



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA TUTELA DELLA PROPRIETÀ INDUSTRIALE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

UIBM

DOMANDA NUMERO	101993900308453
Data Deposito	23/06/1993
Data Pubblicazione	23/12/1994

Priorità	P4220551.4
Nazione Priorità	DE
Data Deposito Priorità	

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	09	B		

Titolo

COMPLESSI METALLIFERI 1: 2 ASIMMETRICI DI COMPOSTI AZOICI.
--

CASO: 150-5635

DESCRIZIONE dell'invenzione industriale dal titolo:

"Complessi metalliferi 1:2 asimmetrici di composti azoici".

Inventore: Klaus KOERTE

SANDOZ A.G., di nazionalità svizzera

con sede in CH-4002 BASILEA (Svizzera)

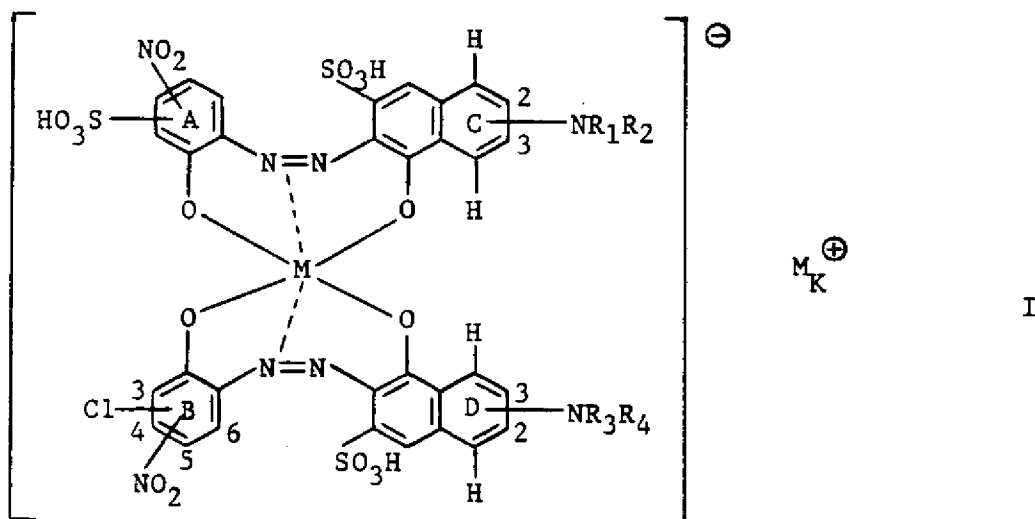
RM93 A 000408

Depositata il

al No.

L'invenzione riguarda composti metalliferi 1:2 asimmetrici del cromo o del cobalto contenenti gruppi solfo, loro preparazione e loro impiego come coloranti anionici.

L'invenzione riguarda più in particolare i complessi metalliferi 1:2 di formula



sotto forma di acidi liberi o di sali,

in cui

M significa il cromo o il cobalto e

M_K^+ significa l'idrogeno o un catione non cromoforo,

R_1 e R_3 significano ciascuno indipendentemente l'idrogeno o un gruppo alchile in C_1-C_4 eventualmente monosostituito con un gruppo idrossi, ammino, solfo o carbossi,

R_2 e R_4 significano ciascuno indipendentemente l'idrogeno, un gruppo alchile in C_1-C_4 eventualmente monosostituito con un gruppo idrossi, ammino, solfo o carbossi, o un gruppo $-COR_5$, $-COOR_6$ o $-CONHR_7$.

R_5 significa un gruppo alchile in C_1-C_6 eventualmente monosostituito con un alogeno o con un gruppo idrossi, alcossi in C_1-C_4 , solfo o carbossi; un gruppo fenile eventualmente sostituito con uno o due gruppi scelti tra gli alogeni e i gruppi alchile in C_1-C_4 , alcossi in C_1-C_4 , solfo e carbossi; (fenil)-alchile in C_1-C_4 in cui il gruppo fenile è eventualmente sostituito con uno o due gruppi scelti tra gli alogeni e i gruppi alchile in C_1-C_4 , alcossi in C_1-C_4 , solfo e carbossi,

R_6 significa un gruppo alchile in C_1-C_4 eventualmente monosostituito con un alogeno o con un gruppo idrossi, alcossi in C_1-C_4 , solfo o carbossi; un gruppo fenile eventualmente sostituito con uno o due gruppi scelti tra gli alogeni ed i gruppi alchile in C_1-C_4 , alcossi in C_1-C_4 , solfo e carbossi; un gruppo (fenil)-alchile in C_1-C_4 in cui il gruppo fenile è eventualmente sostituito con uno o due gruppi scelti tra gli alogeni ed i gruppi alchile in C_1-C_4 , alcossi in C_1-C_4 , solfo e carbossi; o un gruppo cicloesile, e

R_7 significa l'idrogeno, un gruppo alchile in C_1-C_4 eventualmente monosostituito con un gruppo idrossi, ammino, solfo o carbossi; un gruppo fenile eventualmente sostituito con uno o due gruppi scelti tra gli alogeni ed i gruppi alchile in C_1-C_4 , alcossi in C_1-C_4 , solfo e carbossi, o un gruppo cicloesile,

e miscele di complessi di formula I e di loro sali.

Nella descrizione, qualsiasi gruppo o resto alchile è lineare o ramificato, salvo indicazione contraria.

Qualsiasi alogeno è preferibilmente il fluoro, il cloro o il bromo, più preferibilmente il cloro o

il bromo, e specialmente il cloro.

In qualsiasi gruppo alchile sostituito con idrossi o ammino definito come R_1 a R_4 e R_7 , il sostituito è preferibilmente legato ad un atomo di carbonio non legato direttamente all'atomo d'azoto.

M significa preferibilmente il cromo.

Qualsiasi gruppo alchile sostituito rappresentato da R_1 a R_4 e R_7 è preferibilmente monosostituito con idrossi, ammino o solfo e, più preferibilmente, con idrossi o ammino.

Qualsiasi gruppo alchile sostituito rappresentato da R_5 o R_6 è preferibilmente monosostituito con cloro, idrossi, metossi, solfo o carbossi.

Un qualsiasi gruppo fenile sostituito o (fenil)-alchile in C_1 - C_4 sostituito nel ciclo fenile porta preferibilmente nel ciclo fenile uno o due gruppi scelti tra il cloro ed i gruppi metile, metossi, solfo e carbossi.

Preferibilmente, uno dei gruppi nitro e solfo nel ciclo A è in posizione orto e l'altro in posizione para rispetto all' -O-, cioè i gruppi nitro e solfo sono preferibilmente in posizione meta l'uno rispetto all'altro.

Nel ciclo B, le posizioni di cloro e nitro sono preferibilmente come segue: 3-cloro/5-nitro, 5-cloro/3-nitro e 5-cloro/4-nitro, specialmente 3-cloro/5-nitro.

R_5 significa preferibilmente R_{5a} , cioè un gruppo alchile in C_1 - C_3 , fenile o benzile, più preferibilmente R_{5b} , cioè un gruppo alchile in C_1 - C_3 .

R_6 significa preferibilmente R_{6a} , cioè un gruppo metile, etile, fenile o benzile, più preferibilmente R_{6b} , cioè un gruppo metile o etile.

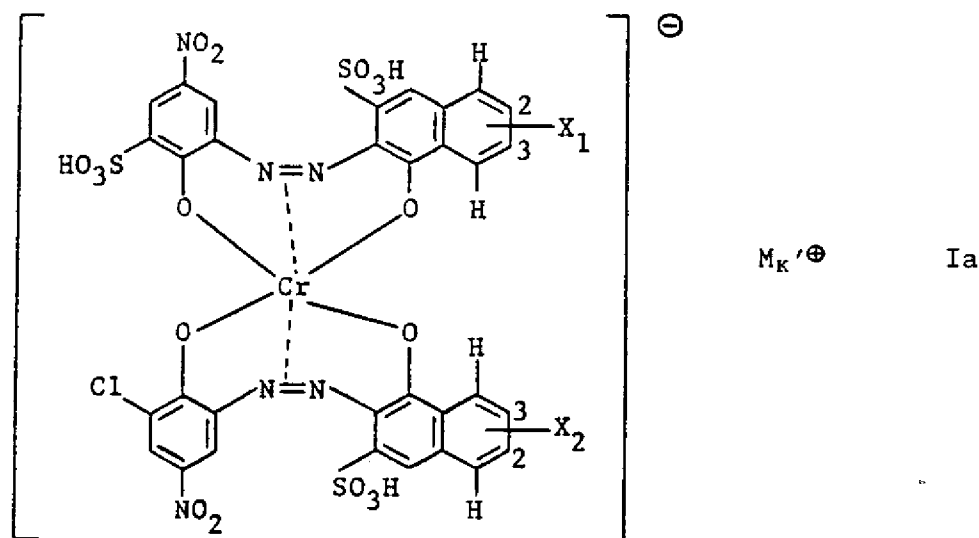
R_7 significa preferibilmente R_{7a} , cioè l'idrogeno o un gruppo metile, etile, fenile o cicloesile. R_7 significa particolarmente l'idrogeno.

R_1 e R_3 significano preferibilmente R_{1a} e R_{3a} , cioè ciascuno di R_{1a} e R_{3a} significa indipendentemente l'idrogeno o un gruppo metile, 2-idrossietile o 2-amminoetile.

R_2 e R_4 significano preferibilmente R_{2a} e R_{4a} , cioè ciascuno di R_{2a} e R_{4a} significa indipendentemente l'idrogeno o un gruppo metile, $-\text{COR}_{5a}$, $-\text{COOR}_{6b}$ o $-\text{CONHR}_{7a}$, più preferibilmente R_2 e R_4 significano R_{2b} e R_{4b} , cioè ciascuno significa indipendentemente l'idrogeno o un gruppo $-\text{COR}_{5b}$ o $-\text{CONH}_2$.

Ciascuno di R_1 a R_4 significa specialmente l'idrogeno, e ogni gruppo ammino è preferibilmente legato nella posizione 3 in ogni ciclo C e D, o il gruppo ammino del ciclo C è nella posizione 2 e il gruppo ammino del ciclo D è nella posizione 3 e viceversa.

I composti preferiti sono i complessi cromiferi 1:2 asimmetrici che corrispondono alla formula Ia



sotto forma di acidi liberi o di sali,

in cui uno di X_1 e X_2 significa $-\text{NH}_2$ e l'altro significa $-\text{NH}_2$, $-\text{NHCH}_3$, $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$,

$-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, $-\text{NHCOR}_{5a}$, $-\text{NHCOOR}_{6b}$ o $-\text{NHCONHR}_{7a}$ in cui R_{5a} , R_{6b} e R_{7a}

sono come definiti sopra, e

$M_K'^+$ significa un catione non cromoforo,

e le miscele di complessi di formula Ia e di loro sali.

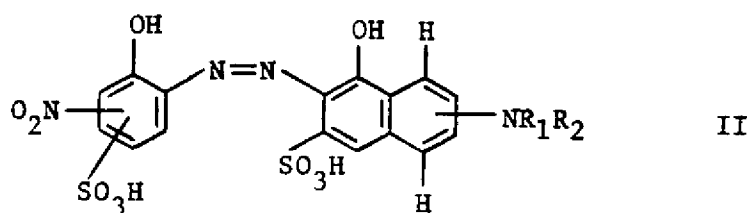
Più preferibilmente, uno di X_1 e X_2 significa $-\text{NH}_2$ e l'altro significa $-\text{NH}_2$, $-\text{NHCOR}_{5b}$ o $-\text{NHCONH}_2$, in cui R_{5b} è come definito sopra. È specialmente preferito che X_1 e X_2 significano

ambedue $-NH_2$.

Le posizioni di X_1 e X_2 sono preferibilmente come segue:

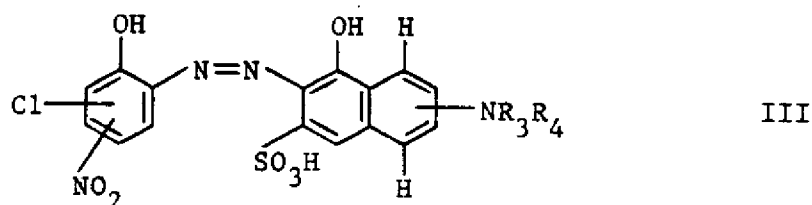
X_1 e X_2 sono ambedue in posizione 3, o uno di X_1 e X_2 è in posizione 2 e l'altro in posizione 3.

L'invenzione riguarda inoltre un procedimento per la preparazione dei complessi metalliferi 1:2 asimmetrici di formula I comprendente la reazione d'un complesso cromifero 1:1 o cobaltifero 1:1 d'un composto monoazoico di formula II



in cui R_1 e R_2 sono come definiti sopra, o un suo sale,

con un composto monoazoico esente da metallo di formula III



in cui R_3 e R_4 sono come definiti sopra, o un suo sale.

I complessi cromiferi 1:2 asimmetrici di formula I possono ugualmente venire preparati in una sola reazione facendo reagire un composto esente da metallo di formula II e un composto esente da metallo di formula III che sono come definiti sopra, o un loro sale, con la quantità appropriata d'un sale di cromo(III). Si impiega almeno una mole del sale di cromo(III) per una mole del composto esente da metallo di formule II e una mole del composto esente da metallo di formula III. Questa reazione ad uno stadio viene effettuata mantenendo certe condizioni di reazione in modo tale che prima si forma un complesso cromifero 1:1 a cui, senza qualsiasi isolamento, si fissa per addizione l'altro composto azoico esente da metallo ancora presente.

I composti donatori di metallo appropriati sono i sali di cromo(III) o di cobalto(III) impiegati usualmente. La metallizzazione (per preparare complessi metalliferi 1:1 o 1:2) viene effettuata secondo metodi noti.

Per esempio, la conversione del composto azoico esente da metallo in un complesso cromifero 1:1 viene vantaggiosamente effettuata ad un pH acido (a pH di circa 1,5 a 3) e ad una temperatura compresa tra 80° e 140°C o alla temperatura di ebollizione della miscela di reazione, alla pressione atmosferica o sotto pressione. La reazione d'addizione del composto azoico esente da metallo al complesso cromifero 1:1 viene preferibilmente effettuata in mezzo debolmente acido, neutro o debolmente alcalino (preferibilmente ad un pH di 6-8) e al punto di ebollizione della miscela di reazione.

Il mezzo di reazione da impiegare è preferibilmente l'acqua; si può aggiungere eventualmente un solvente organico miscibile con acqua come la formammide, la glicerina o l'etilenglicole.

L'isolamento dei complessi metalliferi 1:2 di formula I viene effettuato nel modo usuale, preferibilmente per salatura e filtrazione. Le soluzioni del complesso metallifero in solventi organici vengono diluite con acqua. Dalla soluzione acquosa, si fa precipitare il complesso metallifero per raffreddamento, possibilmente con aggiunta di sali. In seguito, si separa il prodotto per filtrazione seguita da essiccazione e macinazione in una polvere, se desiderato.

A seconda delle condizioni di reazione ed isolamento, i complessi metalliferi 1:2 secondo l'invenzione vengono ottenuti sotto forma di acidi liberi o preferibilmente sotto forma di sali formati dal catione neutralizzante l'anione complesso cromoforo ed ugualmente il catione neutralizzante i gruppi solfo e qualsiasi altro gruppo anionico presente. Il catione neutralizzante l'anione complesso non è decisivo e può essere un qualsiasi dei cationi non cromoforo usuali nel campo dei coloranti anionici a complesso metallifero. Esempi di cationi appropriati sono i cationi di metalli alcalini e lo ione ammonio eventualmente sostituito come gli ioni litio, sodio, potassio, ammonio, mono-, di-, tri- e tetra-metilammonio, trietilammonio, mono-, di- e tri-etanolammonio e mono-,

di- e tri-isopropanolammonio. I cationi preferiti sono i cationi di metalli alcalini e d'ammonio, il potassio o il sodio essendo specialmente preferiti.

Parimente, i gruppi solfo e qualsiasi altro gruppo anionico sono preferibilmente presenti sotto forma di sali. I cationi appropriati sono quelli menzionati come cationi neutralizzanti l'anione del complesso. In generale, tutti i cationi presenti in un complesso metallifero 1:2 di formula I possono essere identici o differenti; preferibilmente sono identici, il potassio o il sodio essendo il catione specialmente preferito.

I composti monoazoici di formule II e III impiegati come prodotti di partenza sono noti o possono venire preparati secondo metodi noti, da prodotti di partenza disponibili.

I complessi metalliferi 1:2 asimmetrici di formula I sono facilmente solubili nell'acqua e sono appropriati come coloranti per la tintura o la stampa di varie materie come le poliammidi naturali e sintetiche, per esempio la lana, la seta o il nailon, i poliuretani ed ugualmente le pelli. Essi sono particolarmente appropriati per la tintura o la stampa degli strati d'ossido prodotti artificialmente sulla superficie dell'alluminio metallico o di leghe d'alluminio, cioè degli strati prodotti secondo procedimenti chimici o preferibilmente per anodizzazione, preferibilmente in soluzioni acquose. I complessi di formula I possono ugualmente venire impiegati sotto forma di preparazioni tintoriali concentrate liquide, stabili allo stoccaggio, che possono venire preparate sciogliendo il complesso preferibilmente nell'acqua, eventualmente con aggiunta di solventi organici miscibili con acqua ed eventualmente in presenza di ausiliari usuali, per esempi agenti solubilizzanti.

Gli strati d'ossido sull'alluminio tinti con i complessi di formula I presentano un'elevata resistenza al calore e buone solidità alla luce e non mostrano nessuno stingimento.

Inoltre, i complessi di formula I danno bagni di tintura altamente stabili e possiedono un elevato tasso di assorbimento. Durante il procedimento di tintura, essi non sono sensibili o soltanto debolmente sensibili agli ioni alluminio.

Per strati d'ossido prodotti per anodizzazione s'intendono strati porosi d'ossido d'alluminio aderenti strettamente al metallo di base, come quelli prodotti per trattamento elettrochimico della superficie d'alluminio in acqua contenente elettroliti ed un acido appropriato, impiegando corrente diretta con il pezzo d'alluminio come anodo.

Nel campo del trattamento delle superfici dell'alluminio, gli strati d'ossido prodotti per anodizzazione e tinti sono molto importanti grazie alla loro resistenza eccezionale all'abrasione ed alla corrosione. Per produrre strati d'ossido colorati, procedimenti usuali possono venire impiegati. La tintura viene vantaggiosamente effettuata secondo il procedimento di tintura per adsorbimento, un metodo secondo cui l'alluminio anodizzato viene immerso in una soluzione acquosa di colorante. Il trattamento può venire effettuato a temperature normali, cioè comprese tra la temperatura ambiente e il punto di ebollizione del bagno. Le temperature comprese tra 55° e 65°C sono particolarmente favorevoli. Il pH è scelto in modo tale che lo strato d'ossido non viene attaccato o viene soltanto debolmente attaccato, cioè la tintura viene effettuata a pH compreso tra 3 e 8, preferibilmente tra 4,5 e 6. Il regolamento e mantenimento del pH può venire raggiunto per aggiunta di acidi e basi usuali come l'acido solforico, l'acido acetico e una soluzione d'idrossido di sodio. Se necessario, altri additivi generalmente impiegati per migliorare il procedimento di colorazione come additivi ugualizzanti, sistemi tampone e solventi organici miscibili con acqua possono venire impiegati.

La concentrazione di colorante ed il tempo di trattamento possono variare entro una vasta zona a seconda, fra altri fattori, dell'intensità della tonalità richiesta, dello spessore e della struttura dello strato d'ossido, nonché delle altre condizioni di tintura. La concentrazione preferita è compresa tra 0,01 e 10 grammi per litro. La durata di trattamento preferita è compresa tra 1 e 30 minuti, un tempo di trattamento di 15 a 20 minuti essendo particolarmente appropriato.

Per alluminio s'intende non soltanto l'alluminio puro, ma ugualmente le leghe d'alluminio che si comportano come il metallo puro rispetto all'anodizzazione, come le leghe del tipo Al/Mg,

Al/Si, Al/Mg/Si, Al/Zn/Mg, Al/Cu/Mg e Al/Zn/Mg/Cu. Come elettroliti per il procedimento d'anodizzazione, si possono impiegare, fra l'altro, gli acidi cromico, ossalico e solforico, nonché le miscele d'acido ossalico e d'acido solforico. Il procedimento corrente diretta/acido solforico è il metodo d'anodizzazione specialmente preferito. Il procedimento può ugualmente venire effettuato in modo tale che la tintura avviene allo stesso tempo che la produzione anodica dello strato d'ossido.

I complessi metalliferi 1:2 di formula I sono ugualmente appropriati per la colorazione degli strati d'ossido prodotti chimicamente su alluminio, ugualmente designati strati di conversione, prodotti per esempio per azione di bagni acidi o alcalini contenenti i sali dell'acido cromico.

Dopo la tintura, lo strato d'ossido colorato viene trattato nel modo usuale. Un metodo di posttrattamento particolarmente vantaggioso è la sigillatura dello strato d'ossido per trattamento con acqua bollente o vapore, eventualmente in presenza d'un agente che favorisce la sigillatura e nello stesso tempo inibisce il stingimento del colorante, come l'acetato di nichel o di cobalto.

Gli esempi che seguono illustrano la presente invenzione senza limitarne la portata in alcun modo. In questi esempi, tutte le parti e le percentuali s'intendono in peso e le temperature sono indicate in gradi Celsius, salvo indicazione contraria.

Esempio 1

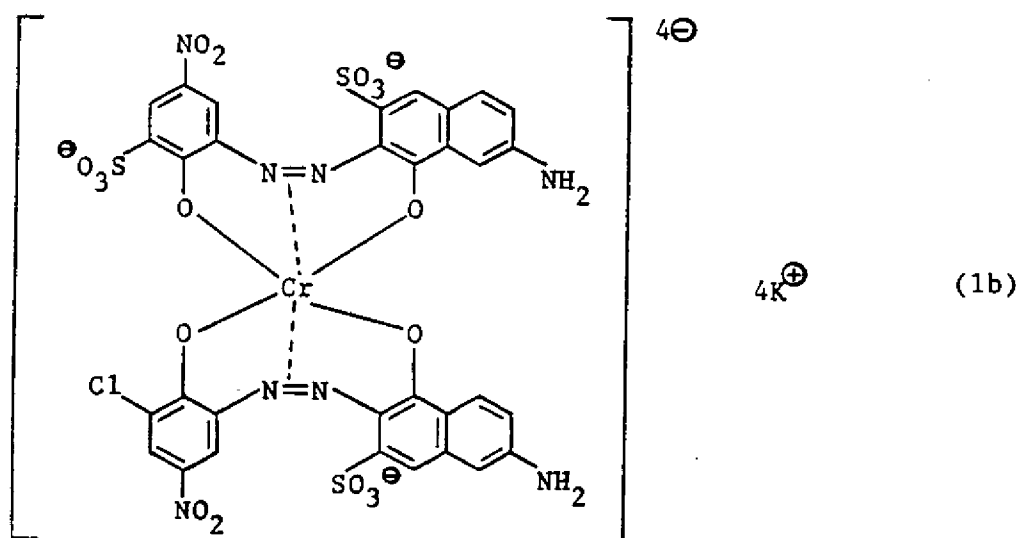
a) Preparazione del complesso cromifero 1:1 (1a)

Si mettono in sospensione in 300 parti di acqua, 24,2 parti (0,05 moli, calcolate sul prodotto al 100%) del composto azoico ottenuto per copulazione alcalina del diazoico dell'acido 2-ammino-1-idrossi-4-nitrobenzen-6-solfonico con l'acido 2-ammino-8-idrossinaftalen-6-solfonico secondo un metodo usuale. Si regola il pH a 2,2 per aggiunta d'una soluzione d'acido cloridrico e in seguito si aggiungono 2 parti di acido salicilico e 0,05 moli di cromo sotto forma di solfato di cromo(III). Si riscalda la miscela di reazione all'ebollizione e la si fa bollire per 24 ore mantenendo il pH a 2,2. Dopo questo tempo, la reazione è terminata, nessun prodotto di partenza sotto forma del composto azoico esente da metallo essendo rivelabile. Si effettua l'isolamento del complesso cromifero 1a per

filtrazione, lavaggio con acqua e susseguente essiccazione.

b) Preparazione del complesso cromifero 1:2 asimmetrico (1b)

Si mettono in sospensione in 600 parti di acqua, 26,7 parti (0,05 moli, calcolate sul prodotto al 100%) del complesso cromifero 1:1 (1a). A questa sospensione, si aggiungono 21,9 parti (0,05 moli, calcolate sul prodotto al 100%) del composto azoico preparato secondo metodi usuali facendo reagire il diazoico del 2-ammino-6-cloro-4-nitrofenolo con l'acido 2-ammino-5-idrossinaftalen-7-solfonico. Si regola il pH della miscela di reazione a 6-7 per aggiunta d'una soluzione d'idrossido di sodio, e si riscalda la soluzione a 100°. Dopo 3 ore all'ebollizione, non sono più rivelabili prodotti di partenza. Si fa precipitare per salatura con cloruro di potassio il complesso cromifero 1:2 (1b) risultante e poi lo si filtra e lo si essicca. Esso corrisponde alla formula



e tinge l'alluminio anodizzato in tonalità nere. Queste tinture presentano buona resistenza al calore e buona solidità alla luce e sono ugualmente solide allo stingimento.

Esempio 2.

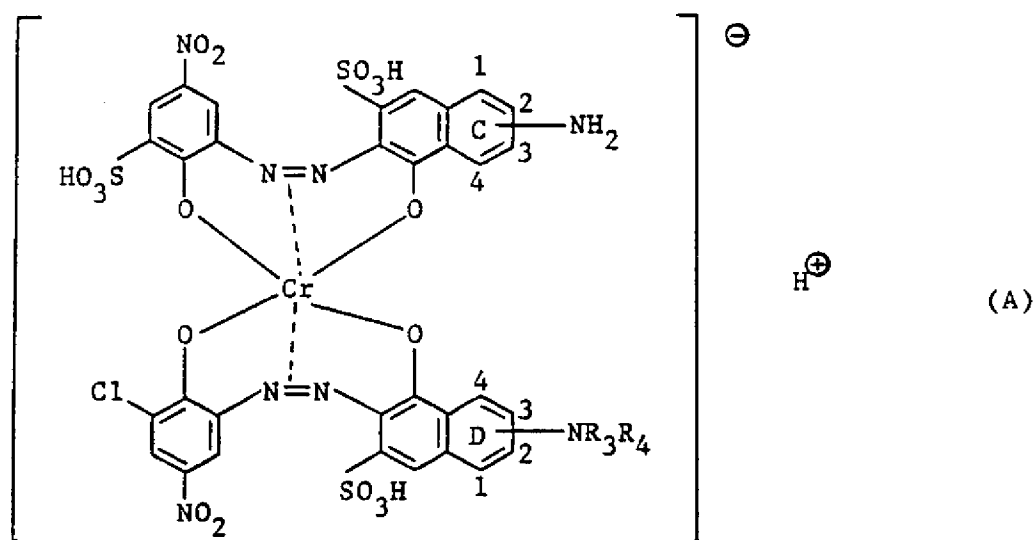
Il complesso cromifero 1:2 asimmetrico (1b) dell'esempio 1 può ugualmente venire preparato in una reazione ad uno stadio come segue:

Si mettono in sospensione in 200 parti di acqua, 12,1 parti (0,05 moli, calcolate sul prodotto

al 100%) del composto esente da metallo ottenuto dalla reazione del diazoico dell'acido 2-ammino-1-idrossi-4-nitrobenzen-6-solfonico con l'acido 2-ammino-8-idrossinaftalen-6-solfonico secondo un metodo noto, e 11 parti (0,025 moli, calcolate sul prodotto al 100%) del composto esente da metallo ottenuto dalla reazione del diazoico dell'acido 2-ammino-6-cloro-4-nitrofenolo con l'acido 2-ammino-5-idrossinaftalen-7-solfonico secondo un metodo noto. Si regola il pH della miscela a 2,2 per aggiunta d'acido cloridrico. Si aggiungono in seguito 6,2 parti (0,025 moli) di acetato di cromo(III) e si agita la sospensione per 24 ore a temperatura di ebollizione. Dopo avere regolato il pH a 6,5 per aggiunta d'una soluzione d'idrossido di sodio, si riscalda la miscela all'ebollizione per ancora 3 ore. Dopo questo tempo, non è più rivelabile qualsiasi prodotto di partenza. Si fa precipitare per aggiunta di cloruro di potassio il complesso di cromo risultante, lo si filtra e lo si essicca. Le proprietà tintoriali del complesso così ottenuto sono le medesime di quelle del complesso preparato secondo il metodo descritto nell'esempio 1.

Esempi 3 a 21

Procedendo in modo analogo a quello descritto nell'esempio 1 o 2 ed impiegando i prodotti di partenza appropriati, si possono preparare altri complessi cromiferi 1:2 asimmetrici che sono riportati nella tabella che segue. Essi corrispondono alla formula (A)



(sotto forma di acido libero) in cui i simboli sono come definito nella tabella.

I complessi degli esempi 3 a 21 tingono l'alluminio anodizzato in tonalità nere. Le tinture ottenute presentano buone proprietà per ciò che riguarda lo stingimento, la solidità alla luce e la resistenza al calore.

Tabella / Complessi di formula (A)

Es.no.	posizione di -NH_2	$\text{-NR}_3\text{R}_4$	posizione di $\text{-NR}_3\text{R}_4$
	nel ciclo C		nel ciclo D
3	3	-NH_2	3
4	3	-NHCOCH_3	3
5	3	$\text{-NHCOCH}_2\text{CH}_3$	3
6	3	$\text{-NHCO(CH}_2)_2\text{CH}_3$	3
7	3	$\text{-NHCOCH(CH}_3)_2$	3
8	3	$\text{-NHCO(CH}_2)_4\text{CH}_3$	3
9	3	$\text{-NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	3
10	3	$\text{-NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	3
11	3	$\text{-N(CH}_3)_2$	3
12	3	-NHCOCH_3	2
13	3	$\text{-NHCOCH(CH}_3)_2$	2
14	3	$\text{-NHCO(CH}_2)_4\text{CH}_3$	2
15	2	-NH_2	3
16	2	-NHCOCH_3	3
17	2	-NH_2	2
18	2	$\text{-N(CH}_3)_2$	3
19	2	$\text{-NHCOCH}_2\text{CH}_3$	3
20	3	-NHCONH_2	2
21	3	$\text{-NHCOOCH}_2\text{CH}_3$	2

Conformemente alle condizioni di reazione ed d'isolamento descritte negli esempi 1 e 2, i complessi cromiferi 1:2 degli esempi 3 a 21, come il complesso dell'esempio 1 o 2, vengono ottenuti sotto forma del sale di potassio. Essi possono venire trasformati secondo metodi noti in altri sali o persino in sali misti contenenti uno o più dei cationi indicati nella descrizione summenzionata.

Esempio 22

Si agitano in 65 parti di acqua a 60°, 35 parti del complesso essiccato dell'esempio 1. Si ottengono 100 parti d'una preparazione tintoriale liquida omogenea, stabile. Tali preparazioni non presentano qualsiasi precipitazione del complesso dopo uno stoccaggio prolungato a temperature al disotto dei 0° e danno soluzioni limpide entro un tempo molto breve quando vengono aggiunte all'acqua.

Esempio di applicazione A

Si anodizza per 30 minuti ad una temperatura compresa tra 18° e 20° un pezzo d'alluminio puro sgrassato e deossidato, con un potenziale di 15 a 16 volt e con una densità di corrente diretta di 1,5 A/dmq in una soluzione acquosa contenente da 18 a 22 parti di acido solforico e da 1,2 a 7,5 parti di solfato d'alluminio per 100 parti. Si ottiene uno strato d'ossido d'uno spessore di approssimativamente 12 μ .

Dopo sciacquatura con acqua, si immerge il pezzo d'alluminio per 15 minuti a 60° in una soluzione contenente 5 parti del complesso cromifero preparato secondo l'esempio 1 in 1000 parti di acqua deionizzata il cui pH è regolato a circa 5,5 con l'ausilio di acido acetico e acetato di sodio. Si sciacqua con acqua il pezzo d'alluminio tinto e poi lo si sigilla in acqua deionizzata per 30 minuti a 98°-100°. Si ottiene una colorazione nera pura avente buona resistenza al calore ed ugualmente buone solidità alla luce.

Effettuando la sigillatura in condizioni altrimenti identiche in una soluzione contenente 3 parti di acetato di nichel in 1000 parti di acqua, si ottiene una colorazione di qualità comparabile.

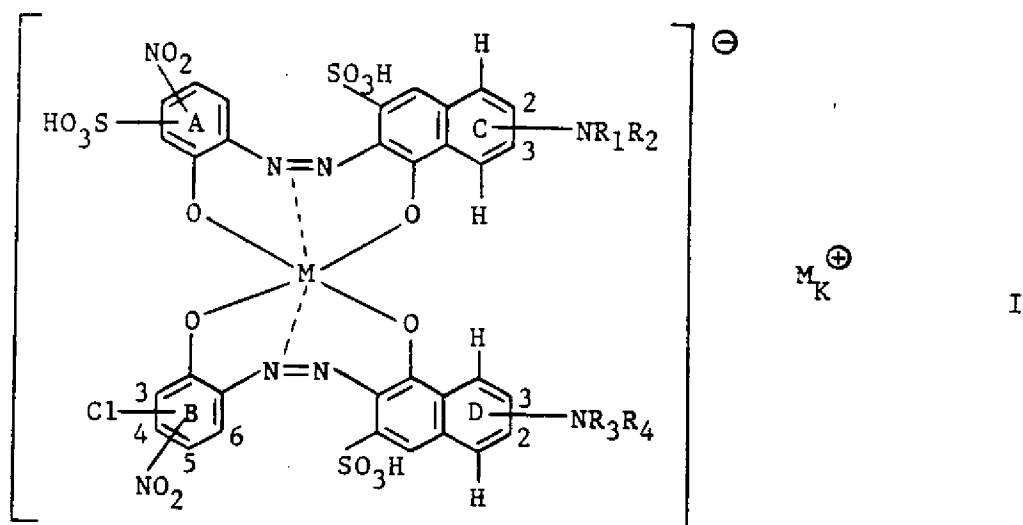
Esempio di applicazione B

Si sciolgono 10 parti del complesso preparato secondo l'esempio 1 in 500 parti di acqua e le si agitano in una soluzione altamente viscosa costituita da 400 parti di acqua e da 100 parti di metilcellosolve avente un grado medio di polimerizzazione e un grado di sostituzione di 1,5. L'inchiostro da stampa così ottenuto viene applicato secondo un procedimento di stampa a quadri ad un foglio d'alluminio ossidato secco ottenuto per anodizzazione d'un lega d'alluminio del tipo Al/Mg/Si (0,5) per 30 minuti in una soluzione di 100 parti di anidride cromica in 1000 parti di acqua a 53° ed una densità di corrente di 1,2 A/dmq. Si immerge nell'acqua bollente per 10 minuti il foglio di lega d'alluminio stampato e poi lo si sciacqua a fondo con acqua fredda. Si ottiene un disegno nero su un fondo grigiastro.

Parimente, si possono impiegare i complessi degli esempi 3 a 21 secondo l'esempio di applicazione A o B. Per il procedimento dell'esempio di applicazione A, è ugualmente possibile impiegare una preparazione tintoriale liquida dei complessi degli esempi 1 a 21 (secondo l'esempio 22).

Rivendicazioni

1) Un complesso metallifero 1:2 asimmetrico di formula I



sotto forma di acido libero o di sale,

in cui

M significa il cromo o il cobalto e

M_K^+ significa l'idrogeno o un catione non cromoforo,

R_1 e R_3 significano ciascuno indipendentemente l'idrogeno o un gruppo alchile in C_1-C_4

eventualmente monosostituito con un gruppo idrossi, ammino, solfo o carbossi,

R_2 e R_4 significano ciascuno indipendentemente l'idrogeno, un gruppo alchile in C_1-C_4

eventualmente monosostituito con un gruppo idrossi, ammino, solfo o carbossi,

o un gruppo $-COR_5$, $-COOR_6$ o $-CONHR_7$,

R_5 significa un gruppo alchile in C_1-C_6 eventualmente monosostituito con un alogeno o con un gruppo idrossi, alcossi in C_1-C_4 , solfo o carbossi; un gruppo fenile eventualmente sostituito con uno o due gruppi scelti tra gli alogeni e i gruppi alchile in C_1-C_4 , alcossi in C_1-C_4 , solfo e carbossi; o un gruppo (fenil)-alchile in C_1-C_4 in cui il gruppo fenile è eventualmente sostituito con uno o due gruppi scelti tra gli alogeni e i gruppi alchile in C_1-C_4 , alcossi in C_1-C_4 , solfo e carbossi,

- R_6 significa un gruppo in alchile in C_1-C_4 eventualmente monosostituito con un alogeno o con un gruppo idrossi, alcossi in C_1-C_4 , solfo o carbossi; un gruppo fenile eventualmente sostituito con uno o due gruppi scelti tra gli alogeni ed i gruppi alchile in C_1-C_4 , alcossi in C_1-C_4 , solfo e carbossi; un gruppo (fenil)-alchile in C_1-C_4 in cui il gruppo fenile è eventualmente sostituito con uno o due gruppi scelti tra gli alogeni ed i gruppi alchile in C_1-C_4 , alcossi in C_1-C_4 , solfo e carbossi; o un gruppo cicloesile, e
- R_7 significa l'idrogeno, un gruppo alchile in C_1-C_4 eventualmente monosostituito con un gruppo idrossi, ammino, solfo o carbossi; un gruppo fenile eventualmente sostituito con uno o due gruppi scelti tra gli alogeni ed i gruppi alchile in C_1-C_4 , alcossi in C_1-C_4 , solfo e carbossi, o un gruppo cicloesile,

e le miscele di complessi di formula I e di loro sali.

2) Un complesso secondo la rivendicazione 1, in cui M significa il cromo.

3) Un complesso secondo la rivendicazione 1 o 2, in cui R_1 e R_3 significano ciascuno indipendentemente l'idrogeno o un gruppo metile, 2-idrossietile o 2-amminoetile e R_2 e R_4 significano indipendentemente l'idrogeno o un gruppo metile, $-COR_{5a}$, $-COOR_{6b}$ o $-CONHR_{7a}$ dove

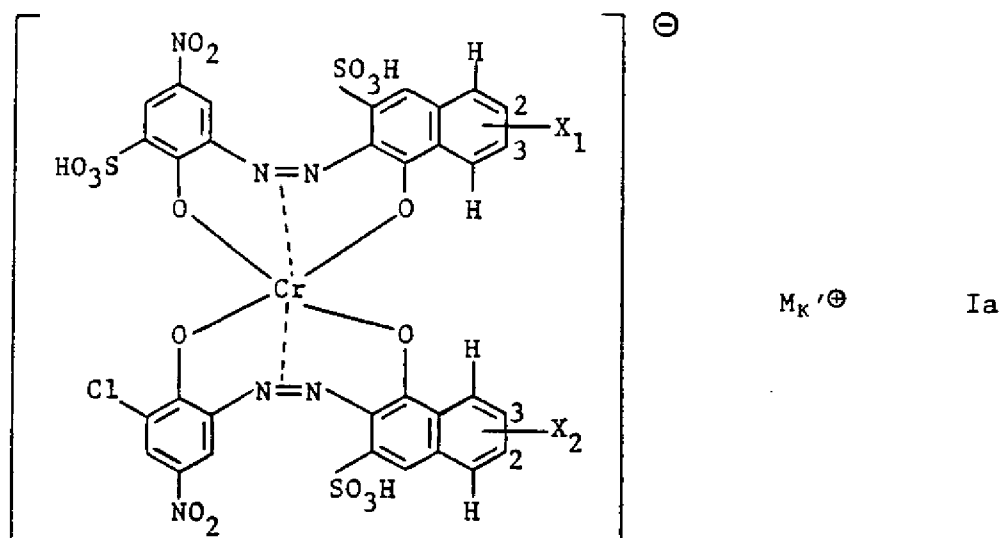
R_{5a} significa un gruppo alchile in C_1-C_5 , fenile o benzile,

R_{6b} significa un gruppo metile o etile, e

R_{7a} significa l'idrogeno o un gruppo metile, etile, fenile o cicloesile.

4) Un complesso secondo la rivendicazione 3, in cui R_1 a R_4 significano ciascuno l'idrogeno e ogni gruppo ammino si trova nella posizione 3 di ogni ciclo C e D, o il gruppo ammino del ciclo C è fissato nella posizione 2 e quello del ciclo D nella posizione 3 e viceversa.

5) Un complesso cromifero 1:2 asimmetrico, caratterizzato dal fatto che corrisponde alla formula Ia



sotto forma di acido libero o di sale,

in cui uno di X_1 e X_2 significa $-NH_2$ e l'altro significa $-NH_2$, $-NHCH_3$, $-N(CH_3)_2$,

$-NHCH_2CH_2OH$, $-NHCH_2CH_2NH_2$, $-NHCOR_{5a}$, $-NHCOOR_{6b}$ o $-NHCONHR_{7a}$ in cui

R_{5a} significa un gruppo alchile in C_1 - C_5 , fenile o benzile,

R_{6b} significa un gruppo metile o etile, e

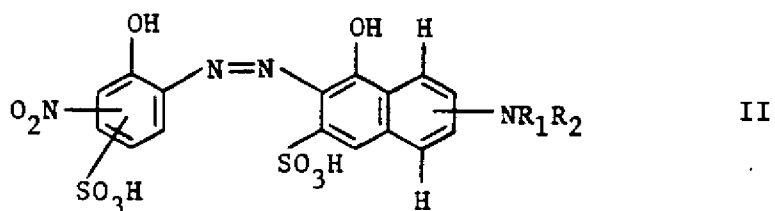
R_{7a} significa l'idrogeno o un gruppo metile, etile, fenile o cicloesile, e

$M_K'^+$ significa un catione non cromoforo,

e le miscele di complessi di formula Ia e di loro sali.

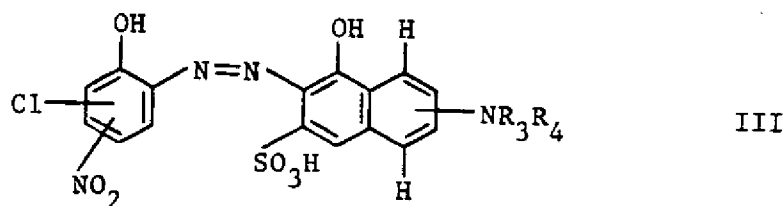
6) Un complesso secondo la rivendicazione 5, in cui X_1 e X_2 significano ambedue un gruppo $-NH_2$ e sono ambedue in posizione 3, o uno di X_1 e X_2 è in posizione 2 e l'altro in posizione 3.

7) Un procedimento per la preparazione d'un complesso metallifero 1:2 asimmetrico di formula I, specificato nella rivendicazione 1, comprendente la reazione d'un complesso cromifero 1:1 o cobaltifero 1:1 d'un composto monoazoico di formula II



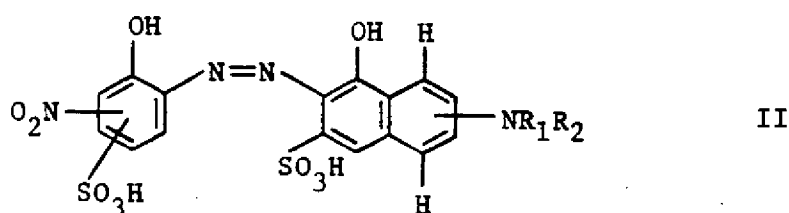
in cui R_1 e R_2 sono come definiti nella rivendicazione 1, o un suo sale,

con un composto monoazoico esente da metallo di formula III

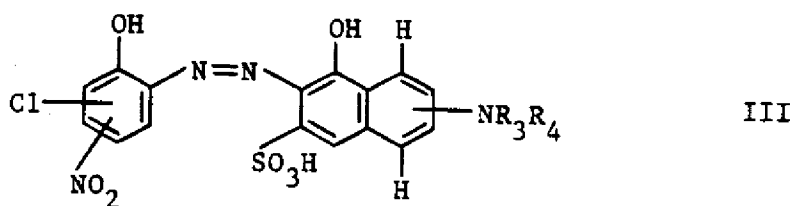


in cui R_3 e R_4 sono come definiti nella rivendicazione 1, o un suo sale.

8) Un procedimento per la preparazione d'un complesso cromifero 1 : 2 asimmetrico di formula I, specificato nella rivendicazione 1, comprendente la reazione di 1 mole d'un composto esente da metallo di formula II



o d'un suo sale, e di 1 mole d'un composto esente da metallo di formula III



o d'un suo sale,

in cui R_1 , R_2 , R_3 e R_4 sono come definiti nella rivendicazione 1,

con almeno 1 mole d'un sale di cromo(III).

9) L'impiego dei complessi specificati in una qualsiasi delle rivendicazioni 1 a 6, come coloranti anionici.

10) L'impiego dei complessi specificati in una qualsiasi delle rivendicazioni 1 a 6, come co-

loranti per la tintura o la stampa delle poliammidi naturali o sintetiche, dei poliuretani o delle pelli.

11) L'impiego dei complessi specificati in una qualsiasi delle rivendicazioni 1 a 6, come coloranti per la tintura o la stampa degli strati di ossido prodotti artificialmente sulla superficie dell'alluminio metallico o di leghe d'alluminio.

12) L'impiego dei complessi specificati in una qualsiasi delle rivendicazioni 1 a 6, come coloranti per la tintura dell'alluminio anodizzato.

13) Le poliammidi naturali o sintetiche, i poliuretani e le pelli, caratterizzati dal fatto che sono stati tinti o stampati con un complesso specificato in una qualsiasi delle rivendicazioni 1 a 6.

14) Gli stati di ossido prodotti artificialmente sulla superficie dell'alluminio metallico o di leghe d'alluminio, caratterizzati dal fatto che sono stati tinti o stampati con un complesso specificato in una qualsiasi delle rivendicazioni 1 a 6.

15) L'alluminio anodizzato, caratterizzato dal fatto che è stato tinto o stampato con un complesso specificato in una qualsiasi delle rivendicazioni 1 a 6.

SANDOZ A.G.

Elling Nair

