

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

29 MAYO 1978  
**CONCEDIDA**

(19) ES

(11)

(21)

(22)

NUMERO

459.307

(10) A 1

FECHA DE PRESENTACION

30-5-77

**PATENTE DE INVENCION**

(30) PRIORIDADES: (31) NUMERO 6812/76	(32) FECHA 31-5-76	(33) PAIS Suiza
---	-----------------------	--------------------

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL C09B // D06P	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
--------------------------	--	--

(24) TITULO DE LA INVENCION  
PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE COMPLEJOS DE METAL 1:2

(71) SOLICITANTE (S)  
SANDOZ AG

DOMICILIO DEL SOLICITANTE  
CH-4002-Basele-Suiza

(72) INVENTOR (ES)  
Herbert Holliger y Dr. Heinz Wicki de nacionalidad suiza

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE  
D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU

UNE A-4 MOD. 3106

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

UTILICESE COMO PRIMERA PAGINA DE LA MEMORIA

5 JUL. 1978

Caso 150-3879

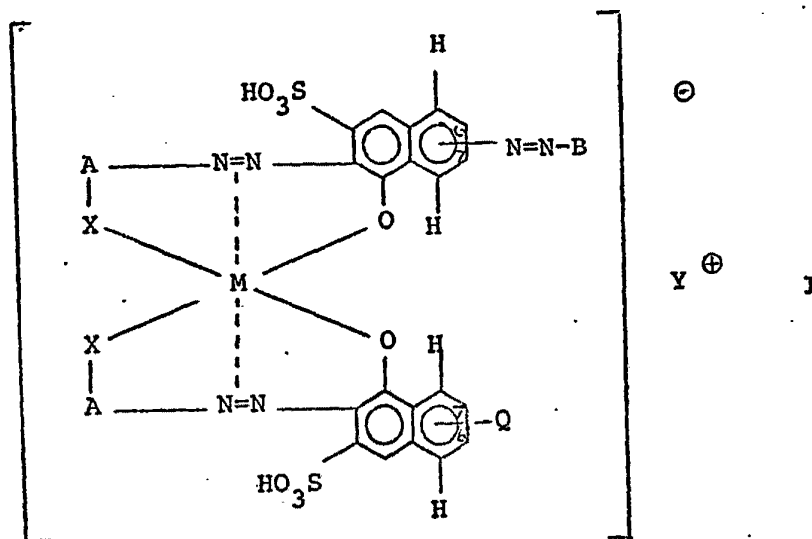
PERFECCIONAMIENTOS EN O RELACIONADOS CON COMPUESTOS

ORGANICOS

La presente invención se refiere a complejos metálicos 1:2, así como a la preparación y a la utilización de los mismos como colorantes.

5

La presente invención se refiere en particular a complejos metálicos 1:2 de fórmula



en la que cada A significa, independientemente la una de la otra, un radical de componente diazoico 1,2-fenileno o 1,2-naftileno, sin substituir o estando substituidos por un máximo de dos substituyentes seleccionados entre alquilo- (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), halógeno, nitro, sulfo y carboxi,

10

15

cada X significa, independientemente la una de la otra, -O- o -COO-,

Q significa un grupo de fórmula -N=N-B o de fórmula -NHR<sub>3</sub>,

- 5 cada B significa, independientemente la una de la otra, un radical de componente de copulación de la serie alifática que contiene un grupo hidroxilo enólico; un radical de componente de copulación de la serie del naftol, exento de grupos amino; o un radical de componente de copulación de la serie del benceno que contiene por lo menos un grupo hidroxifenólico y/o un grupo de fórmula  $-NR_1R_2$ , con el requisito de que cuando el símbolo Q es  $-NHR_3$ , el símbolo B signifique un radical de la serie del benceno,
- 10  $R_1$  significa hidrógeno, alquilo ( $C_1-C_6$ ) o hidroxialquilo ( $C_2-C_4$ ),
- 15  $R_2$  significa hidrógeno, alquilo ( $C_1-C_6$ ), fenilo, alquil- ( $C_1-C_6$ )-fenilo o hidroxialquilo ( $C_2-C_4$ ),
- $R_3$  significa un grupo  $R'-CO-$ , en el que  $R'$  significa hidrógeno o alquilo,
- M significa un metal capaz de formar un complejo metálico 1:2,
- 20 e Y significa hidrógeno o un equivalente de un catión no cromofórico,

y a mezclas de tales complejos, estando éstos en la forma de ácidos libres o en la forma de sales.

25 Como puede apreciarse, el radical B puede llevar cualquiera de los sustituyentes usualmente empleados en la química de colorantes azoicos metalizados ácidos aunque deberían evitarse los sustituyentes o combinaciones de sustituyentes de los cuales se sabe que alteran las propiedades tintóreas de los compuestos, así como los sustituyentes o combinaciones de sustituyentes que, como es sabido, presentan problemas estéricos o de estabilidad.

30

Cuando el símbolo A significa un radical de la serie del 1,2-naftileno, éste lleva de preferencia un grupo sulfo, como mínimo.

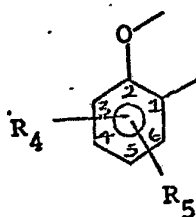
35 Por halógeno, tal como utilizado aquí, se entiende el cloro, el bromo o el flúor. Cualquier halógeno es preferentemente

cloro.

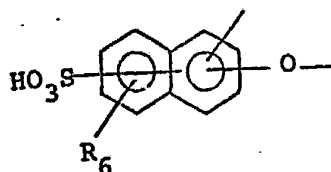
Cualquier substituyente alquilo o alcoxi en el radical A contiene de preferencia 1 o 2 átomos de carbono, y es en particular metilo o metoxi.

5 Cada X significa de preferencia -O-.

Cada grupo -A-X- significa, de preferencia e independientemente el uno del otro, -A<sub>1</sub>-O-, en donde -A<sub>1</sub>-O- significa un radical de las fórmulas a<sub>1</sub> o a<sub>2</sub>,



a<sub>1</sub>



a<sub>2</sub>

en donde R<sub>4</sub> significa hidrógeno, cloro, alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>),  
10 alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), -SO<sub>3</sub>H o nitro,

R<sub>5</sub> significa hidrógeno, cloro, alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>),  
-SO<sub>3</sub>H o nitro, y

R<sub>6</sub> significa hidrógeno o nitro.

15 Cuando uno de los símbolos R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub> significa sulfo, el otro de los símbolos R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub> tiene preferentemente una significación diferente de sulfo.

De preferencia, R<sub>4</sub> es R<sub>4</sub><sup>1</sup>, en donde R<sub>4</sub><sup>1</sup> significa hidrógeno, nitro o sulfo, siendo que cada grupo nitro o sulfo se halla de preferencia en la posición 3.

20 De preferencia, R<sub>5</sub> es R<sub>5</sub><sup>1</sup>, en donde R<sub>5</sub><sup>1</sup> significa hidrógeno, metilo, cloro, nitro o sulfo, siendo que cualquier metilo, cloro o sulfo se halla de preferencia en la posición 5 y cualquier nitro se halla de preferencia en la posición 4 ó 5, prefiriéndose que el nitro esté en la posición 4 únicamente cuando R<sub>4</sub><sup>1</sup> significa  
25 hidrógeno.

De mayor preferencia, cada grupo -A<sub>1</sub>-O- significa, independientemente el uno del otro, un radical de fórmula a<sub>1</sub>.

Los radicales  $a_1$  son de preferencia los radicales del 2-hidroxifenilo, 2-hidroxi-4- ó -5-nitrofenilo, 2-hidroxi-5-sulfofenilo, 2-hidroxi-5-clorofenilo, 2-hidroxi-5-metilfenilo, 2-hidroxi-3-sulfo-5-nitrofenilo, 2-hidroxi-3-nitro-5-sulfofenilo, 2-hidroxi-3,5-dinitrofenilo, 2-hidroxi-3-sulfo-5-clorofenilo. Los radicales  $a_2$  son de preferencia los radicales del 2-hidroxi-4-sulfonaftilo-(1) y 2-hidroxi-4-sulfo-6-nitronaftilo-(1).

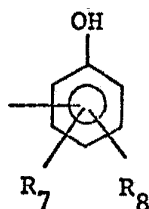
Cuando el símbolo B significa un componente de copulación de la serie alifática, se trata de preferencia de un componente de copulación de la serie del acetoacetilo enlazado con un grupo alquilo ( $C_1-C_4$ ), alcoxi ( $C_1-C_4$ ) o arilamino.

Cuando el símbolo B significa un radical de componente de copulación de la serie del benceno que, en adición a un grupo hidróxi fenólico y/o un grupo de fórmula  $-NR_1R_2$ , lleva substituyentes, tales substituyentes se seleccionan de preferencia entre alquilo ( $C_1-C_4$ ), alcoxi ( $C_1-C_4$ ), halógeno (preferentemente cloro), acetilamino y sulfo.

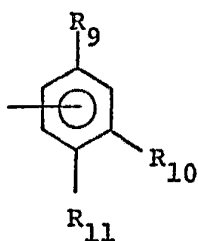
Cuando el símbolo B significa un radical de componente de copulación de la serie del naftol, éste lleva de preferencia un grupo sulfo, como mínimo.

Cada grupo alquilo representado por  $R_1$  y/o  $R_2$  contiene de preferencia 1 o 2 átomos de carbono. Cada hidroxiálquilo representado por  $R_1$  y/o  $R_2$  contiene de preferencia 2 o 3 átomos de carbono. Los grupos  $-NR_1R_2$  preferidos son el  $-NH_2$ , el mono- o dimetilamino, el mono- o dietilamino, el mono- o dietanolamino, el mono- o diisopropanolamino, el fenilamino y el tolilamino. Los grupos  $-NR_1R_2$  particularmente preferidos son el  $-NH_2$ , el fenilamino y el tolilamino.

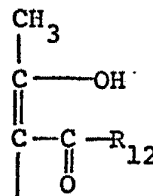
Los radicales B preferidos son los que corresponden a las siguientes fórmulas  $b_1$ ,  $b_2$ ,  $b_3$  y  $b_4$ ,



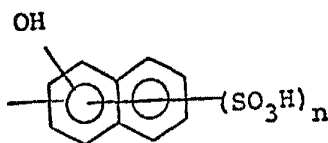
b<sub>1</sub>



b<sub>2</sub>



b<sub>3</sub>



b<sub>4</sub>

en donde R<sub>7</sub> significa hidrógeno, alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), cloro o acetilamino,

R<sub>8</sub> significa hidrógeno, cloro o alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>),

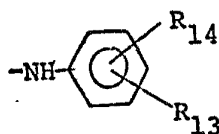
R<sub>9</sub> significa hidróxi o -NH<sub>2</sub>,

R<sub>10</sub> significa hidróxi, -NH<sub>2</sub>, anilino o toluidino,

R<sub>11</sub> significa hidrógeno, -SO<sub>3</sub>H o alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>),

R<sub>12</sub> significa alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) o

5



R<sub>13</sub> significa hidrógeno, alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), cloro o -SO<sub>3</sub>H,

R<sub>14</sub> significa hidrógeno, cloro o alquilo (C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>) y

n significa cero, 1 ó 2.

10

R<sub>7</sub> es de preferencia R'<sub>7</sub>, en donde R'<sub>7</sub> significa alquilo- (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), cloro o acetilamino, de preferencia

en la posición para con relación al grupo hidroxilo. De mayor preferencia,  $R_7$  es  $R_7''$ , en donde  $R_7''$  significa metilo o cloro en la posición para con relación al grupo hidroxilo.

5  $R_8$  es de preferencia  $R_8'$ , en donde  $R_8'$  significa hidrógeno, cloro o metilo en la posición orto con relación al grupo hidroxilo.

$R_{10}$  es de preferencia  $R_{10}'$ , en donde  $R_{10}'$  significa  $-NH_2$ , anilino o toluidino.

$R_{11}$  es de preferencia hidrógeno o sulfuro, en especial hidrógeno.

10  $R_{13}$  es de preferencia  $R_{13}'$ , en donde  $R_{13}'$  significa hidrógeno, metilo, metoxi, o cloro, de mayor preferencia hidrógeno.

$R_{14}$  significa de preferencia hidrógeno.

$n$  significa de preferencia cero o 1, en particular 1.

15 Cualquier grupo alquilo o alcoxi en el radical B contiene, de preferencia, 1 o 2 átomos de carbono, tratándose de preferencia del metilo o metoxi.

B es de preferencia  $B_1$ , en donde  $B_1$  significa un radical de fórmula  $b_1$ ,  $b_2$  o  $b_3$ . En particular, B es  $B_1'$ , en donde  $B_1'$  significa un radical de fórmula  $b_1$  o  $b_3$ . De mayor preferencia, B es  $B_1''$ , en donde  $B_1''$  significa un radical de fórmula  $b_1$ . El radical  $-N=N-B$  está unido, de preferencia, a la posición 7.

Los radicales preferidos de fórmula  $b_1$  son los radicales del 4-metilfenol, del 4-clorofenol, del 2,4-dimetilfenol y del 2,4-diclorofenol.

25 Los radicales preferidos de fórmula  $b_2$  son los radicales del m-aminofenol, de la m-fenilendiamina, del 2,4-diaminotolueno, del 2-(3'-hidroxifenilamino)-tolueno y del ácido 2,4-diaminobencenosulfónico.

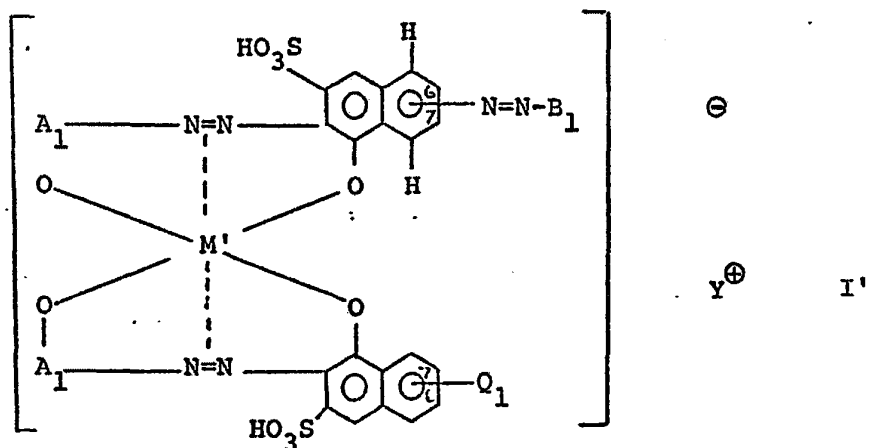
30 Los radicales preferidos de fórmula  $b_3$  son los radicales del acetoacetato de metilo, del acetoacetato de etilo y de la acetoacetanilida.

35 Los radicales preferidos de fórmula  $b_4$  son los radicales del  $\beta$ -naftol, del ácido 2-hidroxinaftaleno-4-, -6- o -7-sulfónico, del ácido 2-hidroxinaftaleno-3,6-disulfónico y del ácido 1-hidroxinaftaleno-4-sulfónico.

De preferencia,  $R_3$  es  $R_3'$ , en donde  $R_3'$  significa un grupo  $R''-CO-$ , en el que  $R''$  significa hidrógeno o alquilo ( $C_1-C_4$ ), de mayor preferencia acetilo.

El símbolo  $M$  es de preferencia  $M'$ , en donde  $M'$  significa 5 cromó, cobalto o hierro. De mayor preferencia,  $M$  es  $M''$ , en donde  $M''$  significa cromó o cobalto, prefiriéndose en especial el cromó.

Los complejos preferidos de fórmula I son los que corresponden a la fórmula I'



10 en la que cada  $-A_1-O-$ , independientemente el uno del otro, tiene la significación arriba definida.

$B_1$  es tal como definida más arriba, y

15  $Q_1$  significa  $-N=N-B_2$  o  $-NHR_3'$ , con el requisito de que cuando el símbolo  $B_1$  significa un radical de fórmula  $b_3$ , la  $Q_1$  tenga una significación diferente de  $-NHR_3'$ .

$B_2$  tiene una de las significaciones indicadas más arriba para el símbolo  $B_1$ ,

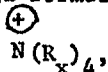
20 y  $M'$ ,  $R_3'$  e  $Y$  son tales como definidas más arriba; los citados complejos están en forma de ácido libre o en forma de sal.

Los complejos preferidos de fórmula I' son los en los que los radicales  $-N=N-B_1$  y  $Q_1$  están unidos a la posición 7, en especial aquellos en los que M' significa M".

5 Los complejos de fórmula I' particularmente preferidos son aquellos en los que los grupos  $-A_1-O-$  son idénticos, y  $Q_1$  significa  $-NHR'_3$  (de preferencia  $-NHCOCH_3$ ) o  $-N=N-B_2$ , en donde  $B_2$  es idéntico a  $B_1$ ; especialmente preferidos son los complejos en los que  $-A_1-O-$  significa un radical de fórmula  $a_1$ ,  $B_1$  significa un radical de fórmula  $b_1$  y el símbolo  $Q_1$  significa  $-N=N-B_2$ , en donde  $B_2$  es idéntico a  $B_1$ , o bien en los que  $Q_1$  significa  $-NHCOCH_3$ .

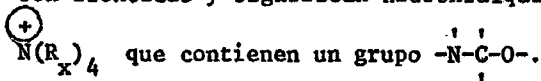
15 El símbolo Y significa de preferencia hidrógeno o un catión de metal alcalino, un ion amonio sin substituir, un ion amonio substituido por un grupo alquilo de bajo peso molecular, un ion amonio substituido por un grupo hidroxialquilo de bajo peso molecular. Como ejemplos de cationes de metales alcalinos pueden darse el litio, el sodio o el potasio.

Los iones amonio sin substituir, y los iones amonio substituidos por alquilo inferior o bien por hidroxialquilo inferior pueden representarse por la fórmula



20 en donde cada  $R_x$  significa, independientemente la una de la otra, hidrógeno, alquilo ( $C_1-C_3$ ) o hidroxialquilo ( $C_2-C_4$ ), por ejemplo, el trietilamonio, el mono-, di- y trietanolamonio y el mono- di- y triisopropanolamonio.

25 Como ejemplos de combinaciones de substituyentes o bien de substituyentes que puedan presentar problemas estéricos y/o problemas de estabilidad, pueden citarse los, en los que las  $R_x$  son idénticas y significan hidroxialquilo, así como los grupos



Los cationes preferidos, representados por Y, son el sodio y el potasio.

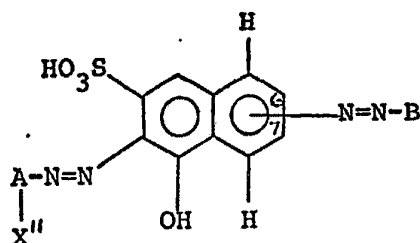
Los grupos sulfo en la molécula están preferentemente en la forma de sales, pudiéndose tratar de sales idénticas o diferentes. Cada catión de un grupo sulfo, independientemente los unos de los otros, puede ser cualquiera de los cationes indicados más arriba para Y, y puede ser igual o diferente de Y. Como puede apreciarse, cuando Y tiene una significación diferente de hidrógeno, los cationes de los grupos sulfo estarán, por lo general, en la forma de sales. Los grupos sulfo están de preferencia en la forma de sal sódica y/o de sal potásica.

5

La invención proporciona asimismo un procedimiento para la producción de los complejos 1:2 de fórmula I o de sus mezclas, caracterizado porque

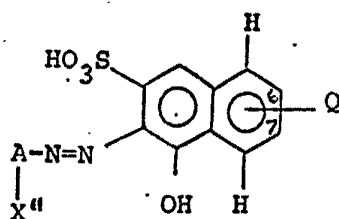
10

a) se metaliza un compuesto de fórmula Ia,



o una mezcla del mismo, en la forma de ácido libre, o de sal, con un compuesto de fórmula Ib,

15

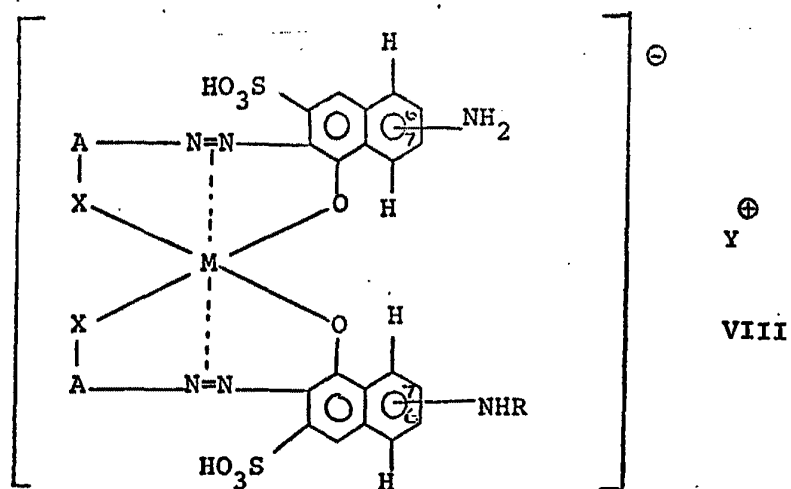


o una mezcla del mismo, en la forma de ácido libre o de sal, en el que cada X'', independientemente la una de la otra, significa -OH, -COOH, alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) o un átomo de halógeno,

20

con un compuesto donador de metal, para formar un complejo de metal 1:2 de fórmula I,

- o  
 b) se copula el derivado mono- o bis-diazoico de un compuesto de fórmula VIII,



- 5 en la que R significa hidrógeno o tiene una de las significaciones indicadas más arriba para  $R_3$  en forma de ácido libre o en forma de sal, con un compuesto de fórmula III,



- 10 en la que B es tal como definida más arriba, con el requisito de que cuando R tiene una de las significaciones de  $R_3$ , el símbolo B signifique un radical de un componente de copulación de la serie del benceno,
- 15 o una mezcla de dicho compuesto de fórmula III.

20 En el procedimiento del apartado a) se utiliza de preferencia una cantidad equimolar de cada uno de los compuestos azoicos. La reacción de metalización puede llevarse a cabo de acuerdo con procedimientos habituales utilizando las sales del metal apropiado.

Quando el símbolo X" significa un átomo de halógeno, se trata de preferencia del cloro. El átomo de halógeno o el grupo alcoxi, representados por X", es convertido en un grupo hidroxí durante el procedimiento de metalización según métodos conocidos.

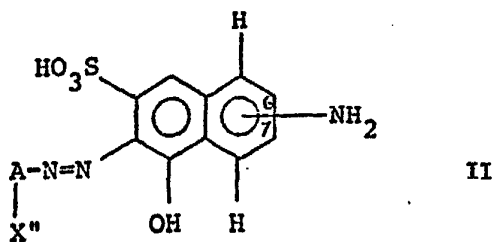
5                    Como puede apreciarse, la cromación de los compuestos de fórmula Ia y de fórmula Ib puede llevarse a cabo en un procedimiento de dos etapas, es decir, preparando primeramente un complejo de cromo 1:1 y luego haciéndolo reaccionar con el segundo compuesto azoico. En efecto, tal procedimiento resulta ventajoso para  
10                    la preparación de complejos metálicos asimétricos 1:2.

                  Además, como puede apreciarse, cuando, según el procedimiento del apartado a), se efectúa la metalización de ambos componentes Ia y Ib simultáneamente, y el símbolo Q significa  $-NHR_3$ , se puede obtener un complejo 1:2 de fórmula I o una mezcla de complejos  
15                    1:2 de fórmula I en mezcla con un complejo 1:2 de los compuestos monoazoicos de fórmula Ib o de una mezcla de compuestos monoazoicos de fórmula Ib. Los complejos de fórmula I o sus mezclas pueden separarse, o, alternativamente, tal mezcla puede utilizarse tal cual según se describe más adelante para los complejos de fórmula I o  
20                    sus mezclas.

                  Los productos resultantes de los procedimientos a) y b) pueden aislarse de manera habitual.

                  Las reacciones de copulación según el procedimiento descrito en el apartado b) puede realizarse de acuerdo con métodos conocidos. La diazotación de los compuestos de fórmula VIII puede  
25                    efectuarse asimismo según procedimientos conocidos.

                  Los compuestos disazoicos de fórmula Ia y de fórmula Ib, en los que el símbolo Q significa un grupo de fórmula  $-N=N-B$ , pueden prepararse en analogía a procedimientos conocidos, por ejemplo, mediante copulación del compuesto diazoico de una amina de  
30                    fórmula II,



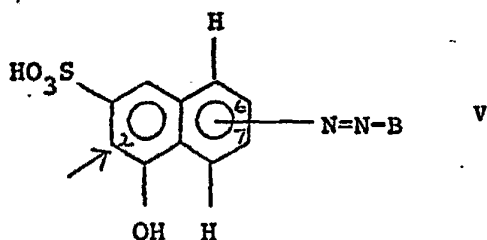
o una sal del mismo  
con un compuesto de fórmula III,



o bien mediante copulación del compuesto diazoico de una amina  
de fórmula



5 con un componente de copulación de fórmula V,



o una sal del mismo,  
y, si fuera necesario, se convierte cualquier átomo de halógeno  
representado por X'' en un grupo hidroxilo.

10 Las reacciones de diazotación y de copulación pueden  
llevarse a cabo de acuerdo con métodos conocidos.

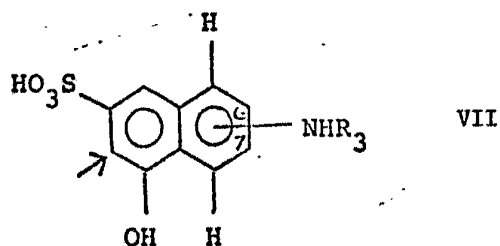
Como puede apreciarse, la copulación del compuesto de  
fórmula III con el compuesto diazoico de fórmula II puede resul-  
tar en una mezcla. Además, las mezclas pueden obtenerse asimismo  
utilizando mezclas de materiales de partida.

15 Los compuestos de fórmula Ib, en la que Q significa  
-NHR<sub>3</sub>, pueden prepararse haciendo reaccionar un compuesto de fór-

mula II, o una sal del mismo, con el derivado funcional de un ácido carboxílico, o bien se copula el compuesto diazoico de una amina de fórmula IV,



con un componente de copulación de fórmula VII,

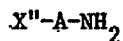


5 o una sal del mismo,

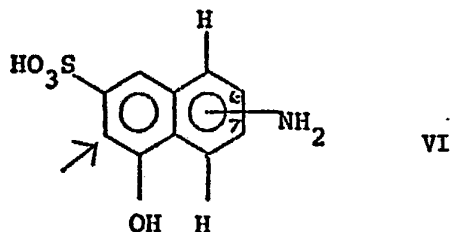
y, si fuera necesario, se convierte cualquier átomo de halógeno representado por X'' en un grupo hidroxilo.

Los preferidos derivados funcionales de ácidos carboxílicos son los halogenuros, por ejemplo los cloruros o ésteres.

10 Los compuestos de fórmula II pueden prepararse mediante copulación del compuesto diazoico de una amina de fórmula



con un compuesto de fórmula VI,



o una sal del mismo,

15 y, si fuera necesario, se convierte cualquier átomo de halógeno representado por X'' en un grupo hidroxilo.

Las reacciones de copulación de los compuestos de fórmula V, VI y VII con el derivado diazoico de la amina de fórmula X''-A-NH<sub>2</sub> se realiza convenientemente en un medio alcalino, even-

tualmente en presencia de un acelerador de la copulación.

Los compuestos de fórmula V pueden prepararse mediante copulación del derivado diazoico de una amina de fórmula VI con un componente de copulación de fórmula III en condiciones débilmente ácidas.

5

Las materias de partida de las fórmulas III, IV, VI y VII son conocidas o pueden prepararse según métodos conocidos a partir de materias de partida disponibles.

10

Los complejos y las mezclas de complejos producidos de acuerdo con la presente invención son apropiados para la tintura sobre substratos teñibles con colorantes aniónicos. Los complejos son apropiados asimismo para la tintura en combinación con otros colorantes. Como ejemplos de substratos apropiados pueden citarse la celulosa natural o regenerada, por ejemplo el papel, el poliuretano, los polímeros macromoleculares modificados por bases, por ejemplo el polipropileno modificado por bases, las poliamidas naturales y sintéticas, el aluminio anodizado y el cuero. Los substratos particularmente preferidos son las poliamidas naturales y sintéticas y el cuero, en especial el cuero.

15

20

Los substratos pueden existir en cualquier forma convencional, por ejemplo como fibras, hilados, filamentos, tejidos, géneros de punto, géneros no tejidos, o en forma de fieltro, de alfombra, y de artículos acabados o semiacabados.

25

Los colorantes pueden aplicarse de modo convencional, según la naturaleza del substrato a teñir, por ejemplo mediante el procedimiento de tintura por agotamiento o de tintura por fulardado, o por estampación. Los colorantes se utilizan en cantidades normalmente empleadas, por ejemplo hasta la saturación del substrato.

30

Los colorantes son idóneos asimismo para la tintura de plásticos en la masa y, además, para la coloración de papel, sea en la masa o bien en forma de hojas. Los colorantes son particularmente apropiados para la tintura sobre cuero curtido según cualquiera de los métodos de curtición conocidos, por ejemplo cuero curtido al cromo.

Los colorantes preparados de acuerdo con la presente invención, en especial los colorantes en forma de sales de metal alcalino, se caracterizan por buena solubilidad en agua, y resistencia a los álcalis y proporcionan excelentes tinturas sobre cuero.

5 Las tinturas conseguidas sobre cuero poseen notable solidez a la luz, notable resistencia a la migración sobre cloruro de polivinilo, y notable solidez a los tratamientos en mojado.

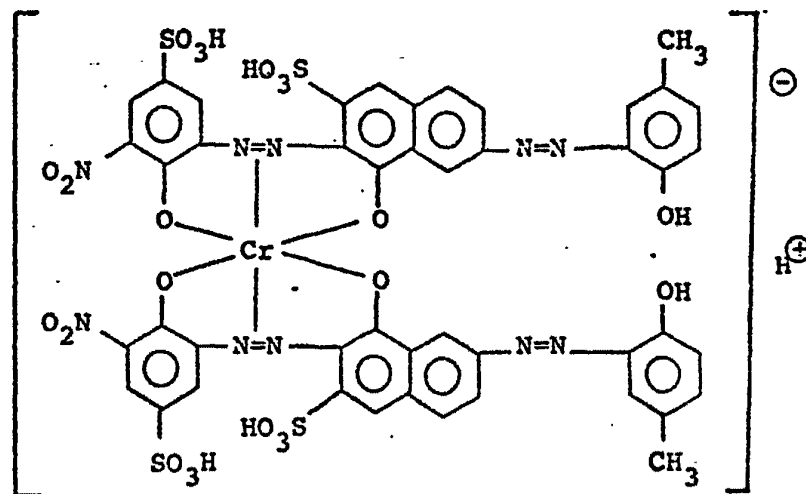
10 Los Ejemplos siguientes tienen el objeto de ilustrar la invención más detalladamente. En dichos Ejemplos, a menos que se den otras indicaciones, todas las partes y todos los porcentajes se entienden en peso y las temperaturas están indicadas en grados centígrados. La relación entre partes en volumen y partes en peso es la misma que entre mililitros y gramos.

EJEMPLO 1

Se suspenden, en 500 cc de agua, 48,5 partes del colorante monoazoico obtenido por copulación alcalina del diazoico del ácido 2-amino-1-hidroxi-6-nitrobenzeno-4-sulfónico con el ácido 2-amino-8-hidroxinaftaleno-6-sulfónico, y a la suspensión se añaden 11,5 partes de acetato de cromo(III) y se agita la mezcla durante 6 horas a 100° y a un pH entre 4 y 5. Después de haber enfriado la mezcla a 20°, se le añaden 30 partes de una solución al 30% de ácido clorhídrico y se diazotiza mediante adición por gotas de 25 partes en volumen de una solución 4 N de nitrito de sodio. Una vez finalizada la diazotación, se añaden 11 partes de p-cresol disuelto en 30 partes de agua y 5 partes de una solución al 30% de hidróxido de sodio. Seguidamente se ajusta el pH a 11 por adición de una solución de hidróxido de sodio al 30% y se agita la mezcla de la reacción durante una hora más. Una vez terminada la copulación, se ajusta el pH a 7, con ácido clorhídrico, y el producto de la reacción se precipita con cloruro de sodio, se filtra y se seca y, finalmente, se moltura.

El colorante obtenido en forma de sal de sodio es un polvo negro que tiñe cuero en matices grises con buena solidez a la luz.

El colorante obtenido en forma de ácido libre corresponde a la fórmula



EJEMPLO 2

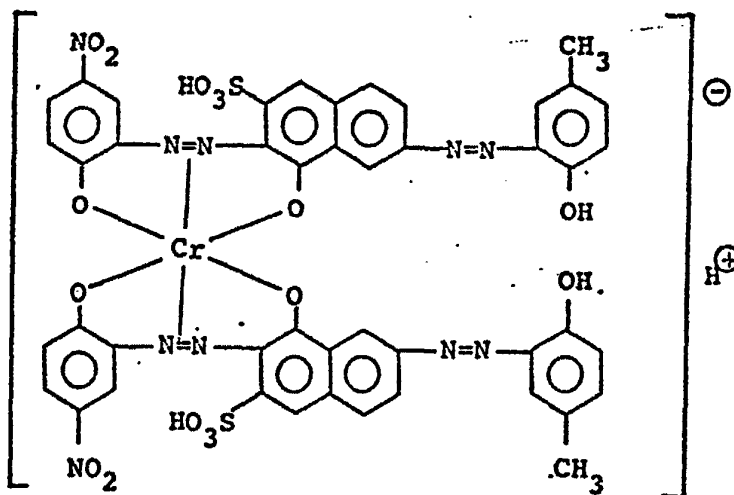
Procediendo según descrito en el Ejemplo 1, se hace reaccionar una mezcla constituida de 24,2 partes del compuesto monoazoico obtenido por copulación alcalina del diazoico del ácido 2-amino-1-hidroxi-6-nitrobenceno-4-sulfónico con el ácido 2-amino-8-hidroxi-naftaleno-6-sulfónico y de 24,2 partes del compuesto monoazoico resultante de la copulación alcalina del diazoico del ácido 2-amino-1-hidroxi-4-nitrobenceno-6-sulfónico con el ácido 2-amino-8-hidroxi-naftaleno-6-sulfónico, con 11,5 partes de acetato de cromo (III). A continuación se diazotiza la mezcla de colorante así obtenida y se la copula con p-cresol. El producto de la reacción se precipita a pH 7 mediante adición de cloruro de potasio, y luego se filtra, se seca y se moltura. El colorante así obtenido se presenta en forma de una mezcla de sales de sodio y de potasio; tiene el aspecto de un polvo negro que tiñe cuero en matices grises uniformes, con buena solidez a la luz.

EJEMPLO 3

a) En 500 partes de agua se disuelven, agitando, 40,4 partes del compuesto monoazoico obtenido por copulación alcalina del diazoico del 2-amino-1-hidroxi-4-nitrobenceno con el ácido 2-amino-8-hidroxi-naftaleno-6-sulfónico, se ajusta el pH de la mezcla a 11 mediante una solución al 30% de hidróxido de sodio y se agita el conjunto durante una hora. A la mezcla se le añaden 40 partes de ácido clorhídrico al 30% y se diazotiza a 10° mediante adición por gotas de 25 partes en volumen de una solución 4 N de nitrito de sodio. Una vez finalizada la diazotación, se añaden 11 partes de p-cresol disuelto en 30 partes de agua y 5 partes de una solución al 30% de hidróxido de sodio. Seguidamente se ajusta la suspensión a pH 11 con una solución al 30% de hidróxido de sodio y se agita el conjunto durante una hora a 20°.

Una vez terminada la copulación, se precipita el producto de la reacción con cloruro de sodio, se lo filtra, se lo lava y luego se lo diluye, agitando, con 500 partes de agua. Después de haber añadido

11,5 partes de acetato de cromo(III), se agita la suspensión durante 10 horas a 100°. Una vez completada la metalización, el complejo de cromo se precipita por adición de cloruro de sodio, se filtra, se seca y se molienda. El colorante obtenido en forma de sal sódica proporciona sobre cuero tinturas en matices grises uniformes, con buenas propiedades de solidez a la luz; en forma de ácido libre, el colorante corresponde a la fórmula



b) El colorante arriba mencionado puede obtenerse asimismo mediante metalización del colorante monoazoico según el procedimiento descrito en el Ejemplo 1, y siguiente diazotización y copulación con p-cresol.

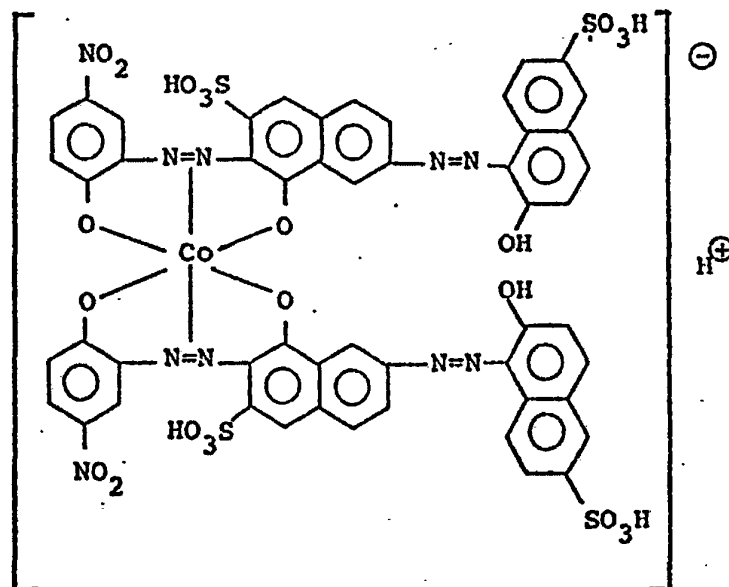
EJEMPLO 4

Se disuelven, agitando, en 800 partes de agua, 40,4 partes del compuesto monoazoico resultante de la copulación alcalina del diazoico del 2-amino-1-hidroxi-4-nitrobenzoceno con el ácido 2-amino-8-hidroxinaftaleno-6-sulfónico; a la mezcla se añaden, a 90°, 7,8 partes de sulfato de cobalto(II) disuelto en 50 partes de agua, se ajusta el pH de la mezcla de la reacción a 10 por adición de una solución al 30% de hidróxido de sodio y se agita durante 2 horas

a 90°. Una vez completada la metalización, se precipita el complejo de cobalto mediante adición de cloruro de sodio y se lo filtra. A continuación se lo diluye de nuevo, con agitación, con 700 partes de agua, se ajusta el pH a 4 mediante adición de 40 partes de ácido clorhídrico al 30%, y el producto se diazotiza mediante la adición por gotas de 25 partes en volumen de una solución 4 N de nitrito de sodio. Una vez terminada la diazotación, se añade la suspensión del diazoico, a una temperatura de 5° y a un pH de 9, a una mezcla de 22,4 partes de ácido 2-hidroxinaftaleno-6-sulfónico disuelto en 200 partes de agua y de 14 partes de una solución al 30% de hidróxido de sodio, siempre manteniendo el pH a 9 mediante la adición de una solución al 30% de hidróxido de sodio.

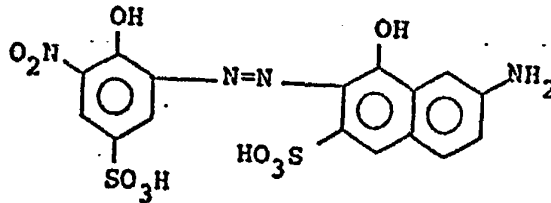
Una vez terminada la copulación, se ajusta la mezcla de la reacción a pH de 7 mediante adición de ácido clorhídrico al 30%, y el producto de la reacción se precipita con cloruro de sodio y se lo filtra.

El colorante obtenido de este modo proporciona, en forma de sal sódica, tinturas sobre cuero en matices grises uniformes, con notable solidez a la luz. En forma de ácido libre, el colorante corresponde a la fórmula

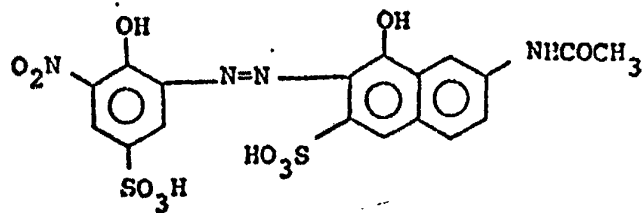


EJEMPLO 5

Se suspenden juntamente, en 500 partes de agua, 24,2 partes del colorante de fórmula



y 26,3 partes del colorante de fórmula

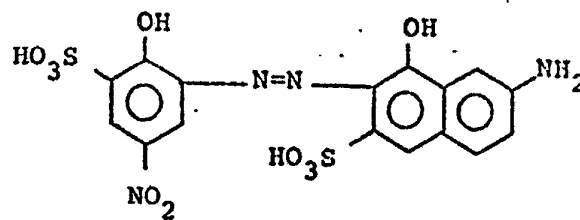


- 5 A la suspensión se añaden 11,5 partes de acetato de cromo (III) y se agita el conjunto durante 6 horas a 100° y a un pH entre 4 y 5. Después de haber enfriado esta mezcla a 10°, se añaden 30 partes de ácido clorhídrico al 30% y la mezcla de la reacción se diazotiza mediante la adición por gotas de 13 partes en volumen de una
- 10 solución 4 N de nitrito de sodio. Una vez completada la diazotación, se añaden 5,5 partes de p-cresol disuelto en 20 partes de agua y de 7 partes de una solución al 30% de hidróxido de sodio. A continuación se ajusta el pH a 11 por adición de hidróxido de sodio. Una vez terminada la copulación, se ajusta el pH a 7 con
- 15 ácido clorhídrico, y el producto de la reacción se seca en vacío.

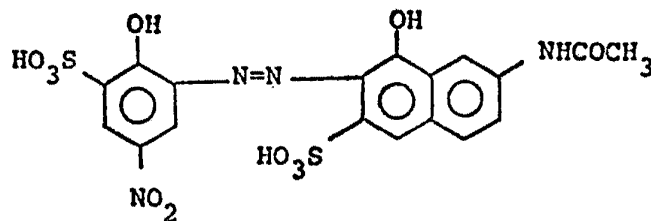
Después de secar y molturar, se obtiene un polvo negro, en forma de sal sódica, que tiñe cuero, en baño débilmente ácido, en matices grises uniformes, con notable solidez a la luz.

EJEMPLO 6

5 Substituyendo los colorantes utilizados en el Ejemplo 5 por los colorantes de las fórmulas



y

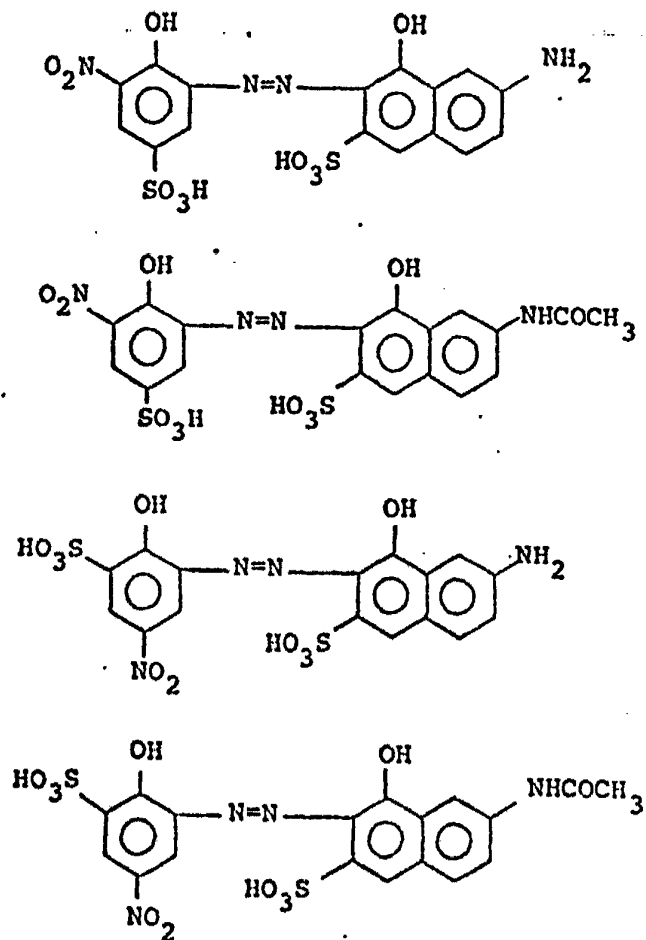


10 y procediendo según descrito en dicho Ejemplo 5, se obtiene un colorante que proporciona sobre cuero tinturas en matices grises ligeramente amarillentas.

EJEMPLO 7

15 Se diazotizan de manera habitual 20 partes de ácido 2-amino-1-hidroxi-6-nitrobenceno-4-sulfónico y 5 partes de ácido 2-amino-1-hidroxi-4-nitrobenceno-6-sulfónico y se copula esta mezcla en condiciones alcalinas con 12 partes de ácido 2-amino-8-hidroxi-naftaleno-6-sulfónico y 14 partes de ácido 2-acetilamino-8-hidroxi-naftaleno-6-sulfónico en suspensión en 200 partes de agua.

A esta mezcla de colorantes monoazoicos de las fórmulas



5 se le añaden 11,5 partes de acetato de cromo(III) y se agita el conjunto durante 6 horas a 100° y a un pH entre 4 y 6. Después de enfriar a 10°, se añaden 30 partes de una solución al 30% de ácido clorhídrico y se diazotiza mediante la adición por gotas de 13 partes en volumen de una solución 4 N de nitrito de sodio. Una vez terminada la diazotación, se añaden 5,5 partes de p-cresol disuelto en una mezcla de 20 partes de agua y de 7 partes de una solución al 30% de hidróxido de sodio, y luego se ajusta el pH a 11 mediante adición de hidróxido de sodio.

10 Una vez completada la copulación, se ajusta el pH de la mezcla a 7 con ácido clorhídrico, y el producto de la reacción se precipita mediante adición de cloruro de potasio.

Después del secado y de la molturación, se obtiene un colorante, que es una mezcla de la sal de sodio y de la sal de potasio, en forma de un polvo negro que, en baño débilmente ácido, tiñe cuero en matices grises uniformes, con notables propiedades de solidez.

5

Procediendo según descrito en los Ejemplos 1 a 4, se pueden preparar los colorantes indicados en la Tabla más adelante. Estos colorantes se caracterizan por el componente diazoico (amina  $X'-A-NH_2$ ), el componente medio, el componente de copulación B-H, el metal capaz de formar complejos, así como por los matices de las tinturas realizadas sobre cuero.

10

T A B L A

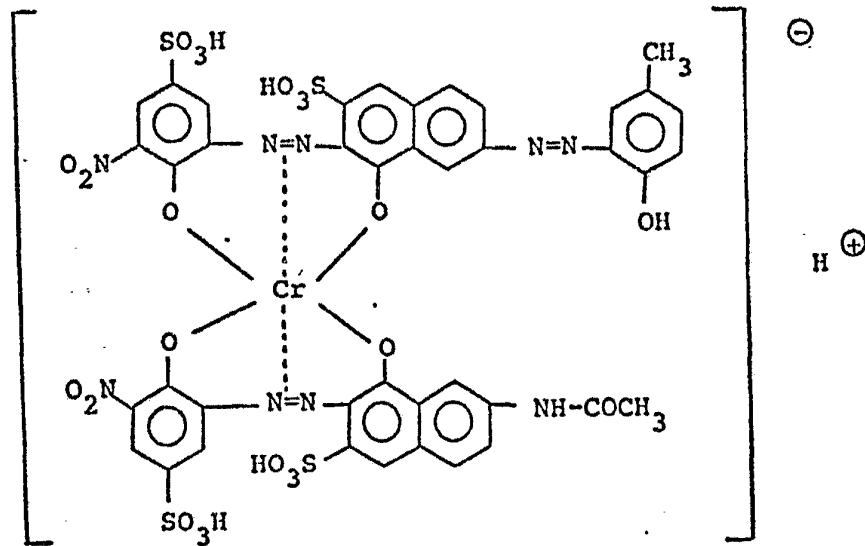
Ej. N°	X'-A-NH <sub>2</sub>	Componente medio	B-H	complejo de metal	Matiz sobre cuero
8	Acido 2-amino-1-hidroxi-6-nitro-benceno-4-sulfónico	Acido 2-amino-8-hidroxi-naftaleno-6-sulfónico	4-cloro-1-hidroxi-benceno	Cr	gris
9	do.	do.	2,4-dimetil-1-hidroxibenceno	Cr	gris
10	do.	do.	1,3-diaminobenceno	Cr	gris
11	do.	do.	1,3-diamino-4-metil-benceno	Cr	gris
12	do.	do.	3'-hidroxi-2-metil-1,1'-difenilamina	Cr	paño
13	do.	do.	Aceto-acetanilida	Cr	gris
14	do.	do.	Acetoacetato de etilo	Cr	gris
15	2-amino-1-hidroxi-4-nitrobenzoceno	do.	Acido 2-hidroxi-naftaleno-3,6-disulfónico	Co	gris-azulado
16	Acido 2-amino-1-hidroxi-4-nitro-benceno-6-sulfónico	do.	1-hidroxi-4-metil-benceno	Cr	gris
17	do.	do.	4-cloro-1-hidroxibenceno	Cr	gris
18	do.	do.	Aceto-acetanilida	Cr	gris
19	do.	Acido 2-amino-5-hidroxi-naftaleno-7-sulfónico	Aceto-acetanilida	Cr	negro

T A B L A (continuación)

Ej. N°	X'-A-NH <sub>2</sub>	Componente medio	B-H	Complejo de metal	Matiz sobre cuero
20	Acido 2-amino-1-hidroxi-4-nitro-benceno-6-sulfónico	Acido 2-amino-5-hidroxi-naftaleno-7-sulfónico	1-hidroxi-4-metilbenceno	Cr	gris
21	Acido 2-amino-1-hidroxi-6-nitro-benceno-4-sulfónico	do.	do.	Cr	gris
22	2-amino-1-hidroxi-4,6-dinitrobenzono	Acido 2-amino-8-hidroxi-naftaleno-6-sulfónico	do.	Cr	gris
23	do.	do.	do.	Cr.	gris
24	do.	do.	Aceto-acet-anilida	Cr	verde
25	do.	do.	do.	Co.	verde
26	Acido 2-amino-1-hidroxibenceno-4-sulfónico	do.	do.	Cr	gris
27	do.	do.	1-hidroxi-4-metil-benceno	Co	violeta
28	do.	do.	1-hidroxi-4-metil-benceno	Cr	violeta
29	do.	do.	do.	Co	violeta

EJEMPLO 30

Se suspenden, en 400 partes de etilenoglicol, 48,8 partes del compuesto monoazoico obtenido mediante copulación del diazoico del ácido 2-amino-1-hidroxi-6-nitrobenceno-4-sulfónico con el ácido 2-amino-8-hidroxinaftaleno-6-sulfónico, se añaden, agitando, 26,7 partes de cloruro de cromo(III) hexahidratado y se agita el conjunto a 120° hasta que no puedan detectarse huellas algunas de los productos de partida. A continuación se agrega la suspensión del complejo de cromo 1:1 así preparada a 52,6 partes del compuesto monoazoico resultante de la copulación del diazoico del ácido 2-amino-1-hidroxi-6-nitrobenceno-4-sulfónico con el ácido 2-acetilamino-8-hidroxinaftaleno-6-sulfónico, y a 200 partes en volumen de una solución de carbonato de sodio 2 N y se agita el conjunto durante 2 horas a 90°. Una vez terminada la reacción, se enfría la solución de colorante a 10°, se ajusta el pH a 1 mediante ácido clorhídrico al 30% y se diazotiza mediante la adición por gotas de 25 partes en volumen de una solución de nitrito de sodio 4 N, siempre manteniendo el pH entre 1 y 2 por adición de ácido clorhídrico. Una vez completada la diazotación, se añaden 11 partes de 1-hidroxi-4-metilbenceno en una mezcla de 50 partes de agua y de 10 partes de una solución de hidróxido de sodio al 30%, se ajusta el pH a 11 por adición de hidróxido de sodio, y se agita la mezcla de la reacción durante 1 hora. A continuación se ajusta el pH de la solución de colorante obtenida a 7 con ácido clorhídrico, y el colorante obtenido en forma de sal de sodio se seca en vacío. Después de molturación, se obtiene el colorante en forma de polvo negro, que, en forma de ácido libre, corresponde a la fórmula



Aplicado en baño debilmente ácido, el colorante proporciona sobre cuero tinturas en matices grises uniformes, con notables propiedades de solidez a la luz.

EJEMPLO DE TINTURA A

100 partes de cuero plena flor curtición cromo recientemente curtido y neutralizado se someten a un batanado de 30 minutos en bombo de tintura. El baño de batanado se compone de 250 partes de agua a 55° y de 0,5 parte del colorante producido en el Ejemplo 1. A continuación se sigue tratando el cuero por espacio de otros 30 minutos en el mismo baño, en presencia de 2 partes de un producto aniónico de engrase a base de aceite de ballena sulfonado. El secado y acabado de cuero se efectúa según los procedimientos habituales. En el cuero se obtiene un teñido muy uniforme en un matiz gris.

EJEMPLO DE TINTURA B

100 partes de cuero afelpado de ternera se someten a un batanado de 4 horas en bombo de tintura, en presencia de 1.000 partes de agua y 2 partes de amoníaco. A continuación se tiñe el cuero afelpado por batanado durante 1 hora y media a 55°, en un baño nuevo que se compone de 500 partes de agua, de 2 partes de amoníaco y de una solución de 5 partes del colorante disuelto que figura en el Ejemplo 1. Para acelerar el agotamiento del baño, se añaden lentamente al baño 4 partes de ácido fórmico al 85% y se sigue tiñendo hasta que el colorante haya quedado completamente fijado. Después de recoger los cueros afelpados, éstos se enjuagan, se secan y se acaban de acuerdo con métodos usuales. De este modo, después del esmerilado de la cara de felpa, se consiguen teñidos muy uniformes en un matiz gris.

EJEMPLO DE TINTURA C

100 partes de un cuero de cordero tanado por cromo vegetal se someten a un batanado de 45 minutos en bombo de tintura con un baño que se compone de 1.000 partes de agua a 55°, de 5 partes del colorante producido según el Ejemplo 1 y de 1,5 partes de una emulsión aniónica a base de aceite de ballena. Continuando el batanado, con adición lenta de 5 partes de ácido fórmico al 85%, el

colorante queda fijado sobre el cuero en el espacio de 30 minutos. Procediendo a un secado y acabado según los métodos corrientes, se obtiene un cuero teñido uniformemente, en un matiz gris.

EJEMPLO DE TINTURA D

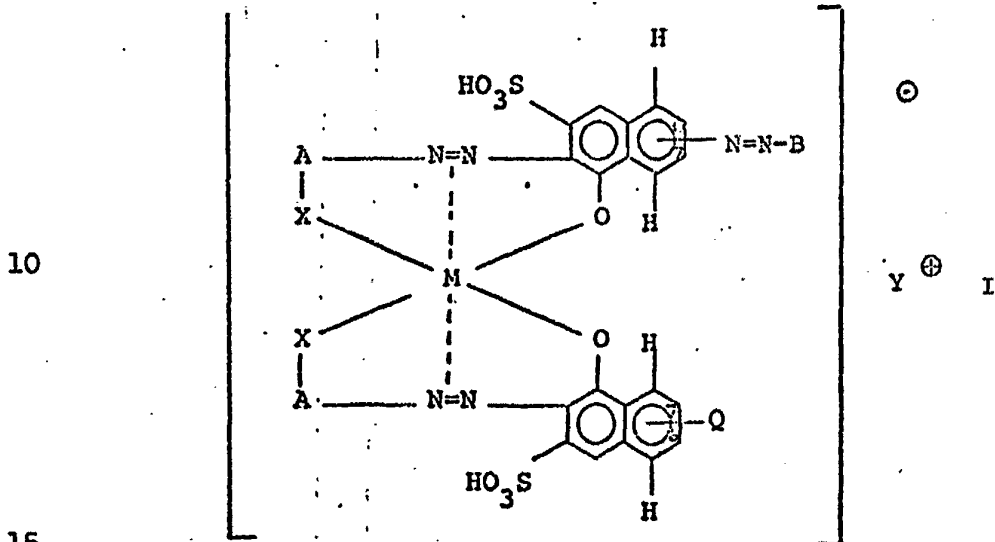
5                    Se prepara una solución mezclando 20 partes del colorante producido de acuerdo con el Ejemplo 1 con 847 partes de agua, 150 partes de etileno-glicol y 3 partes de ácido fórmico al 85%. La solución así obtenida se aplica a la cara flor de un cuero "rindbox" obtenido por curtición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

                  Procediendo de manera análoga a la descrita en los procedimientos de los Ejemplos A a D, se puede teñir cuero con los  
15 colorantes que figuran en los Ejemplos 2 a 30.

1 En resumen, la Patente de Invención que se solli-  
cita deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

5 1.- Procedimiento para la producción de complejos  
de metal 1:2 de fórmula I,



en la que cada A significa, independientemente la una de la  
otra, un radical de componente diazoico 1,2-  
fenileno o 1,2-naftileno, sin substituir o  
estando substituidos por un máximo de dos  
substituyentes seleccionados entre alquilo-  
20 (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), halógeno, nitro,  
sulfo y carboxi,

cada X significa, independientemente la una de la  
otra, -O- o -COO-,

25 Q significa un grupo de fórmula -N=N-B o de  
fórmula -NHR<sub>3</sub>,

R<sub>97</sub>

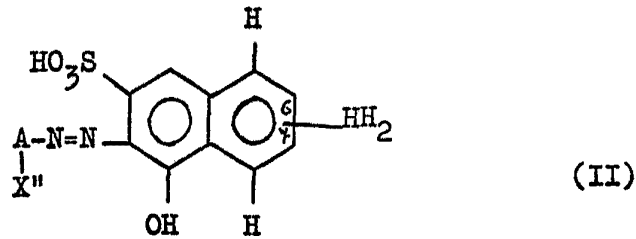
- 1 cada B significa, independientemente la una de la  
otra, un radical de componente de copula-  
ción de la serie alifática que contiene un  
grupo hidróxilo enólico; un radical de com-  
5 ponente de copulación de la serie del naf-  
tol que es exento de grupos amino; o un ra-  
dical de componente de copulación de la se-  
rie el benceno que contiene por lo menos un  
grupo hidróxi fenólico y/o un grupo de fórm-  
10 ula  $-NR_1R_2$ , con el requisito de que cuando  
el símbolo Q significa  $-NHR_3$ , el símbolo B  
sea un radical de la serie del benceno,  
 $R_1$  significa hidrógeno, alquilo ( $C_1-C_6$ ) o  
hidroxialquilo ( $C_2-C_4$ ),  
15  $R_2$  significa hidrógeno, alquilo ( $C_1-C_6$ ), feni-  
lo, alquil ( $C_1-C_6$ )-fenilo o hidroxialquilo  
( $C_2-C_4$ ),  
 $R_3$  significa un grupo  $R'-CO-$ , en el que R' sig-  
nifica hidrógeno o alquilo,  
20 M significa un metal capaz de formar un com-  
plejo de metal 1:2,  
e Y significa hidrógeno o un equivalente de un  
catión no cromofórico,  
y mezclas de dichos complejos de metal 1:2, en la forma de áci-  
25 dos libres o de sales, cuyo procedimiento se caracteriza por-

12

1 que comprende

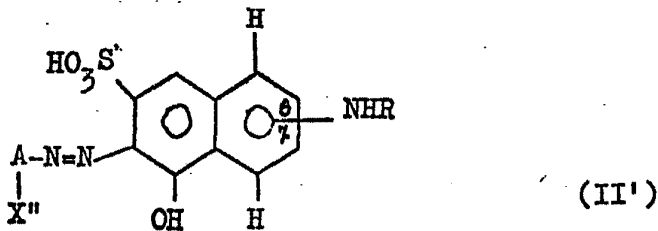
a) hacer reaccionar los compuestos de fórmulas (II) y (II'):

5



y

10



15

donde

X'' significa -OH, -COOH, alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) o un átomo de halógeno y R representa hidrógeno o tiene los significados indicados anteriormente para R<sup>3</sup>, con un compuesto donador de metales, para producir la correspondiente reacción de metalación y obtener los complejos de metal 1:2; y someter a reacción de diazotación y copulación con un agente copulante de fórmula (III):

20



25

donde B es el definido anteriormente, que si contiene un gru

103

1 po ácido, puede estar en forma libre o de sal, con la con  
dición de que dichas etapas pueden efectuarse en cualquier  
orden deseado.

2. Se reivindica por último como objeto sobre el  
5 que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:  
PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE COMPLEJOS DE METAL 1:2.

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la  
presente Memoria descriptiva que consta de treinta y cuatro  
páginas mecanografiadas.

10

Madrid, 30 de Mayo de 1.977

BERNARDO UNGRIA

P.P.



15

20

25

