



207491

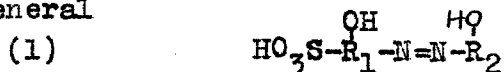
P A T E N T E  
D E  
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COLORACIONES ESTABLES SOBRE MATERIALES DE ALUMINIO, PREVIAMENTE TRATADOS POR EL PROCESO DE OXIDACION ANODICA", a favor de la firma suiza, CIBA, Société Anonyme, de Basilea (Suiza).

- . -

## MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de coloraciones estables sobre materiales de aluminio, previamente tratados por el proceso de oxidación anódica. El procedimiento se caracteriza porque aluminio anódicamente oxidado es teñido en un baño tintóreo con compuestos de cobalto o de cobre de colorantes monoazoicos, que contienen, a lo menos, dos grupos de ácido sulfónico y que corresponden a la fórmula general



en la cual significan:

5.  $\text{R}_1$  un radical de benzol, que está enlazado en posición-1 al grupo oxi, en posición-2 al grupo azo, y en posición-6 al grupo de ácido sulfónico, representando

10.  $\overset{\text{H}}{\underset{\text{R}_2}{\text{O}}}$  un radical, enlazado en posición vecina al grupo oxi

15. con el grupo azo, de un oxicompu  sto que contiene dos anillos 6, condensados uno con el otro, con 9 a 10 átomos de carbono, como eslabones de anillo y, a lo sumo, un átomo de

207491



nitrógeno en posición-alfa como heteroátomo.

Por aluminio han de entenderse, naturalmente, asimismo, sus aleaciones, que se comportan con respecto a la oxidación anódica de modo similar como el aluminio.

5. Los compuestos de cobalto y de cobre, a utilizar con el presente procedimiento, pueden obtenerse de modo que se trata mo noazocolorantes de la fórmula general (1), con medios que ceden cobalto o cobre.

10. Los colorantes monoazoicos de la fórmula general (1), re presentan, en parte, productos conocidos. Pueden prepararse se según métodos conocidos, a base de ácidos 2-amino-1-oxibenzol-6-sulfónicos diazotados y naftoles o, de preferencia, oxiquinolinas. Como ácidos 2-amino-1-oxibenzol-6-sulfónicos, se cita como particularmente ventajosos, los ácidos 2-amino-1-oxibenzol-6-sulfónicos, que contienen aún un sustituyente ulterior que, de preferencia, se encuentra en posición-4, como

15. Acido 4-metil-2-amino-1-oxibenzol-6-sulfónico, ácido 4-metoxi-2-amino-1-oxibenzol-6-sulfónico, ácido 4-bromo-2-amino-1-oxibenzol-6-sulfónico, ácido 4-cloro-2-amino-1-oxibenzol-6-sulfónico, ácido 4-nitro-2-amino-1-oxibenzol-6-sulfónico, ácido 4-acetil-2-amino-1-oxibenzol-6-sulfónico, ácido 4-amilo terc.-2-amino-1-oxibenzol-6-sulfónico y, particularmente, ácido 2-amino-1-oxibenzol-4,6-disulfónico. Como naftoles entran en conside ración 2-oxinaftalina y sus productos de sustitución nuclear, por ejemplo, los ácidos monosulfónicos de las mismas, así como 1-oxinaftalinas, que copulan en posición-2. Resultados particularmente buenos son obtenidos con oxiquinolinas que copulan en posición vecina al grupo oxi, como la N-metil-, N-n-butyl-, o N-fenil-4-oxiquinolon-(2) y, ante todo, la 2,4-dioxi-quinolina.

25. Si el ácido 2-amino-1-oxibenzol-6-sulfónico utilizado

30.

207491

29 E



como diazocomponente no contiene ningún grupo de ácido sulfónico ulterior, tiene que estar presente en el componente de copulación por lo menos, un grupo de ácido sulfónico.

5. La transposición de los colorantes en los compuestos de cobalto y de cobre, utilizables en el presente procedimiento, pueden tener lugar con colorantes como están presentes en la mezcla de copulación. Asimismo, puede efectuarse con el colorante filtrado o purificado por redisolución.

10. Como medios que ceden cobalto y cobre, son empleados, de preferencia, sales que contienen los metales reseñados como catión, como por ejemplo, acetato de cobalto, sulfato de cobalto, sulfato de cobre, acetato de cobre. En algunos casos resulta ventajoso el empleo de compuestos metálicos complejos, por ejemplo, en forma de complejos de metal-amina, como tetraminsulfatos de 15. cobre a base de amoníaco, piridina, o monoetanolamina, o bien en forma de compuestos que contienen uno de los metales indicados en enlace complejo en el anión, por ejemplo, compuestos de cobalto o 20. cobre complejos de las sales alcalinas de ácidos aminocarboxílicos alifáticos o ácidos oxicarboxílicos como del glicocol, del ácido láctico y, ante todo, del ácido tártrico, como tartrato de 25. cobre sódico.

El tratamiento con los medios que ceden cobalto y cobre puede efectuarse según métodos, de suyo conocidos, por ejemplo, por calentamiento a temperaturas entre 50 y 120°, en recipiente 25. abierto, por ejemplo, bajo enfriamiento de reflujo o, eventualmente, en recipiente cerrado bajo presión, a cuyo efecto las proporciones de pH, están dadas por la naturaleza del procedimiento de metalización escogido; por ejemplo, una caprificación ácida con sulfato de cobre, una cuprificación alcalina con tetram30. minsulfato de cobre. En caso deseado pueden adicionarse en el meta



lizado materias ulteriores, como por ejemplo, alcohol.

En cuanto a la determinación del procedimiento de metalización, puede bastar con los colorantes que aquí entran en consideración una duración de tratamiento más breve, a una temperatura de 70 - 90°, con sales, como acetatos o sulfatos.

5.

Según el presente procedimiento, se tiñe en un baño tintóreo, con soluciones acuosas que contienen los compuestos de cobalto y, ante todo, compuestos de cobre de los colorantes monoazoicos de la fórmula general (1). El baño tintóreo puede contener, simultáneamente, con el compuesto metálico empleado, aún sales, por ejemplo, sales tampón u otras adiciones que influyen en el valor pH y, por consiguiente, en la aptitud de desarrollar se del colorante. Por ejemplo, se puede llevar el baño tintóreo mediante acetato sódico y ácido acético a un valor pH de aproximadamente 5 hasta alrededor de 7.

10.

15.

Después del teñido se acaba el aluminio teñido como usualmente, por ejemplo, mediante la conocida operación de "sealing".

Con arreglo al presente procedimiento se obtiene sobre aluminio anódicamente oxidado, coloraciones muy valiosas, que por regla general, se distinguen por una muy buena solidez a intemperie y luz.

20.

En el siguiente ejemplo significan, las partes, en tanto que no se indica otra cosa, partes en peso, los por cientos, por cientos en peso, y las temperaturas están indicadas en grados Celsius.

25.

EJEMPLO.

Un objeto de aluminio puro, que fué anódicamente oxidado como usualmente en electrolito de acidez sulfúrico con 1,5 amp/dm<sup>2</sup> es tratado durante media hora a 65° en un baño tintóreo que contiene 0,05 a 0,2 g/l del colorante, obtenido de la siguiente manera:

30.



46,3 partes de sal sódica del colorante a base de ácido 2-amino-1-oxibenzol-4,6-disulfónico diazotado y 2,4-dioxiquinolina, son disueltas en 150 partes de agua a 70-75°, y la solución obtenida es mezclada con 20 partes de acetato sódico cristalizado y 120 partes de una solución de sulfato de cobre, conteniendo 7,8 partes de cobre. Se agita 30 minutos a 70-75°, se separa el complejo de cobre formado por adición de cloruro sódico y se filtra. El colorante conteniendo cobre, obtenido, es secado. Representa un polvo pardo, hidrosoluble, que se disuelve en agua y en ácido sulfúrico concentrado con color amarillo anaranjado.

Se obtienen tonos de color de bronce, que presentan, después de la operación de "sealing" usual en agua hirviendo, una excelente solidez a la luz.

Con el compuesto de cobalto del colorante arriba descrito, son obtenidos tonos de color rojo cobre.

El baño tintóreo puede graduarse, eventualmente, con por ejemplo, 10 g/l de acetato sódico y 1 cm<sup>3</sup>/l de ácido acético al 40 por ciento, a un valor pH de aproximadamente 5, por lo cual es acelerado el desarrollo del colorante.

Aluminio anódicamente oxidado es teñido en tonos de un rojo azulado, si se utiliza, en lugar del colorante arriba mencionado, el complejo de cobre del colorante a base de ácido 2-amino-1-oxibenzol-4,6-disulfónico diazotado y beta-naftol.

En el Cuadro siguiente se relacionan otros compuestos metálicos de monoazocolorantes, apropiados para teñir aluminio anódicamente oxidado, según el procedimiento indicado. En las columnas I y II están indicados los dos componentes de colorante y en la columna III el metal. En la columna IV se indica el matiz de la coloración obtenida con el compuesto metálico respectivo sobre aluminio anódicamente oxidado.

207491



	I	II	III	IV
1	Acido 4-cloro-2-amino-1-oxibenzol-6-sulfónico	Acido 1-oxinaftalin-4-sulfónico	Cu	violeta rojizo
5. 2	"	"	Co	" "
3	"	Acido 2-oxinaftalin-3,6-disulfónico	Cu	rojo azulado " "
4	"	"	Co	" "
5	Acido 2-amino-1-oxibenzol-4,6-disulfónico	Acido 2-oxinaftalin-6-sulfónico	Cu	rojo
10. 6	"	"	Co	rojo azulado

La invención, dentro de su esencialidad, podrá llevarse a la práctica en otras variantes de realización que difieran en detalle de las indicadas a título de ejemplo en la descripción, empleando las proporciones, tiempos y temperaturas más adecuados: por quedar todo ello comprendido dentro del espíritu de las reivindicaciones.

N O T A

Hecha la descripción del presente invento, se declara como nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones:

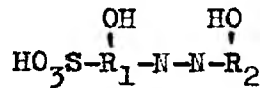
1ª.- Procedimiento para la obtención de coloraciones estables sobre materiales de aluminio previamente tratados por el proceso de oxidación anódica, en baño tintóreo acuoso, caracterizado porque dichos materiales se tratan en un baño tintóreo de la clase citada, que comprende como colorantes, compuestos de cobalto

207491



o de cobre de colorantes monoazoicos que contienen, a lo menos, dos grupos de ácido sulfónico y que corresponden a la fórmula general

5.



en la cual significa

R<sub>1</sub> un radical de benzol que está enlazado el grupo oxi en posición-1, al grupo azo en posición-2, y al grupo de ácido sulfónico en posición-6, y

10.

OH

R<sub>2</sub> representa un radical enlazado al grupo oxi en posición vecina al grupo azo, de un oxicompuerto que contiene dos anillos-6 condensados juntamente con 9 a 10 átomos de carbono como eslabones de anillo y, a lo sumo, un átomo de nitrógeno en posición-alfa como heteroátomo.

15.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el baño tintóreo comprende compuestos de cobre y de cobalto de los monoazocolorantes de la fórmula indicada, en los cuales está contenido un segundo grupo de ácido sulfónico en el radical R<sub>1</sub>.

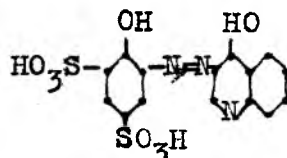
20.

3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el baño tintóreo comprende compuestos de cobre y de cobalto de los monoazocolorantes de la fórmula indicada, en los cuales está contenido un segundo grupo de ácido sulfónico en el radical R<sub>2</sub>.

25.

4ª.- Procedimiento según una de las reivindicaciones de patente 1 y 2, caracterizado porque el baño tintóreo comprende compuestos de cobre y de cobalto del monoazocolorante de la fórmula general

30.



207491



5ª.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1ª a 4ª, caracterizado porque el tratamiento de los materiales de aluminio, previamente anodizados, se lleva a cabo en un baño ligeramente ácido.

5. 6ª.- Procedimiento para la obtención de coloraciones estables sobre materiales de aluminio previamente tratados por el proceso de oxidación anódica, en baño tintóreo acuoso.

10. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, que consta de ocho hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 29 de enero de 1953.

p.a.

JOSE SERRA MIRALLA  
R. P.