



228 182

228 182

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE PRODUCTOS DE TRANS-  
FORMACION DE COMPUESTOS METALICOS COMPLEJOS DE AZOCOLORANTES",  
a favor de CIBA SOCIETE ANONYME, de nacionalidad suiza, domi-  
ciliada en BASILEA, (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimiento  
para la preparación de productos de transformación de compues-  
tos metálicos complejos de azocolorantes.

5. Se ha encontrado que se puede preparar nuevos produc-  
tos de transformación valiosos de compuestos metálicos com-  
plejos de azocolorantes, si se transpone con colorantes bási-  
cos, compuestos metálicos complejos de monoazocolorantes que  
están libres de grupos de ácido sulfónico y de grupos carbo-  
xilo que no se encuentran en posición orto con respecto a un  
10. grupo azo, y que contiene un grupo sulfonilo o un grupo de



228182

sulfonamida.

- Los azocolorantes que contienen un grupo sulfonilo o un grupo sulfonamida, que al efecto sirven como materias de partida, exentos de grupos de ácido sulfónico y de grupos carboxilo que no se encuentran en posición orto con respecto a un grupo azo, que contienen metal en enlace complejo, por ejemplo aluminio o uno de los metales con números ordinales de 24 a 29 inclusive, como níquel o cobre o, ante todo cobalto o cromo, eventualmente asimismo dos hasta varios de estos metales, pueden ser preparados según métodos conocidos, tratando los colorantes exentos de metal con medios que ceden metal, por ejemplo en medio ácido, neutro o alcalino, en vaso abierto o bajo presión, eventualmente en presencia de adiciones apropiadas que aumentan la solubilidad o que fomentan la formación de complejos. Particularmente apropiados son los monoazocolorantes que contienen metal y son obtenidos haciendo reaccionar con o-carboxi-o'-oximonoazocolorantes, o con o-oxi-o'-aminomonoazocolorantes, y ante todo con o,o'-dioximonoazocolorantes, medios que ceden metal, ventajosamente cromo o cobalto, de tal modo que se originan compuestos metálicos complejos que contienen menos de uno y, preferentemente aproximadamente 1/2 átomo de metal por molécula de monoazocolorante. Tales compuestos metálicos, de los cuales algunos ya son conocidos, pueden ser preparados, por ejemplo, haciendo reaccionar en la proporción más o menos molecular 1:1:1, un medio que cede metal con dos monoazocolorantes metalizables, exentos de grupos de ácido sulfónico y de grupos carboxilo que no se encuentran en posición vecina con respecto al grupo azo, de los cuales a lo menos uno contiene un grupo sulfonilo, o un grupo sulfonamida. Estos dos monoazocolorantes pueden
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

228 182



- ser distintos o iguales. Uno de ellos y preferentemente ambos, tienen que contener un grupo sulfonilo, por ejemplo un grupo metil, etil, o fenilsulfonilo, o un grupo sulfonamida sustituido o no sustituido. La mayor parte de los monoazocolorantes
5. de las composiciones antes reseñadas son conocidos. Pueden ser preparados según métodos conocidos, por copulación de un o-carboxi- u o-oxidiazocompuesto de la serie de los bencenos que contiene un grupo sulfonamida, o bien un grupo sulfonilo, con un compuesto de tal naturaleza que copula en posición vecina con respecto a un grupo amino o hidroxilo en enlace aromático (es decir un grupo hidroxilo en enlace aromático, o un grupo ceto enolizable o bien enolizado). El tratamiento con el medio que cede metal es llevado a cabo, preferentemente en medio ligeramente ácido hasta alcalino. Por consiguiente entran en consideración como medios que ceden metal, preferentemente compuestos metálicos estables en medio alcalino, como por ejemplo compuestos de metal, particularmente de cobalto o de cromo, de ácidos oxicarboxílicos alifáticos, o ácidos dicarboxílicos y compuestos de cromo de ácidos o-oxicarboxílicos aromáticos que contienen el metal en enlace complejo. Como ejemplos de ácidos oxicarboxílicos alifáticos y de ácidos dicarboxílicos pueden citarse, entre otros, ácido oxálico, ácido láctico, ácido glicólico, ácido cítrico y, particularmente, ácido tartárico, mientras que de entre los ácidos o-oxicarboxílicos aromáticos, se ha de mencionar por ejemplo aquellos de la serie de los bencenos como ácido 4-, 5- o 6-metil-1-oxibencen-2-carboxílico y, ante todo el ácido 1-oxibencen-2-carboxílico no sustituido ulteriormente. Como medios que ceden cobalto se puede utilizar, asimismo compuestos sencillos del cobalto bivalente, como sulfato o acetato de
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



228182

cobalto.

La preparación de tales compuestos metálicos utilizables según el presente procedimiento de tintura como materias de partida, está descrita por ejemplo en las siguientes patentes españolas:

5. Patente N° 179.876,  
" " 197.449,  
" " 204.532,  
" " 204.988,  
10. " " 211.564,

además en la patente alemana (Munich) N° 842.089, etc.

- Como colorantes básicos se puede utilizar colorantes de la serie arilmetánica, azoica, tiazínica, azínica y oxazínica; ventajosamente se elige tales colorantes básicos que están libres de grupos de ácido sulfónico. Como colorantes de la serie de los arilmetanos entran en cuenta, ante todo, aquellos de la serie de las xantonas, o de la serie de los di-, o bien triarilmetanos, que presentan a lo menos dos grupos amino substituídos y, preferentemente, aquellos que presentan los grupos amino en posición para con respecto al átomo de carbono central.
- 15.
- 20.

- La transposición, según el procedimiento, de los compuestos metálicos complejos de colorantes de la naturaleza indicada con los colorantes básicos puede llevarse a cabo a temperatura ambiente o en caliente, eventualmente en presencia de disolventes orgánicos. Convenientemente es adicionado uno o varios de estos colorantes básicos, o bien de sus sales, a una solución acuosa de un compuesto metálico complejo de colorante que entra en consideración, a cuyo efecto el producto de transformación respectivo se precipita en forma fá-
- 25.
- 30.

228182



cilmente filtrable, pudiendo ser aislado. La transposición se puede efectuar con soluciones de colorantes de diversos pH, pero preferentemente con aquellos, cuyo pH queda situado entre 5.5 y 9.5. En muchos casos la mezcla de transposición que se presenta en la transformación de los colorantes exentos de metal en los respectivos compuestos metálicos complejos, puede ser utilizada directamente para la reacción.

5.

Los productos de transformación según la invención pueden ser obtenidos, asimismo, por metalización de los colorantes de sulfona y de sulfonamida indicados, en presencia de colorantes básicos.

10.

Los productos obtenibles según el presente procedimiento son nuevos. Son productos de transformación (sales) de colorantes básicos con compuestos de metal complejos de azo-colorantes que están libres de grupos de ácido sulfónico y de grupos carboxilo que no se encuentran en posición orto con respecto a un grupo azo y que contienen un grupo sulfonilo, o un grupo sulfonamida. Los productos de transformación constituyen cuerpos cristalizados bien definidos.

15.

20.

Son solubles en disolventes orgánicos como ésteres, acetona y particularmente en alcohol. Son apropiados para el teñido de resinas, ceras, lacas y masas plásticas naturales o artificiales, por ejemplo a base de éteres o ésteres de celulosa, vg. para el teñido en hilatura de seda al acetato, así como para el teñido de polímeros naturales o sintéticos, como superpoliamidas y superpoliuretanos, además para la impresión de diversos materiales, por ejemplo de papel. Las coloraciones obtenidas con los productos de transformación según la invención se distinguen por una muy buena solidez a la luz.

25.

30.

En los siguientes ejemplos, si no se indica otra cosa,

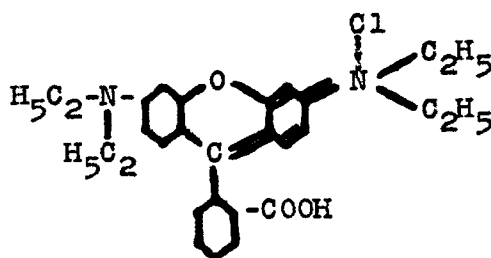




228182

do sódico al 30%. La solución calentada a aproximadamente 80° es mezclada con 250 partes de una solución de sulfato de cobalto con un contenido de cobalto de 1.18% y agitada durante unas 30 horas a 80-85°. La solución es neutralizada a la fenolftaleína por adición de ácido acético, y enfriada a 40°. Entonces se deja afluir paulatinamente una solución de 30 partes del colorante de fórmula

5.



en 450 partes de agua y 10 partes de ácido acético al 85%, por lo cual la sal colorante se precipita prácticamente por completo. Después de una agitación posterior prolongada, el colorante es filtrado y lavado con agua. Secado, es un polvo rojo que se disuelve en ácido sulfúrico concentrado dando un color amarillo, y en alcohol un color anaranjado. Pinturas de nitrolaca, producidas con el mismo suministran tonos saturados de un color rojo que tira a amarillo.

10.

15.

Se llega a matices del todo semejantes, si se utiliza en el ejemplo anterior en vez de 2-amino-1-oxibencen-4-sulfonamida, la 2-amino-1-oxibencen-4-metilsulfona, o la 2-amino-1-oxibencen-4-etilsulfona, procediendo por lo demás exactamente de la misma manera.

20.

E J E M P L O 3.

40.7 partes del colorante a base de 4-cloro-2-amino-1-oxibencen-5-sulfonamida diazotada y 1-fenil-3-metil-5-pirazolona, son agitadas en 300 partes de agua y mezcladas con 120 partes de una solución de cromosalicilato sódico con un

25.

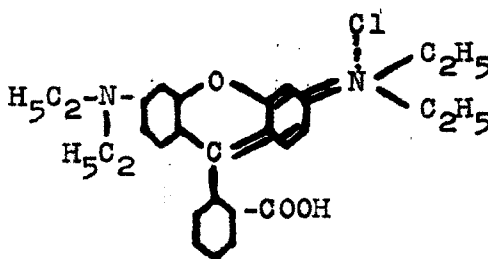


228182

contenido de cromo de 2.6%, así como 6.7 partes de solución de hidróxido sódico al 30%. Después de una ebullición de varias horas en el refrigerante de reflujo, el complejo de cromo es segregado por adición de cloruro sódico y por neutralización con ácido acético, y filtrado.

5.

La pasta así obtenida, es disuelta en 450 partes de agua a 70°. Después de enfriamiento a 40° se deja afluir una solución de 30 partes del colorante de fórmula



en 500 partes de agua y 10 partes de ácido acético al 85%. La sal colorante, así formada se precipita totalmente. Es filtrada y lavada con agua. Secada, es un polvo rojo que se disuelve en ácido sulfúrico concentrado dando un color amarillo, y en alcohol un color anaranjado. Pinturas de nitrolaca producidas con el mismo suministran tonos rojos saturados que tiran a azul.

15.

Se obtiene colorantes similares que tiñen pinturas de laca en los tonos indicados en la columna 4 de la siguiente tabla, según los métodos descritos en los ejemplos anteriores, por transposición de los monoazocolorantes indicados en la columna 1, con los correspondientes medios que ceden metal mencionados en la columna 2 y precipitación del complejo metálico formado con una solución del colorante indicado en la columna 3.

20.



228182

	1	2	3	4
1	<p>SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub></p>	Co		verde
2	<p>H<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>S-</p>	Cr	"	azul
3	<p>SO<sub>2</sub>NHCH<sub>3</sub></p>	Co	<p>NH.HCl</p>	amarillo
4	<p>SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub></p>	Ni		verde que tira a azul
5	<p>SO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub></p>	Co	<p>NH.HCl</p>	verde que tira a amarillo



228 182

	1	2	3	4
6		Cr		verde
7		Co		violeta que tira a rojo

5. La invención, en su esencialidad, puede ser llevada a la práctica con los medios y aparatos más adecuados, y ser desarrollada en otras formas de realización, que difieran en detalle de las indicadas a título de ejemplo, a las cuales alcanzará igualmente la protección que se recaba, quedando todo ello comprendido en el espíritu de las reivindicaciones.

- - -



N O T A

228182

Descrito el objeto de la invención, se declara nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridad suiza número 18762 del 21 de Abril de 1955 y número 31483 del 27 de Marzo de 1956.

5. 1. Procedimiento para la preparación de productos de transformación de compuestos metálicos complejos de azocolorantes, caracterizado porque se transpone con colorantes básicos compuestos metálicos complejos de monoazocolorantes que están libres de grupos de ácido sulfónico y de grupos carboxilo que no se encuentran en posición orto con respecto a un grupo azo y que contienen un grupo sulfonilo o un grupo sulfonamido.
10. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque las materias de partida son compuestos complejos de cromo o de cobalto de o-oxi-o'-amino- o de o,o'-dioximonoazocolorantes exentos de grupos de ácido sulfónico y de grupos carboxilo, que contienen un grupo sulfonamido o un grupo de alkilsulfonilo.
15. 3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se transpone compuestos de cromo o de cobalto que contienen un átomo de cromo o de cobalto en enlace complejo con dos moléculas de monoazocolorantes.
20. 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque los colorantes básicos son xantocolorantes que están libres de grupos de ácido sulfónico.
- 25.



228182

5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque los colorantes básicos son di- o triarilmetancolorantes exentos de grupos de ácido sulfónico y de grupos carboxilo.
5. 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la transposición de los compuestos metálicos complejos con los colorantes básicos se lleva a cabo en medio acuoso a temperatura ambiente o a temperatura ligeramente aumentada.
10. 7. Procedimiento para la preparación de productos de transformación de compuestos metálicos complejos de azocolorantes.
- Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de doce hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola cara.
- 15.

Barcelona, para Madrid, a 20 de Abril de 1956.

CIBA SOCIETE ANONYME.

JAIME ISERN

p.a.

p. p.

tr: jpt  
o/mp.