



ES 455712 A1
FECHA DE PRESENTACION
8 FEB. 1977

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
P 26 05 574.3	12.2.76. /	República Federal Alemana.

37 FECHA DE PUBLICIDAD	38 CLASIFICACION INTERNACIONAL	39 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C09B	

40 TITULO DE LA INVENCION

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COLORANTES COMPLEJOS DE CROMO Y COBALTO.

41 SOLICITANTE (ES)

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

42 INVENTOR (ES)

Winfried Mennicke, Walter Scholl, Karl-Heinz Schünderhütte, /

43 TITULAR (ES)

44 REPRESENTANTE

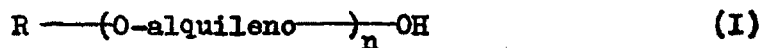
GOMEZ-ACEBO.

El objeto de la invención es un procedimiento para la obtención de colorantes complejos de cromo y cobalto y de las soluciones de estos colorantes en disolventes orgánicos miscibles con agua. Los colorantes obtenidos según la presente invención así como las soluciones de colorante están esencialmente libres de sales, por ejemplo, de sales de cromo, cobalto y alcali.

El procedimiento de la presente invención consiste en deshidratar las sales de cromo o de cobalto, que contienen agua, tales como $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ó $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ mediante calentamiento en éteres que contienen grupos hidroxilo, a continuación hacer reaccionar con colorantes azóicos o azometínicos metalizables, y a continuación separación por filtración de cualquier exceso de los agentes metalizantes, que puedan estar presentes y de cualquier electrolito que pueda estar presente y, en caso dado, eliminación del disolvente. Las soluciones de colorantes obtenidas de esta manera están esencialmente libres de sal y se pueden emplear directamente para la preparación de pastas de estampación y baños de teñido.

La concentración de colorante en las soluciones así obtenibles se encuentra por lo general en un 10 - 40 % en peso.

Como éteres que contienen grupos hidroxilo entran, preferentemente, en consideración aquéllos de fórmula



donde R significa un resto hidrocarburo alifático con 1 hasta 6 átomos de carbono, n representa 1 a 5 y alquileo es un resto alquileo, especialmente $\text{C}_2 - \text{C}_3$ -alquileo, tal como $-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 -$ y $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 -$. Como ejemplos sean mencionados: etilenglicolmonometiléter, etilenglicolmonoetiléter, etilenglicolmonopropiléter, etilenglicolmonobutiléter, dietilenglicolmonometiléter, trietilenglicolmonobutiléter, dietilenglicolmonoetiléter,

dietilenglicolmonobutiléter y trietilenglicolmonometiléter.

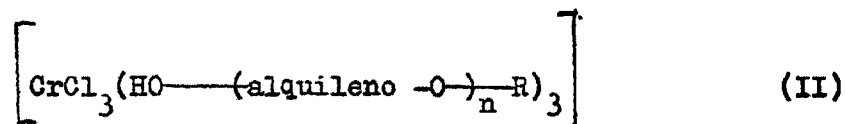
5 Como colorantes metalizables entran en consideración los colorantes mono-, dis- o poliazóicos o azometínicos, que antes de la metalización como grupos formadores de complejos metálicos presentan grupos o, o'-dihidroxi, o-hidroxi-o'-amino, o-hidroxi-o'-alcoxi, o-hidro-o'-carboxi u o-alcoxi-o'-amino-azo o azometino. Los colorantes pueden estar libres de grupos ácidos o contener uno o varios grupos ácidos, preferentemente grupos ácido sulfónico o grupos ácido carboxílicos, asimismo pueden
10 contener grupos sulfonamido o sulfona, y estar sustituidos por otros sustituyentes no ionógenos, usuales en los colorantes azóicos y azometínicos, por ejemplo, por grupos flúor, cloro, nitro, ciano, alquilo, alcoxi, arilo y acilamino.

Correspondientes complejos de metal se han descrito
15 múltiples veces en la literatura de patentes, por ejemplo, en las patentes o bien publicaciones alemanas n^o 870 305, 937 367, 940 483, 945 432, 953 827, 957 506, 960 485, 1 005 644, 1 047 340, 1 049 021, 1 072 338, 1 077 351, 1 191 058, 1 270 204, 1 254 785, 1 270 204, 1 444 635, 1 444 655, 1 444 658, 1 544 361,
20 2 119 830, 1 008 254, 1 012 007, 1 023 539, 1 079 247, 1 111 318, 1 133 846, 1 156 913, 1 265 324, 1 271 857, 1 444 605, 1 544 580, 1 619,649, 1 644 143, 1 902 867, 1 952 305 y 2 210 260, las patentes francesas 1 353 364, 1 380 632, 950 916, 1 161 640, 1 269 496, 1 269 497, 1 272 728, 1 272 729, 1 273 542, 1.352.623,
25 1 376 128 y 1 518,833, las patentes británicas 553 658, 564 094, 553 480, 569 094 y 717 450.

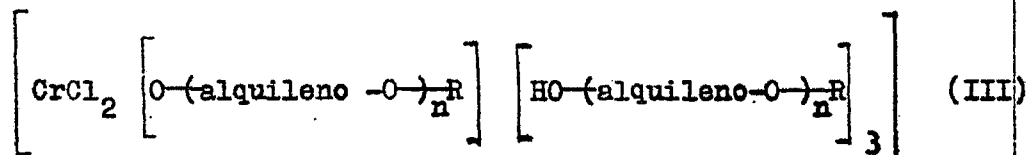
Para eliminación del agua se calienta preferentemente a temperaturas de unos 100°C hasta 210°C.

La metalización se efectúa a temperaturas de unos
30 70°C hasta 140°C.

Al deshidratar $\text{CrCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ por destilación azeotrópica en (I) se obtienen, según las condiciones de reacción, compuestos de fórmula



5 o mezclas de (II) con compuestos de fórmula



donde n y R, así como alquileno, tienen los significados arriba indicados.

10 Estos productos de reacción, que después de una separación por destilación total del disolvente se presentan como aceites, son agentes de cromización extraordinariamente reactivos, que transforman los colorantes metalizables, en caso dado bajo exclusión de agua y aceptores de ácido, rápidamente en los correspondientes compuestos complejos de cromo 1 : 1:

15 En forma análoga se puede transformar $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ por calentamiento en éter-alcoholes de fórmula (I) y eliminación destilativa del agua de cristal en compuestos Co reactivos, que con colorantes metalizables reaccionan rápidamente a los correspondientes complejos de Co.

20 El procedimiento de la presente invención presenta las siguientes ventajas:

1. la metalización se desarrolla rápidamente,
 2. no se precisa de ningún exceso de reactivo metalizador,
 3. debido a la alta solubilidad de los componentes de partida
- 25 y de los complejos de metal, se puede realizar la reacción de me

talización en volúmenes pequeños.

También los colorantes, que contienen grupos ácido sulfónico, en la mayoría de los casos presentes como sales sódicas, adecuados para la formación de complejos metálicos, se pueden
5 transformar en los disolventes de la presente invención en altas concentraciones en las soluciones de sus complejos de metal.

La cromización se efectúa en detalle, por ejemplo, agregando después de deshidratar el $\text{CrCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ en un éter-alcohol de fórmula (I), la cantidad equivalente de un colorante
10 metalizable.

Calentando bajo presión normal, suministra la solución del complejo de cromo 1 : 1, que ahora se puede transformar por tratamiento con un medio básico y una cantidad equivalente del mismo o de otro colorante en un colorante complejo de cromo 1 : 2
15 simétrico o bien asimétrico. Los complejos de cromo 1 : 2 simétricos se obtienen también si, directamente, se dejan reaccionar dos equivalentes de colorante sobre el reactivo de cromización y terminada la formación de complejo de cromo 1 : 1 se calienta con un medio básico. Este último se puede agregar también al
20 agente cromizador al mismo tiempo que los dos equivalentes de colorante.

Mientras el complejo de cromo 1 : 1 se forma muy fácilmente a temperaturas superiores a 100°C , preferentemente bajo presión normal a la temperatura de ebullición del éter-alcohol
25 de fórmula (I) empleado, es suficiente para la adición de una segunda molécula de colorante al colorante complejo de cromo 1 : 1 una temperatura más reducida, preferentemente una temperatura en la zona de $40 - 120^\circ\text{C}$.

Los colorantes a metalizar no sólo se pueden someter
30 en estado seco, sino también en forma de sus pastas húmedas a la

reacción de cromización. Para ello se disuelve la pasta húmeda en un éteralcohol de fórmula (I) según la presente invención y el agua, que se encuentra en la solución, se elimina destilativamente. Mediante adición de un tercer componente adecuado se puede reducir considerablemente la cantidad del éteralcohol, que sobredestila azeotrópicamente junto con el agua. En la solución de colorante libre de agua así obtenido se puede deshidratar el $\text{CrCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ en la forma ya descrita, presentándose simultáneamente una cromización al colorante complejo de cromo 1 : 1 o, al estar presente un aceptor de ácido, cromización al colorante complejo de cromo 1 : 2. La solución libre de agua del colorante complejo de cromo 1 : 1 en un éteralcohol de fórmula (I) reacciona, por lo general, no sólo con el colorante seco, sino también con su pasta húmeda, llenamente al colorante complejo de cromo 1 : 2. Aditivos de agua demuestran ser para la solubilidad de los colorantes que contienen grupos ácidos sulfónicos especialmente favorables. También en presencia del agua arrastrada con la pasta se precipitan casi totalmente de la solución del colorante complejo de cromo 1 : 2, debido a la posible alta concentración de los electrolitos.

Un exceso eventualmente existente en reactivo de cromización se precipita, según la selección del medio básico, también en presencia de agua cuantitativamente como hidróxido de cromo, carbonato de cromo básico o cromita alcalinotérrea.

Como agente de actuación básica entran, por ejemplo, en consideración los carbonatos, hidrógenocarbonatos o hidróxidos alcalinos o alcalinotérreos. Además de las sales sódicas, se emplean especialmente también las sales de litio. El empleo de acetato alcalino, amoníaco o aminas como medio básico es asimismo posible, pero menos favorable, ya que los compuestos de Cr en exceso se mantienen, en parte, en solución. Muy favorable es,

sin embargo, el empleo de alcanolaminas.

Para la obtención de los reactivos de cromización se puede partir, en lugar de $\text{CrCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ también de hidróxido de cromo y ácido clorhídrico. Asimismo es posible el empleo de otros compuestos de Cr^{III} .

La obtención de los complejos de Co se efectúa en igual forma.

Otra forma de ejecución del procedimiento de la presente invención consiste en hacer reaccionar sales de cromo o bien de cobalto anhidro, preferentemente cloruro de cromo-III, en presencia de reducidas cantidades de agente reductor, preferentemente zinc, en éteres que contienen grupos hidroxilo, preferentemente a unos $25 - 100^\circ\text{C}$, y a continuación hacer reaccionar como arriba indicado con colorantes metalizables.

La separación de las sales inorgánicas insolubles se puede efectuar según los métodos usuales de filtración, de separación por succión o de centrifugación. Las soluciones enviadas entonces en caso dado aún a través de un filtro clarificador, están prácticamente libres de compuestos de cromo ionógenos y, según el contenido en agua, libres de sal hasta pobres en sal. Las soluciones clarificadas se pueden emplear entonces como tales para la preparación de baños de teñido o de pastas de estampación. En este caso se puede aumentar considerablemente su estabilidad al almacenamiento si el valor pH favorable para la reacción de metalización se ajusta con sales de litio de efecto alcalino, tales como hidróxido de litio o carbonato de litio, o con alcanolaminas, tales como etanolamina ó 1,3-propanolamina. Las soluciones liberadas de los sólidos se pueden elaborar también a polvos de colorante por separación del disolvente según procedimientos usuales en la industria. Ha demostrado ser econó-

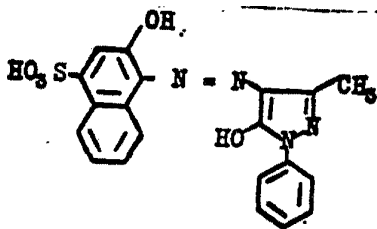
micamente ventajoso efectuar el secado de la solución en un se-
cador de palas, ya que de esta manera se recupera el éteralco-
hol empleado. Especialmente práctico resulta agregar los aditi-
vos necesarios para la aplicación a las soluciones y sólo enton-
ces separar el disolvente. De esta manera se suprimen todas las
operaciones de mezcla en sustancias sólidas. Como aditivos en-
tran en consideración desempolvadores, agentes de dispersión y
otros agentes tensioactivos.

La soluciones de colorante de la presente invención
o los polvos de colorante son adecuados para la preparación de
baños de teñido o pastas de estampación para teñir y estampar
materiales de fibras, que contienen nitrógeno, tales como lana,
seda, cuero, así como fibras de poliamida o poliuretano sintéti-
cas, también mezclas de fibras, por ejemplo, una mezcla de lana
y poliamida, según procedimientos usuales.

Las indicaciones de temperatura en los ejemplos si-
guientes son grados centígrados.

Ejemplo 1

26,6 partes en peso de $\text{CrCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ se introducen en
210 partes en volumen de etilenglicolmonometiléter y, por desti-
lación a través de una columna de envolvente de plata de 50 cm
se deshidrata azeotrópicamente. Cuando se hayan obtenido aproxi-
madamente 70 partes en volumen de destilado, se enfría a $100 -$
 110° , se introducen 42,4 partes en peso del colorante monoazóico
de fórmula

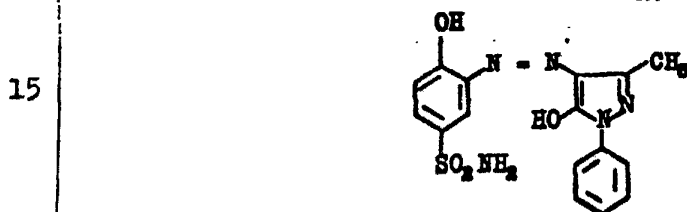


5 y se agita durante 90 minutos bajo reflujo. Después se diluye con 350 partes en volumen de etilenglicolmonometiléter, se introducen 17,5 partes en peso de bicarbonato sódico y se agita durante 60 minutos a 80°. La solución de colorante se filtra a continuación de las sales inorgánicas y se evapora hasta sequedad en el evaporador rotativo.

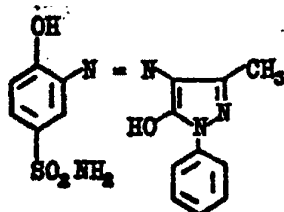
El colorante obtenido es un polvo marrón oscuro, que está ampliamente libre de cromo no ligado en forma compleja. El colorante es soluble en agua y tiñe la lana en baño ácido sulfúrico en tonalidades de color rosa con buenas propiedades de solidez.

Ejemplo 2

37,3 partes en peso del colorante monoazóico de fórmula



20 se agitan durante 120 minutos bajo reflujo en 250 partes en volumen de etilenglicolmonometiléter, que contiene 5,2 partes en peso de cromo en un compuesto formado de $\text{CrCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ por deshidratación azeotrópica con etilenglicolmonometiléter. Después se enfría a 70°, en el transcurso de 5 - 10 minutos se introducen 34,5 partes en peso de bicarbonato sódico, después 37,3 partes en peso del colorante monoazóico de fórmula



y se agita durante 1 hora bajo reflujo. Seguidamente se enfría a 80°, se filtra hasta estar claro y se evapora en el evaporador rotativo.

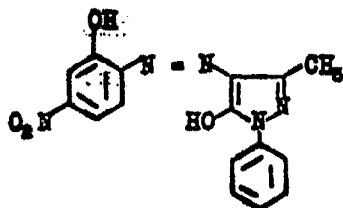
5 El polvo colorante obtenido está ampliamente libre de sales inorgánicas y cromo libre, (cromo que no está ligado con el colorante complejo). El colorante se disuelve fácilmente en agua y tiñe la lana en tonalidades naranja con buenas propiedades de solidez.

10 En lugar del polvo colorante se puede emplear, para teñir lana, también la solución de colorante obtenida después de la filtración. La solución es también adecuada para teñidos por pulverización sobre cuero.

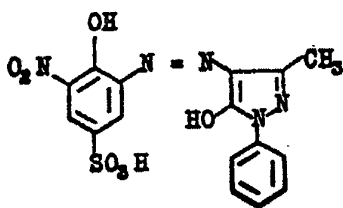
15 Si terminada la reacción se agrega un equivalente de (3-aminopropil)-(2-etilhexil)-éter, la mezcla se ajusta con ácido clorhídrico neutro hasta débilmente ácida, después se filtra y evapora, se obtiene un colorante de laca de color naranja con buenas propiedades tintóreas.

Ejemplo 3

20 33,9 partes en peso del colorante monoazóico de fórmula



se agitan en 200 partes en volumen de etilenglicolmonometiléter, que contiene 5,2 g de cromo en un compuesto formado de $\text{CrCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ por deshidratación azeotrópica con etilenglicolmonometiléter, y se calienta durante 3 horas bajo reflujo. La solución del colorante complejo de cromo 1 : 1 se deja enfriar a $100 - 105^\circ$, en el transcurso de 5 - 10 minutos se introducen 22 partes de bicarbonato sódico, después 41,9 partes en peso del colorante monoazóico de fórmula

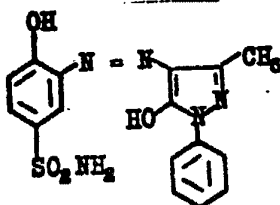


10 y se agita durante 1 hora a $100 - 105^\circ$. Después se deja enfriar a $80 - 90^\circ$, se clarifica a través de 5 partes en peso de celita y se evapora en el evaporador rotativo hasta sequedad.

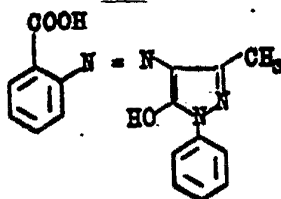
El colorante es un polvo rojo oscuro fácilmente soluble en agua, que está ampliamente libre de cromo no ligado complejamente y que tinte la lana en tonalidades rojas con buenas propiedades de solidez.

Ejemplo 4

26,6 partes en peso de $\text{CrCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ se introducen en 210 partes en volumen de etilenglicolmonometiléter y se deshidrata mediante destilación a través de una columna de envolvente de plata de 50 cm. Cuando se hayan obtenido unas 70 partes en volumen de destilado, se enfría a $100 - 110^\circ\text{C}$ y se introducen 37,3 partes en peso del colorante monoazóico de fórmula



5 y se agita hasta terminar la cromización 1 :1 durante 2 1/2 - 3 horas bajo reflujo. Después se deja enfriar la solución del colorante complejo de cromo 1 : 1 a 75 - 85°, en el transcurso de 5 - 10 minutos se introducen 22,5 partes en peso de bicarbonato sódico, a continuación 32,2 partes en peso del colorante monoazóico de fórmula



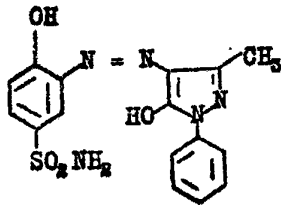
10 así como 70 partes en volumen de etilenglicolmonometiléter y se agita durante 45 - 60 minutos bajo reflujo. La formación de complejo mixto de cromo ha terminado entonces, se enfría a 90°, se clarifica a través de poca celita y se lava ulteriormente con 27 partes en volumen de etilenglicolmonometiléter. El filtrado total se evapora en el evaporador rotativo hasta sequedad.

15 Se obtiene un polvo colorante marrón, que está ampliamente libre de sales inorgánicas y que prácticamente no contiene ningún cromo libre (cromo que no esté ligado al colorante complejo).

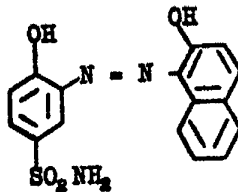
20 El colorante se disuelve fácilmente en agua y tiñe la lana en tonalidades naranja tirando a amarillo con buenas propiedades de solidez.

Ejemplo 5

37,3 partes en peso del colorante monoazóico de fórmula



5 se introducen en 175 partes en volumen de etilenglicolmonometil-
éter, que contiene 5,2 partes en peso de cromo en un compuesto
formado de $\text{CrCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ por deshidratación azeotrópica en etilen-
glicolmonometiléter. Se agita durante 2 1/2 horas bajo reflujo,
se enfría a 80° , se introducen 30 partes en peso de Na_2CO_3 y
10 34,3 partes en peso del colorante monoazóico de fórmula



15 y se agita durante 1 hora a 105° hasta terminar la formación
de complejo mixto de cromo. Después se enfría a 80° , se filtra
la solución de colorante de las sales inorgánicas y se evapora
en el evaporador rotativo hasta sequedad.

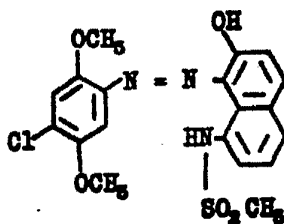
Se obtiene un polvo marrón oscuro, que está ampliamen-
te libre de sales inorgánicas y prácticamente no contiene ningún
cromo libre (cromo, que no esté enlazado al colorante complejo).

20 El colorante se disuelve fácilmente en agua y tiñe la
lana en tonalidades marrón tirando a rojo con buenas propiedades
de solidez. La solución de colorante filtrada no necesita ser

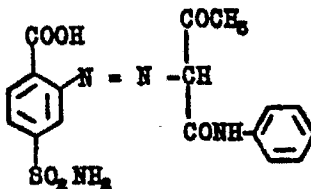
concentrada hasta sequedad, se puede emplear también directamente, sin separación del disolvente, para la preparación de baños de tñido para lana y poliamida o para tñidos por pulverización sobre cuero.

Ejemplo 6

43,6 partes en peso de colorante monoazóico de fórmula



se introducen en 350 partes en volúmen de etilenglicolmonoetiléter, que contiene 5,2 partes en peso de cromo en un compuesto formado de CrCl₃.6 H₂O por deshidratación azeotrópica en etilenglicolmonoetiléter y se agita durante 120 minutos bajo reflujo a 135 - 138°. Después se deja enfriar la solución del colorante complejo de cromo 1 : 1 a 80 - 90°, se introducen en el transcurso de unos 5 minutos 25 partes en peso de bicarbonato sódico, después 40,4 partes en peso del colorante monoazóico de fórmula

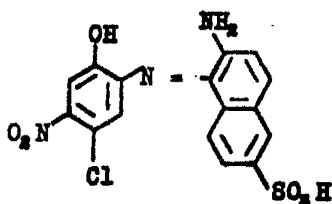


y se agita durante 60 minutos a 100°C. Después de filtrar se evapora la solución de colorante verde en el evaporador rotativo.

Se obtiene un polvo negro, que se disuelve fácilmente en agua y tinte la lana en tonalidades verdes claras con buenas propiedades de solidez. El colorante está ampliamente libre de sal y no contiene prácticamente ningún cromo libre (cromo, que no esté ligado en el colorante complejo).

Ejemplo 7

42,2 partes en peso del colorante monoazóico de fórmula

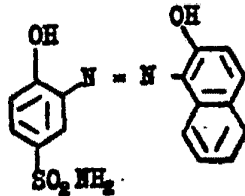


se agitan bajo reflujo durante 60 minutos en 325 partes en volumen de etilenglicolmonometiléter, que contiene 5,2 partes en peso de cromo en un compuesto formado de CrCl₃.6 H₂O por deshidratación azeotrópica en etilenglicolmonometiléter. Después se enfría a 80° y se introducen 22 partes en peso bicarbonato sódico, después 29 partes en peso de 8-hidroxiquinolina. Para la reacción se agita durante 120 minutos a 100 - 105°. Después se filtra la solución de colorante a 80° y se seca en el evaporador rotativo hasta sequedad. El polvo colorante negro, pobre en sal, se disuelve fácilmente en agua y tinte la lana en baño débilmente ácido en tonalidades verdes tirando a azul. El colorante no contiene, aparte del cromo ligado al complejo colorante, ningún otro compuesto de cromo.

Ejemplo 8

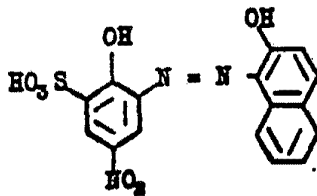
34,3 partes en peso del colorante monoazóico de fórmula

mula



se transforman análogo al ejemplo 2 en el complejo de cromo 1:1 y se enfría a 80°. Después se introducen 38,9 partes en peso del colorante monoazóico de fórmula

5



10

en forma de una pasta húmeda y 14,5 partes en peso de sosa anhídrido y se agita durante 60 minutos a 100 - 105°C. Después de enfriar a 80° se filtra a través de 8,5 partes en peso de celita y la solución de colorante se evapora en el evaporador rotativo hasta sequedad.

El colorante complejo mixto de cromo es un polvo negro, que se disuelve bien en agua y tiñe la lana en tonalidades corinto con buenas propiedades de solidez.

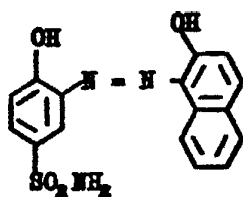
15

Un polvo negro con iguales propiedades se obtiene si en lugar de 14,5 partes en peso de sosa anhídrido se emplea la cantidad equivalente de otro medio básico; tal como hidróxido sódico, hidróxido de litio, amoníaco, propilamina ó 1,3-propanolamina y, por lo demás, se procede como descrito bajo este ejemplo.

Ejemplo 9

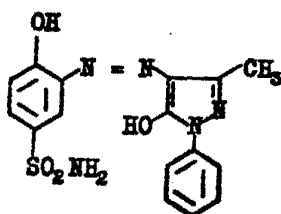
20

34,3 partes en peso del colorante monoazóico de fórmula



se transforman análogo al ejemplo 2 en el complejo de cromo 1 : 1 y se enfría a 80°. Después se introducen 37,3 partes en peso del colorante monoazóico de fórmula

5



en forma de una pasta húmeda, se agregan 12,7 partes en peso de sosa anhídrico y se agita durante 60 minutos a 105°. Después de enfriar se filtra a través de 8,5 partes en peso de celita y la solución de colorante se evapora hasta sequedad en el evaporador rotativo.

10

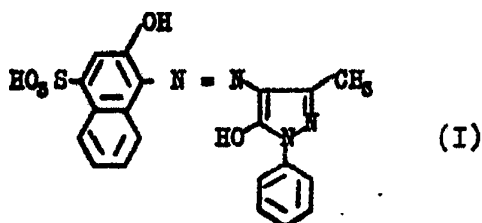
Se obtiene un polvo negro, que se disuelve fácilmente en agua y a partir de baño orgánico-ácido tiñe la lana en tonalidades marrones tirando a rojo sólidas. El polvo colorante está prácticamente libre de cromo no ligado en el complejo colorante.

15

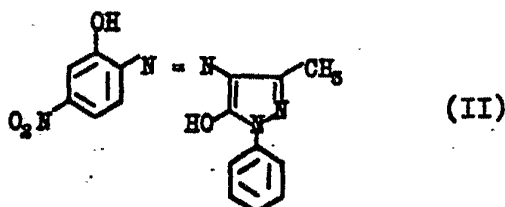
Ejemplo 10

42,4 partes en peso del colorante monoazóico de fórmula

la



se agitan como pasta húmeda en 515 partes en volumen de etilenglicolmonometiléter con 26,65 partes en peso de $\text{CrCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ durante 3 horas a $105 - 130^\circ\text{C}$ en un matraz, al mismo tiempo que el agua se separa azeotrópicamente por destilación a través de una columna. Después se enfría la solución del colorante complejo de cromo 1 : 1 a 80° , se introducen 22 partes en peso de NaHCO_3 y 33,9 partes en peso del colorante monoazóico de fórmula

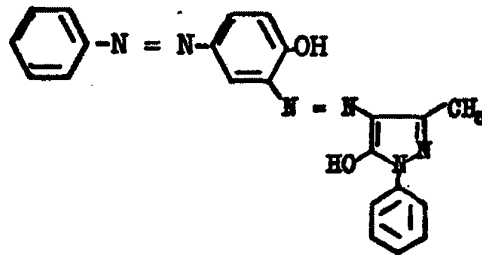


10 y se agita durante 120 minutos a 105° . La solución del colorante complejo mixto de cromo se enfría entonces a 80° y se filtra a través de 8,6 partes en peso de celita. El filtrado se evapora hasta sequedad en el evaporador rotativo.

15 Se obtiene un polvo marrón oscuro, que se disuelve fácilmente en agua, está ampliamente libre de sales inorgánicas y prácticamente no contiene ningún cromo, que no esté enlazado con el complejo colorante.

20 El colorante tiñe la lana a partir de un baño orgánico ácido en tonalidades rojas tirando a azul con buenas propiedades de solidez.

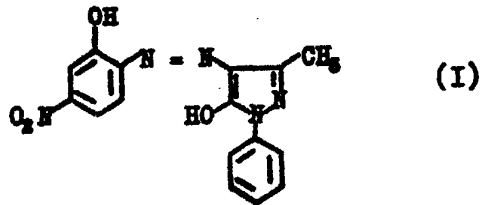
Sustituyendo el colorante monoazóico de fórmula II por una cantidad equivalente de colorante disazóico de fórmula



se obtiene un colorante rojo con propiedades similares.

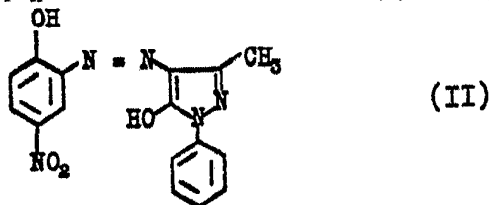
Ejemplo 11

5 33,9 partes en peso del colorante monoazóico de fórmula



10 se introducen y agitan en forma de pasta húmeda en 415 partes en volumen de etilenglicolmonometiléter, se mezcla con 26,65 partes en peso de $\text{CrCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ y se agita durante 3 horas a $105 - 129^\circ$, separándose simultáneamente por destilación azeotrópica a través de una columna el agua existente en la mezcla de reacción y formándose el complejo de cromo 1 : 1.

15 Se enfría a 80° , se introducen 17,3 partes en peso de sosa anhidro, a continuación 33,9 partes en peso de colorante monoazóico de fórmula (II)

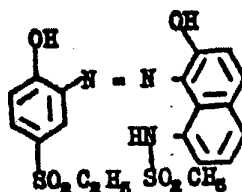


y se agita durante 60 minutos a 100 - 105°. Después de enfriar a 80° se filtra la solución de colorante y se evapora hasta sequedad en el evaporador rotativo. Se obtiene un polvo de colorante marrón oscuro, pobre en sal, que prácticamente no contiene ningún cromo, que no esté ligado al complejo colorante. El colorante tiñe la lana en baño orgánico ácido en tonalidades rojas con buenas propiedades de solidez.

El colorante de fórmula (II) se puede hacer reaccionar en igual forma también en forma de su pasta al complejo mixto. Se obtiene entonces una solución de colorante conteniendo agua, que después de filtrar y concentrar hasta sequedad suministra un polvo colorante, que contiene más sal. Este polvo está, sin embargo, asimismo libre de sales de cromo inorgánicas. En lugar del etilenglicolmonometiléter se puede emplear como disolvente también etilenglicolmonoetiléter. Las soluciones de colorante rojo obtenidas del polvo seco o de la pasta húmeda del colorante de fórmula (II) y de etilenglicolmonometil- o etilenglicolmonoetiléter, no necesitan ser concentradas hasta sequedad, sino que se pueden emplear directamente después de su filtración para teñir lana, cuero y poliamida. Las soluciones son especialmente bien adecuadas para teñir cuero por pulverización.

Ejemplo 12

44,9 partes en peso del colorante monoazóico de fórmula

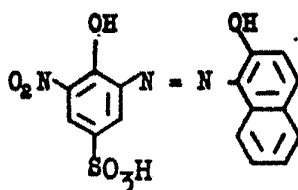


se agitan en forma de una pasta húmeda en 260 partes en volumen

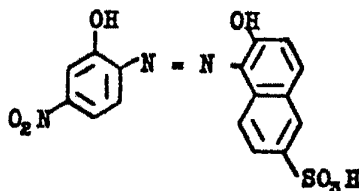
de etilenglicolmonometiléter y se deshidrata por destilación azeotrópica (temperatura final en la cabeza de la columna 122°). Después se agregan 63 partes en volúmen de una solución de etilenglicolmonometiléter, que contiene 2,6 partes en peso de cromo en un compuesto formado de $\text{CrCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ por deshidratación azeotrópica en etilenglicolmonometiléter y se agita durante 90 minutos bajo reflujo a 122°. Después se enfría a 100 - 105°, en el transcurso de 5 - 10 minutos se agregan 17,5 partes en peso de bicarbonato sódico y se agita durante 60 minutos a 100 - 105°. Después de enfriar a 80 - 90°, se separan por filtración las sales inorgánicas y se evapora en el evaporador rotativo. Se obtiene un colorante, que se comporta en forma similar como en el ejemplo 15.

Ejemplo 13

15 38,9 partes en peso del colorante monoazóico de fórmula



y 38,9 partes en peso del colorante monoazóico de fórmula



20 se introducen en 250 partes en volúmen de etilenglicolmonometiléter, que contiene 5,2 partes en peso de cromo en un compuesto

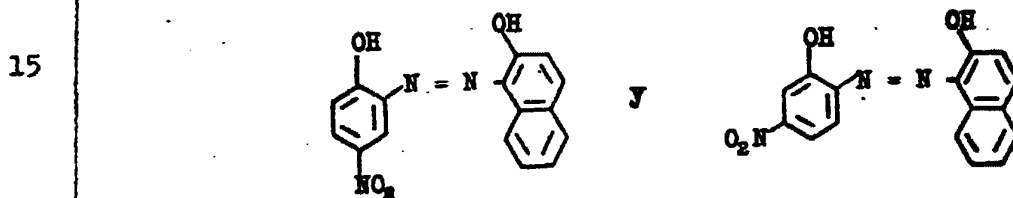
5 formado de $\text{CrCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ por deshidratación azeotrópica en etilenglicolmonometiléter. Se agita durante 180 minutos bajo reflujo, se enfría entonces a 80° , en el transcurso de 5 - 10 minutos se introducen 22 partes en peso de bicarbonato sódico y la cro-

Para la elaboración del colorante se enfría la solución colorante a 80° , se separa por filtración de las sales inorgánicas y se evapora hasta sequedad en el evaporador rotativo.

10 Se obtiene un polvo, negro, que se disuelve fácilmente en agua y en baño ácido tiñe la lana en tonalidades de color azul marino.

Ejemplo 14

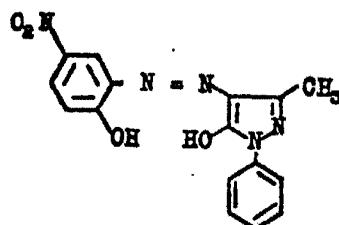
En cada caso 30,9 partes en peso de los colorantes monoazóxicos de fórmulas



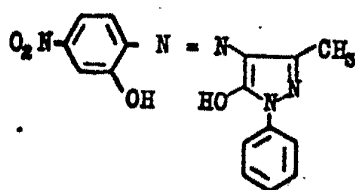
20 se agitan bajo reflujo durante 180 minutos en 250 partes en volumen de etilenglicolmonometiléter, que contiene 5,2 partes en peso de cromo en un compuesto formado de $\text{CrCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ por deshidratación azeotrópica en etilenglicolmonometiléter. Se deja enfriar a 80° , se introducen 22 partes en peso de bicarbonato sódico y se agita durante otros 120 minutos a $100 - 105^\circ$. Después de filtrar y evaporar en el evaporador rotativo se obtiene un polvo negro, que en forma dispersada tiñe la poliamida en tonalidades negras con buenas propiedades de solidez.

El colorante está ampliamente libre de sal y prácticamente libre de cromo, que no esté ligado al colorante complejo.

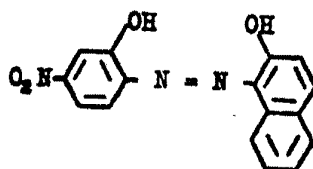
La solución de colorante negra, obtenida después de la filtración no necesita ser evaporada en el evaporador rotativo de vacío, sino que se puede emplear también directamente para el teñido por pulverización de cuero. Si en la preparación del colorante se cambia el bicarbonato sódico por la cantidad equivalente de hidróxido de litio, entonces la solución también es miscible en alta concentración con agua, sin que se presenten precipitaciones del colorante, y, por lo tanto, a partir de baño de teñido acuoso se puede teñir lana, cuero y poliamida. En forma análoga se pueden transformar los siguientes colorantes monoazóicos en sus derivados de cromo. Estos tñen, en forma de sus polvos o soluciones, la lana, el cuero y la poliamida en las tonalidades de color indicadas en la tabla.



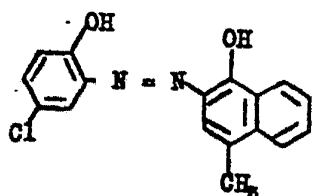
naranja



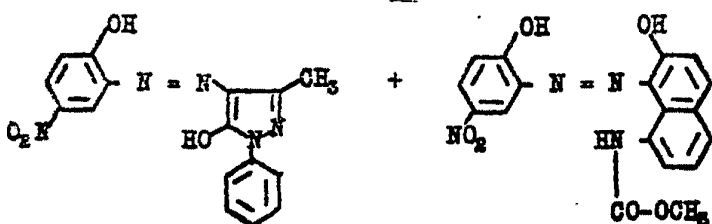
rojo



gris



azul marino

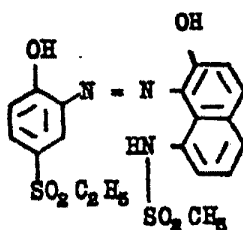


marrón

Ejemplo 15

5 410 partes en volúmen de etilenglicolmonometiléter, que contiene 2,6 partes en peso de cromo en un compuesto formado de $\text{CrCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ por deshidratación azeotrópica en etilenglicolmonometiléter, se calientan a 80° y se mezcla con 27,6 partes en peso de bicarbonato sódico. Se introducen 44,9 partes en peso del colorante monoazóico de fórmula

10

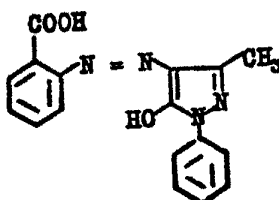


y se agita durante 1 hora a $100 - 105^\circ$. Se filtra y se evapora en el evaporador rotativo hasta sequedad.

15 Se obtiene un polvo colorante negro, que está ampliamente libre de sales inorgánicas y que prácticamente no contiene ningún cromo libre (cromo, que no esté ligado al colorante complejo). El colorante tinte la lana en tonalidades grises con buenas propiedades de solidez.

Ejemplo 16

32,2 partes en peso del colorante monoazóico de fórmula

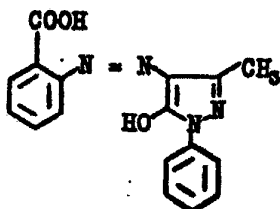


5 se introducen en 200 partes en volumen de etilenglicolmonometil-
éter, que contiene 2,86 partes en peso de cromo en un compuesto
formado de $\text{CrCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ por deshidratación azeotrópica en etilen-
glicolmonometiléter. Se mezcla con 6,9 partes en peso de bicar-
bonato sódico y se agita durante 120 minutos a $100 - 105^\circ$. Des-
10 pués se deja enfriar a 80° , se introducen nuevamente 6,9 partes
en peso de bicarbonato sódico y se agita durante otros 150 minu-
tos a $100 - 105^\circ$.

Después de filtrar la solución de colorante y evaporar
en el evaporador rotativo se obtiene un polvo colorante marrón,
15 pobre en sal, que prácticamente está libre de cromo, que no es-
té ligado al colorante complejo.

Ejemplo 17

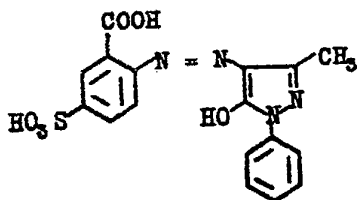
32,2 partes en peso del colorante monoazóico de fór-
mula



20

se agitan durante 120 minutos bajo reflujo a $135 - 138^\circ$, en 300

partes en volúmen de etilenglicolmonoetiléter, que contiene 5,2 partes en peso de cromo en un compuesto formado de $\text{CrCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ por deshidratación azeotrópica con etilenglicolmonoetiléter. La solución del complejo 1 : 1 se deja enfriar a $80 - 90^\circ$, se introduce la pasta húmeda de 40,2 partes en peso del colorante monoazóico de fórmula



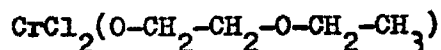
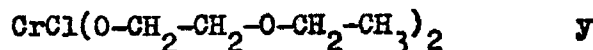
y 22 partes en peso de carbonato sódico y se agita durante 60 minutos a 80° . Después de filtrar y retirar el disolvente en el evaporador rotativo en vacío se obtiene un polvo de buena solubilidad en agua, que tiñe la lana y la poliamida en tonalidades amarillas tirando a verde claras con buenas propiedades de solidez.

Ejemplo 18

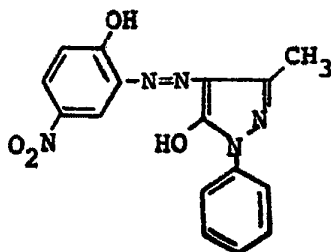
1 mol de $\text{CrCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ se disuelven en 500 cc de etilglicol. Se calienta hasta hervir y bajo presión normal se destila el disolvente en exceso. En el destilado se puede demostrar agua e hidrógeno clorado. El residuo oleaginoso restante se agita durante 1 hora en un baño de aceite calentado a 200° bajo el vacío de una bomba de chorro de agua. El aceite inicialmente fácilmente móvil se vuelve cada vez más viscoso y después de 1 hora casi no se puede agitar. Al enfriar solidifica el residuo a una masa cristalina frágil. El análisis elemental determina la siguiente proporción:



Se trata probablemente de una mezcla 1 : 1 de



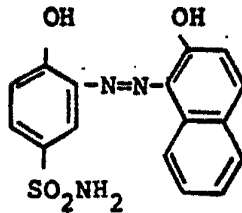
5 23 g de este compuesto de cromo se calientan con 67,8 de colorante monoazóico de fórmula



10 en 250 cc de etilglicol durante 1 hora bajo reflujo. Se deja enfriar a 80°, se introducen 34,5 g de bicarbonato sódico y se agita nuevamente durante 1 hora a 80-100°. La solución así formada del colorante complejo de cromo 1 : 2 se filtra a 80° y se evapora hasta sequedad en el evaporador rotativo de vacío. El residuo es un polvo rojo prácticamente libre de sal alcalina y de cromo, que tinte la lana y la poliamida en tonalidades naranja.

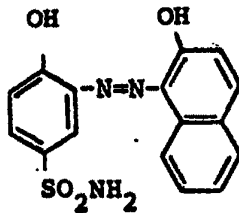
15 Ejemplo 19

15,85 partes en peso de CrCl₃ anhidro (sublimado) se introducen en 350 partes en volumen de etilenglicolmonometiléter, se calienta a 70° y se agregan 0,86 partes en peso de polvo de zinc. El cloruro de cromo-III sublimado se disuelve bajo reacción exotérmica. Se agita aún durante 60 minutos bajo reflujo (122°), se enfría a 100° y se introducen 34,3 partes en peso de colorante monoazóico de fórmula



Después de agitar durante 60 minutos bajo reflujo se enfría a 70° y se introducen 26 partes en peso de NaHCO₃, así como otras 34,3 partes en peso de colorante monoazóico de fórmula

5



Se agita durante 30 minutos a 120°, se enfría a 80° y se filtra. La solución de colorante obtenida se evapora hasta sequedad en el evaporador rotativo.

10

Se obtiene un polvo oscuro pobre en sal, que se disuelve en agua y tiñe la lana en baño orgánico ácido en tonalidades corinto sólidas.

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

15

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la obtención de colorantes complejos de cromo y cobalto, caracterizado porque colorantes metalizables se hacen reaccionar con compuestos de cromo o cobalto anhídrico en éteres que contienen grupos hidroxilo.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque colorantes metalizables se hacen reaccionar con los productos de reacción de sales de cromo o cobalto y éteres conteniendo grupos hidroxilo.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque sales de cromo o cobalto conteniendo agua se deshidratan en éter-alcoholes y a continuación se hacen reaccionar con colorantes metalizables.

4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 - 3, caracterizado porque se hacen reaccionar cantidades equivalentes de sales de cromo o cobalto y colorante metalizable.

5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 - 3, caracterizado porque por equivalente de sal de cromo o cobalto se hacen reaccionar dos equivalentes de colorante metalizable.

6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque se metaliza en presencia de un agente de efecto básico.

7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque se emplean carbonatos, hidrógenocarbonatos o hidróxidos alcalinos o alcalinotérreos, especialmente los compuestos de sodio o litio.

8.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 - 7, caracterizado porque primeramente se hace reaccionar bajo ausencia de agentes básicos con un equivalente de colorante metaliza-

ble y a continuación en presencia de medios básicos con un segundo equivalente.

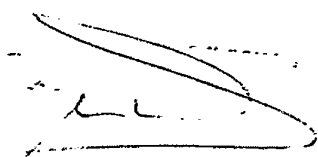
5 9.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 - 8, caracterizado porque después de la reacción con los colorantes metalizables en presencia de medios básicos se separa de los productos insolubles y a continuación, en caso dado, se aíslan los colorantes complejos de cromo o cobalto en la forma usual.

10 10.- Procedimiento para la obtención de colorantes complejos de cromo y cobalto, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta memoria consta de 30 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 10 FEB. 1970

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT



POOR
QUALITY