1 y R_2 , respectivamente, son R_1'' y R_2'' , en donde cada una de R_1'' y R_2'' significa, independientemente la una de la otra, un grupo de fórmula (c), en la que W_1 y W_2 son W_1' y W_2' ,

en donde W_1' significa hidrógeno, cloro o metilo, y

W_2' significa hidrógeno o cloro.

En particular, R_1 y R_2 , respectivamente, son R_1''' y R_2''' , en donde cada una de R_1''' y R_2''' significa, independientemente la una de la otra, un grupo de fórmula (c), en la que W_1 y W_2 son W_1'' y W_2'' ,

en donde W_1'' significa hidrógeno o cloro, preferentemente hidrógeno, y

W_2'' significa hidrógeno.

Los citados sustituyentes W_1 y W_2 se hallan en las preferidas posiciones anteriormente indicadas.

M tiene preferentemente una significación que no sea hidrógeno y significa un catión de metal alcalino, un ion amonio

sin sustituir, un ion amonio sustituido por alquilo inferior, un ion amonio sustituido por hidroxí-alquilo inferior, un ion amonio sustituido por alquilo superior, un ion mono- o dicicloalquilamónio o un ion cicloamónio. Como ejemplos de cationes de metal alcalino pueden darse el litio, el sodio y el potasio. El amonio sin sustituir, o el sustituido por alquilo inferior o sustituido por hidroxí-alquilo inferior puede representarse por la fórmula $\overset{\oplus}{N}(R)_4$, en la que cada R significa, independientemente la una de la otra, hidrógeno, alquilo (C_1-C_3) o hidroxí-alquilo (C_2-C_4), con el requisito de que cuando uno o más de los símbolos R significa(n) hidroxíalquilo, por lo menos una R signifique hidrógeno, por ejemplo, trietilamónio, mono-, di- y trietanolanónio y mono-, di y tri-isopropanolanónio.

Cuando M significa un ion amonio sustituido, por ejemplo, por alquilo que contiene 5 a 12 átomos de carbono, o un ion amonio sustituido por 1 o 2 grupos cicloalquilo que contiene(n), por ejemplo, 5 a 7 átomos de carbono, o un ion cicloamónio, la solubilidad en agua de los complejos queda reducida, de modo que éstos son escasamente solubles en agua o bien solubles únicamente en la presencia de disolventes orgánicos. Como ejemplos de tales iones pueden citarse los que se derivan de la N-etil-N-hexilamina, de la ciclohexilamina, de la N,N-diciclohexilamina y de la morfolina.

De mayor preferencia, M significa un catión de metal alcalino, en especial el sodio.

Los complejos 1:2, en los que M significa hidrógeno, son, por lo general, escasamente solubles en agua.

El catión del grupo sulfo en forma de sal puede ser cualquiera de los cationes antes indicados para M y puede ser idéntico o diferente de M.

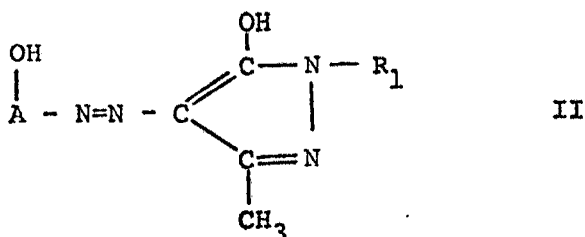
Los complejos de cromo 1:2 preferidos de fórmula I son los que corresponden a la fórmula Ia,

(ii) en donde Z es Z'' y
 R_1 es R_1' , preferentemente, R_1'' , en particular R_1''' ,
 y, en especial, fenilo;

5 (iii) en donde Z es Z'' y
 R_2 es R_2' , preferentemente, R_2'' , en particular, R_2''' ,
 y, en especial, fenilo.

La invención proporciona asimismo un procedimiento para la preparación de complejos de fórmula I, o mezclas de los mismos, caracterizado porque

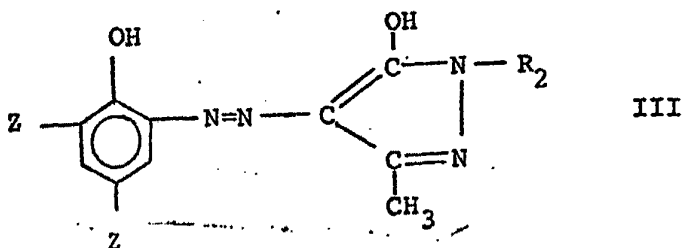
10 a) se hace reaccionar un complejo de cromo 1:1 de un compuesto de fórmula II,



en forma de ácido libre o de sal,

en donde A y R_1 son tales como definidas más arriba, o una mezcla de dicho compuesto, con un compuesto exento de metal de fórmula III,

15



en donde Z y R_2 son tales como definidas más arriba, o una mezcla de dicho compuesto,

o b) se hace reaccionar un complejo de cromo 1:1 de un compuesto de fórmula III, o una mezcla del mismo, con un compuesto exento de metal de fórmula II, o una mezcla del mismo, y cualquier grupo sulfo que se halla en forma de ácido libre se convierte en la forma de sal.

20

El procedimiento preferido es el procedimiento a).

La preparación de los complejos de cromo 1:1 a partir de compuestos de fórmula II o III puede llevarse a cabo según métodos conocidos. Las materias de partida de fórmula II o III pueden prepararse de manera convencional.

5 La reacción según el procedimiento a) y b) puede realizarse de modo habitual. Para obtener los complejos de cromo asimétricos 1:2, la reacción se efectúa ventajosamente a un pH de 6 a 11 dependiendo del contenido de sal de las materias de partida, de preferencia a un pH de 7 a 9. Conviene utilizar los componentes de la reacción en cantidades aproximadamente estequiométricas, evitándose un exceso de colorante monoazoico libre de metal. El producto obtenido puede aislarse y purificarse de acuerdo con métodos conocidos; el producto puede, por ejemplo, precipitarse por adición de sal o de un ácido débil, lavarse luego con una solución concentrada de sal y secarse.

10

15

Según las condiciones en las cuales los compuestos de fórmula I son preparados y aislados (por ejemplo la base utilizada en el transcurso de la reacción para alcalinizar el medio de la reacción o según la sal empleada para precipitar los compuestos finales), se obtienen complejos de fórmula I, en los que M significa, de preferencia, un catión de metal alcalino, tal como el litio, el sodio o el potasio, o un ion amonio, y en los que la forma de sal del grupo sulfo es idéntica o diferente de M. Cuando se aíslan los compuestos de fórmula I en un medio ligeramente ácido, se obtienen complejos, en los que M significa un átomo de hidrógeno y el grupo sulfo está en forma de sal. El ion hidrógeno puede sustituirse por un catión de metal alcalino o por un ion amonio cuaternario mediante reacción con un hidróxido de metal alcalino o con una amina orgánica apropiada. Como puede apreciarse, el catión del grupo sulfo también puede ser reemplazado simultáneamente.

20

25

30

Las mezclas de los complejos de cromo asimétricos 1:2 de fórmula I pueden obtenerse asimismo mezclando simplemente diferentes complejos de cromo asimétricos 1:2 de fórmula I.

Los complejos de fórmula I y sus mezclas son particularmente apropiados para la tintura y la estampación de sustratos or-

35

gánicos que contienen átomos de nitrógeno. Como ejemplos de tales sustratos pueden citarse, en particular, las poliamidas naturales y sintéticas, tales como la lana, la seda o el nylon, los poliuretanos, así como el cuero.

5 Para la tintura, los complejos de fórmula I y sus mezclas se utilizan ventajosamente en un baño débilmente alcalino, neutro o débilmente ácido, p. ej. un baño tintóreo que contiene ácido acético.

10 Las tinturas obtenidas se caracterizan por notables solidez a la luz y al mojado. Además, se distinguen por su notable solidez al frote y sus muy buenas solideces a la carbonización, al planchado, a la cloración de la lana, y a la acción de ácidos y de álcalies.

15 Debido a su carácter asimétrico puro, los colorantes suben sobre las poliamidas en baño neutro y se fijan sobre los sustratos, proporcionando una buena uniformidad de tono. Presentan asimismo un buen poder de subida en la tintura de tejidos mixtos de lana/nylon. Los colorantes son idóneos para la combinación con otros complejos metálicos 1:2. Los nuevos complejos pueden transformarse en
20 pastas de estampación estables que suben bien sobre todos los tipos de poliamidas.

Los complejos de fórmula I y sus mezclas también son apropiados para la tintura de hilados de poliamidas sintéticas y de acetato de seda en la masa.

25 Los complejos de fórmula I con buena solubilidad en agua, es decir, aquellos, en los que M es diferente de hidrógeno, de un ion alquilamonio superior, de un ion mono- o dicitcloalquilamonio o de un ion cicloamonio, son apropiados asimismo para el teñido de metales, en especial el de aluminio anodizado.

30 Los compuestos de fórmula I, en la que M significa un ion alquil-superior-amonio, un ion mono- o dicitcloalquilamonio o un ion cicloamonio también son apropiados para la preparación de lacas de impresión y de tintas para bolígrafos.

Los colorantes preparados de acuerdo con la invención

pueden utilizarse tales cuales o bien en forma de preparaciones sólidas o líquidas.

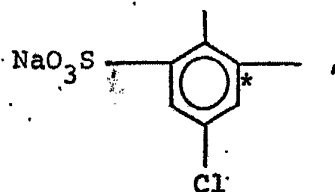
5 Para la producción de preparaciones líquidas en forma de soluciones madre concentradas, estables, se utilizan, de preferencia, disolventes orgánicos solubles en agua y, eventualmente, productos auxiliares, tales como agentes de disolución (por ejemplo urea o productos metálicos u orgánicos de reacción alcalina). Las soluciones madre pueden luego diluirse fácilmente con agua. Pueden utilizarse asimismo preparaciones acuosas concentradas estables que
10 contienen los aditivos convencionales. Las preparaciones líquidas mencionadas pueden producirse, por ejemplo, según el procedimiento descrito en la Patente alemana N^o 1,619,470 o en la Solicitud de Patente alemana N^o 2,033,989.

15 Para la producción de preparaciones sólidas en forma de polvos o de granulado, cuyas partículas tienen un tamaño medio de 20 μ , como mínimo, se utilizan productos auxiliares convencionales, tales como agentes comerciales. Tales preparaciones sólidas pueden prepararse, por ejemplo, según el procedimiento descrito en la Patente británica N^o 1,370,845. Las preparaciones sólidas son bien so-
20 lubles en agua.

Los siguientes Ejemplos tienen el objeto de ilustrar la invención más detalladamente. En dichos Ejemplos, las partes se entienden en peso y las temperaturas están indicadas en grados centígrados.

E J E M P L O 1

El complejo de cromo 1:1 obtenido a partir de 24,5 partes del colorante azoico resultante de la copulación del diazoico de ácido 2-amino-4-cloro-1-hidroxibenceno-6-sulfónico con 1-fenil-3-metil-5-pirazolona se agita en 400 partes de agua a 80° juntamente con 21 partes del colorante monoazoico resultante de la copulación del diazoico de 2-amino-4,6-dicloro-1-hidroxibenceno con 1-fenil-3-metil-5-pirazolona. Se ajusta la suspensión a un pH de 7,5 - 8,5 mediante adición de una solución al 20% de carbonato de sodio, y luego se la agita a 80-85° hasta que los dos colorantes monoazoicos no puedan detectarse más. El complejo de cromo 1:2 formado, que es parcialmente en solución, se precipita mediante la adición de cloruro de sodio, luego se aísla por filtración, se lava con una solución al 5% de cloruro de sodio y se seca en vacío. El colorante obtenido que, después del molturado es un polvo de color rojo oscuro con buena solubilidad en agua, corresponde a la fórmula (I) con A = un radical de fórmula



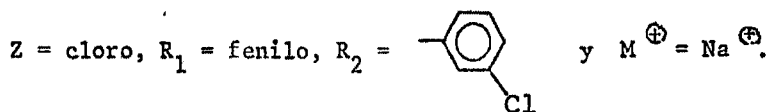
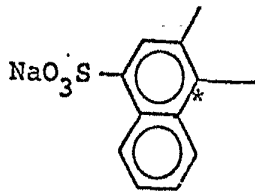
Z = cloro, R₁ y R₂ = fenilo y M[⊕] = Na[⊕].

El colorante tiñe lana y poliamidas sintéticas en matices rojos. En baño neutro, el colorante presenta un buen poder de subida con uniformidad de tono. Las tinturas poseen muy buenas propiedades generales de solidez.

E J E M P L O 2

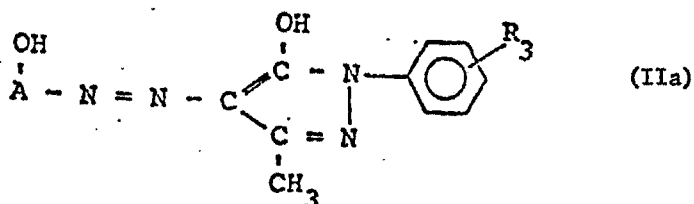
El complejo de cromo 1:1 obtenido a partir de 42,4 partes del colorante azoico resultante de la copulación del diazoico de ácido diazóxido con 1-fenil-3-metil-5-pirazolona se agita en 1000 partes de agua a 80° juntamente con 38,5 partes del colorante monoazoico resultante de la copulación del diazoico de 2-amino-4,6-dicloro-1-hidroxibenceno con 1-(3'-clorofenil)-3-metil-5-pirazolona.

A continuación se procede de manera análoga a la descrita en el Ejemplo 1. El colorante obtenido corresponde a la fórmula (I) con A = radical de fórmula

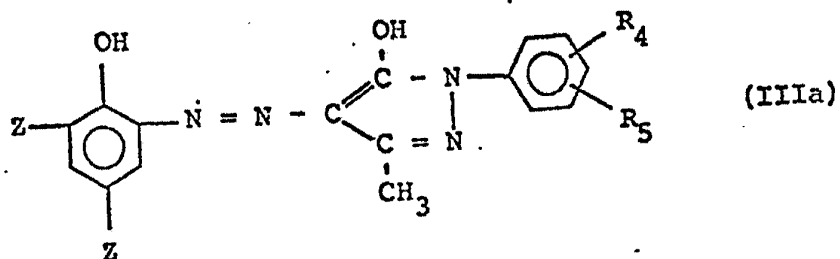


5 El colorante tiñe lana y poliamida sintética en matices rojos azulados. En baño neutro, el colorante posee un buen poder de subida, proporcionando uniformidad de tono. Las tinturas obtenidas poseen buenas propiedades generales de solidez.

10 De acuerdo con los Ejemplos 1 y 2, otros complejos de cromo 1:2 pueden obtenerse mediante reacción del complejo de cromo 1:1 de un compuesto de fórmula

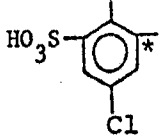
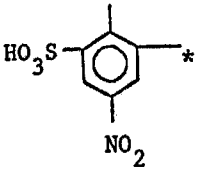


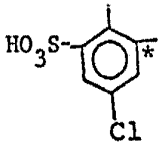
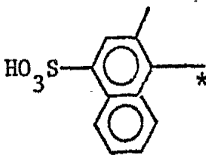
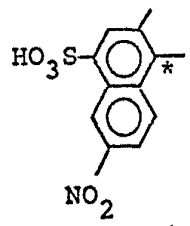
con un compuesto de fórmula



En la Tabla siguiente, se indican las significaciones de A, R₃, R₄, R₅ y Z, así como los matices de las tinturas conseguidas sobre poliamidas.

T A B L A

Ej. Nº	Complejo de cromo 1:1 de un compuesto de fórmula IIa		Colorante monoazoico exento de metal de fórmula IIIa			Matiz sobre poliamidas
	A	R ₃	Z	R ₄	R ₅	
3		H	Cl	Cl (3)	H	rojo
4	do.	H	NO ₂	H	H	escarlata-anaranjado
5	do.	Cl (3)	Cl	Cl (3)	H	rojo-azulado
6	do.	Cl (3)	Cl	H	H	do.
7	do.	H	Cl	CN (3)	H	do.
8	do.	Cl (3)	NO ₂	Cl (3)	H	escarlata
9	do.	Cl (2)	NO ₂	Cl (4)	H	do.
10	do.	H	Cl	Cl (2)	Cl (5)	rojo
11	do.	H	Cl	Cl (3)	Cl (4)	do.
12	do.	Cl (4)	Cl	H	H	do.
13	do.	H	Cl	CH ₃ (4)	H	do.
14	do.	H	Cl	Cl (2)	CH ₃ (4)	do.
15	do.	H	Cl	CH ₃ (3)	CH ₃ (5)	do.
16	do.	OCH ₃ (4)	Cl	H	H	do.
17		H	Cl	H	H	anaranjado
18	do.	H	Cl	Cl (3)	H	do.
19	do.	H	NO ₂	Cl (2)	Cl (5)	do.
20	do.	H	Cl	C ₂ H ₅ (2)	H	do.
21	do.	Cl (3)	NO ₂	H	H	do.
22	do.	C ₂ H ₅ (2)	Cl	H	H	do.

Ej. N ^o	Complejo de cromo 1:1 de un compuesto de fórmula IIa		Colorante monoazoico exento de metal de fórmula IIIa			Matiz sobre poliamidas
	A	R ₃	Z	R ₄	R ₅	
23		H	Cl	Cl (4)	H	escarlata
24	do.	H	Cl	Cl (3)	Cl (4)	do.
25	do.	Cl (4)	Cl	Cl (3)	H	do.
26	do.	CH ₃ (4)	Cl	Cl (4)	H	do.
27		H	Cl	H	H	rojo-azulado
28	do.	Cl (4)	Cl	H	H	do.
29	do.	H	Cl	Cl (3)	Cl (4)	do.
30	do.	H	Cl	C ₂ H ₅ (2)	H	do.
31	do.	Cl (3)	Cl	Cl (3)	H	burdões
32	do.	H	NO ₂	H	H	rojo
33	do.	H	NO ₂	Cl (3)	H	do.
34	do.	Cl (3)	NO ₂	Cl (3)	H	do.
35	do.	H	NO ₂	Cl (4)	H	do.
36	do.	Cl (3)	Cl	H	H	rojo-azulado
37		H	Cl	H	H	rojo-pardo
38	do	H	Cl	Cl (3)	H	do.
39	do.	Cl (3)	Cl	Cl (3)	H	do.

Los colorantes que figuran en los Ejemplos 1 a 39, pueden prepararse asimismo mediante reacción del complejo de cromo 1:1 del colorante monoazoico de fórmula (III) con el colorante monoazoico exento de metal de fórmula (II).

5 Ejemplo de Aplicación A

Se disuelve 0,1 g del colorante del Ejemplo 1 ó 2 en 300 partes de agua y luego se añade 0,2 g de sulfato de amonio. En el baño de tintura así obtenido, se introducen 5 g de gabardina de lana o bien 5 g de satén de nylon anteriormente remojado, y se lleva el baño a temperatura de ebullición por espacio de 30 minutos. Se reemplaza el agua perdida por evaporación durante los 30 minutos de ebullición y se termina la tintura continuando de calentar el baño durante otros 30 minutos a la temperatura de ebullición. Seguidamente se aclara el tejido teñido y se lo seca. Se obtiene una tintura en matiz rojo (Ejemplo 1) o rojo azulado (Ejemplo 2) que posee buenas solidesces a la luz y al mojado.

Procediendo de manera análoga, se pueden utilizar los colorantes que figuran en los Ejemplos 3 a 39, o bien una mezcla de dos o de más colorantes cualesquiera de los indicados en los Ejemplos 1 a 39.

20 Ejemplo de Aplicación B

Se estampa un tejido de poliamida con una pasta de estampación que contiene los ingredientes siguientes:

- 25 30 partes del colorante del Ejemplo 1 o del Ejemplo 27,
- 50 partes de urea,
- 50 partes de un agente de disolución (por ejemplo, tiodi-etilenoglicol),
- 300 partes de agua,
- 500 partes de un espesante apropiado (por ejemplo un espesante a base de harina de semilla de algarrobo),
- 30 60 partes de un aceptor de ácido (por ejemplo tartrato de amonio)
- y 60 partes de tiourea.

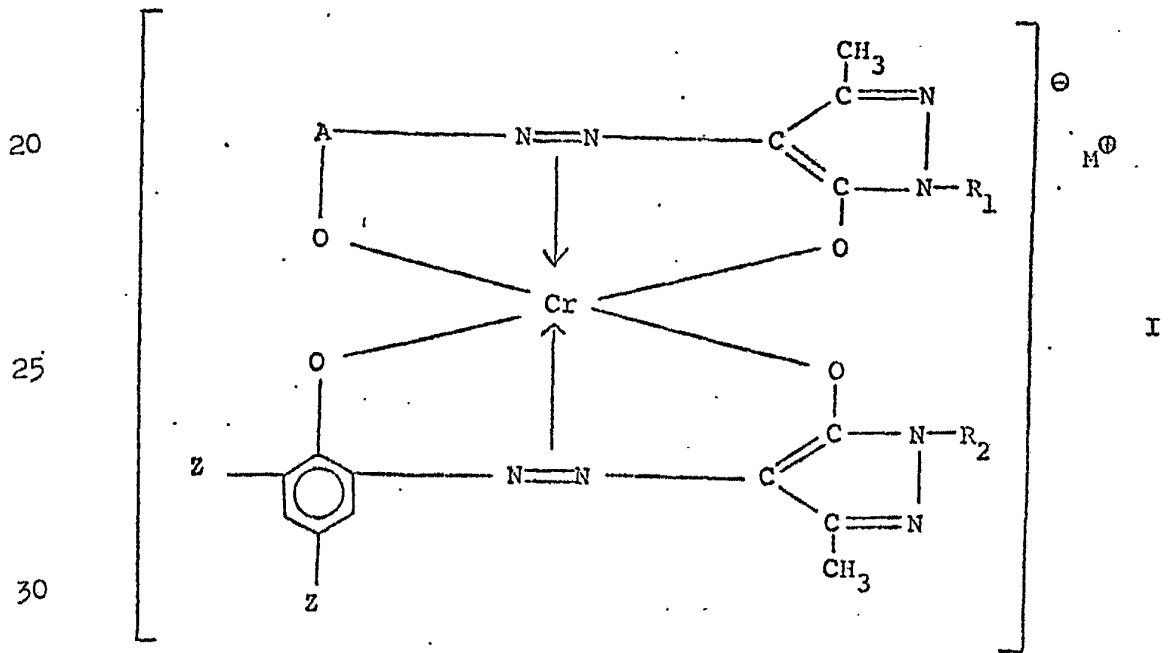
El tejido estampado de este modo, se somete a un vaporizado (vapor saturado) durante 40 minutos a 102°, luego se lo aclara con agua fría, se lo lava durante 5 minutos a 60° con una solución diluida de un detergente comercial y se lo aclara de nuevo en frío. Así, se obtiene un estampado en matiz rojo (Ejemplo 1) o rojo azulado (Ejemplo 27) el que posee buenas solidez a la luz y al mojado.

Procediendo de manera análoga, se pueden preparar pastas de estampación que contienen, como colorantes, uno cualquiera de los compuestos de los Ejemplos 2 a 26 ó 28 a 39.

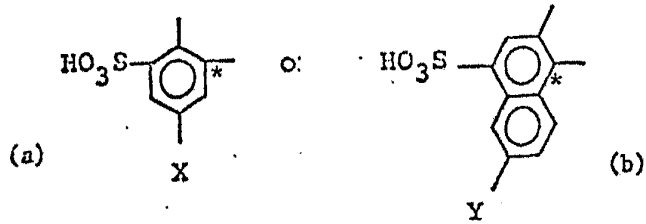
En resumen la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACION

Un procedimiento para la preparación de un complejo de cromo asimétrico 1:2 de fórmula I, o de una mezcla del mismo,



1 en la que A significa un grupo de fórmula (a) o (b)



en la que X significa halógeno, nitro o metilo.

Y significa hidrógeno o nitro,

X señala el átomo de carbono unido al grupo azoico,

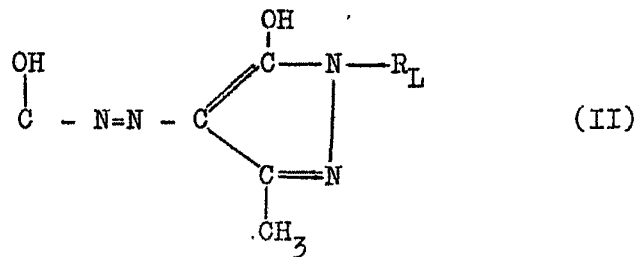
10 Z significa halógeno o nitro, siendo ambos sustituyentes idénticos,

15 cada una de R₁ y R₂ significa, independientemente la una de la otra, fenilo sin sustituir o fenilo sustituido por un total de tres sustituyentes, como máximo, los cuales se seleccionan entre halógeno, alquilo (C₁-C₆), alcoxi (C₁-C₆), nitro y ciano (un máximo de dos grupos nitro y/o ciano) y

20 M significa hidrógeno o un equivalente de un catión no cromofórico,

con el requisito de que el grupo sulfo sea en la forma de sal, así como mezclas de dos o más de tales complejos asimétricos 1:2, cuyo procedimiento consiste en:

25 a) hacer reaccionar el complejo de cromo 1:1 de un compuesto de fórmula:

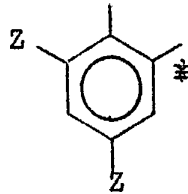


30



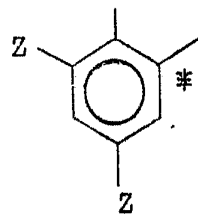
1

donde L representa A o un grupo de fórmula:



5

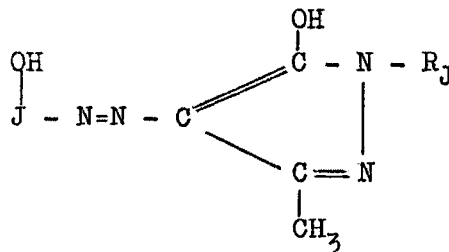
y R_L es R_1 cuando L es A y es R_2 cuando L es:



10

en forma de ácido libre o de sal, o una combinación de los mismos, con un compuesto de fórmula:

15



20

excento de metal, donde J tiene los mismos significados que L, pero es necesariamente diferente de ella y donde R_J tiene los mismos significados que R_L , pero es necesariamente diferente de ella, o una combinación de los mismos, a un pH comprendido entre 6 y 11 aproximadamente y

25

b) Salificar cualquier grupo sulfo que se halle en forma de ácido libre.

30

2. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN COMPLEJO DE CROMO ASIMETRICO 1:2.

A handwritten mark or signature, possibly a stylized 'S' or 'X', located at the bottom left of the page.

