

AÑO 1958

Expediente núm.



242565

# REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

**PATENTE DE** INVENCIÓN

## MEMORIA DESCRIPTIVA

*que se acompaña a la solicitud de*

una **PATENTE DE INVENCIÓN** por 20 años, en España

*a favor de*

Ciba Sociéte Anonyme, de nacionalidad

suiza domiciliado en Basilea (Suiza),

calle de ..... núm. ....

*por:*

«PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE AZOCOLORANTES QUE CONTIENEN COBALTO».

Nº 8013

Agente Sr. JAIME ISERN MIRALLES.



2 4 2 5 6 5

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE AZOCOLORANTES QUE CONTIENEN COBALTO", a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, domiciliada en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de azocolorantes que contienen cobalto.

5. Se ha encontrado que se llega a nuevos colorantes azoicos valiosos, haciendo reaccionar medios que ceden cobalto con colorantes monoazoicos que contienen grupos de ácido sulfónico que corresponden a la fórmula general



en la que significan



242565

220 38

- R un radical oxibenceno enlazado al grupo azo en posición orto con respecto al grupo oxi,
- A un radical de naftalina que está enlazado al grupo azo en posición vecina respecto del grupo Y, e
5. Y un grupo amino a lo sumo secundario, particularmente el grupo  $-NH_2-$ .

Los monoazocolorantes correspondientes a la fórmula anterior que en el presente procedimiento sirven como materias de partida, pueden ser obtenidos a base de o-oxidiazocompuestos de la serie bencénica y de aminonaftalinas que copulan en posición vecina al grupo amino, a cuyo efecto por lo menos una de las materias de partida debe contener grupos de ácido sulfónico.

10.

Los colorantes monoazoicos de partida que contienen grupos de ácido sulfónico de fórmula (1), así obtenidos, por lo tanto pueden contener en el radical R y/o en el radical A un grupo de ácido sulfónico, o pueden estar presentes en el radical A dos grupos de ácido sulfónico, mientras que R contiene uno a dos grupos nitro, eventualmente, además de otros substituyentes usuales en monoazocolorantes, como átomos de halógeno o grupos alkilo.

15.

20.

Como ejemplos de compuestos o-oxidazoicos de la serie bencénica para la preparación de los monoazocolorantes que son utilizables en el presente procedimiento como materias de partida, se cita aquellos que son obtenibles a base de las siguientes aminas:

25.

Acido 4-nitro-2-amino-1-oxibencen-6-sulfónico,  
ácido 6-nitro-2-amino-1-oxibencen-4-sulfónico,  
además componentes diazoicos exentos de grupos de ácido sulfónico que han de ser copulados sólo con una naftilamina que contiene grupos de ácido sulfónico, como los diazocompuestos obteni-

30.



242565<sup>20 JUN</sup>

bles a base de

- 4-nitro-2-amino-1-oxibenceno,
- 5-nitro-2-amino-1-oxibenceno,
- 4-cloro-5-nitro-2-amino-1-oxibenceno,
- 5. 4-metil-5-nitro-2-amino-1-oxibenceno,
- 4-nitro-6-cloro-2-amino-1-oxibenceno,
- 4-nitro-6-acetilamino-2-amino-1-oxibenceno,
- 6-nitro-4-acetilamino-2-amino-1-oxibenceno,
- 6-nitro-4-metil-2-amino-1-oxibenceno,
- 10. 6-nitro-4-cloro-2-amino-1-oxibenceno,
- 4,6-dinitro-2-amino-1-oxibenceno.

Como componentes azoicos entran en consideración compuestos de aminonaftalina que pueden contener grupos de ácido sulfónico, los cuales copulan en posición vecina a un grupo amino primario o secundario; si se utiliza diazocomponentes que contienen grupos de ácido sulfónico, entonces se puede copular con ellos compuestos de aminonaftalina exentos de grupos de ácido sulfónico, como 6-bromo- o 6-metoxi-2-aminonaftalina, 6-metil-2-aminonaftalina y, ante todo, la propia 2-aminonaftalina. En lugar de este último componente se puede utilizar asimismo ácido 2-aminonaftalin-1-sulfónico, puesto que, como se sabe, este ácido copula en posición 1 bajo disociación del grupo de ácido sulfónico, conduciendo por consiguiente a los mismos colorantes de partida que la propia 2-aminonaftalina. Además entran en cuenta como componentes de copulación los ácidos aminonaftalinsulfónicos que pueden ser combinados con los diazocompuestos exentos de grupos de ácido sulfónico indicados; como tales se puede mencionar:

- Acido 2-fenilaminonaftalin-2'-, -3'-, o -4'-sulfónico,
- 30. ácido 1-aminonaftalin-4- o -5-sulfónico,



242565

20

ácido 2-aminonaftalín-4-, -5-, -6- o -7-sulfónico,  
ácido 2-aminonaftalín-3,6- o -4,7-disulfónico.

5. La copulación de los diazocompuestos obtenidos a base de los aminobencenos antes mencionados del modo usual, por ejemplo mediante nitrito sódico y ácido clorhídrico, con los azocomponentes que entran en cuenta, puede tener lugar igualmente de la manera usual, por ejemplo en medio neutro hasta ácido.
10. La transformación según el invento de los colorantes en compuestos de cobalto puede tener lugar con colorantes presentes en la mezcla de copulación. También puede efectuarse con el colorante filtrado o purificado por redisolución.
15. Como medios que ceden cobalto son utilizadas, preferentemente sales que contienen el cobalto como catión, como por ejemplo el acetato de cobalto, o el sulfato de cobalto. En algunos casos es ventajoso el empleo de compuestos metálicos complejos, por ejemplo en la forma de complejos de metal-ammina como tetramminosulfatos de cobalto a base de amoníaco, piridina y monoetanolamina, o bien en forma de compuestos que contienen el cobalto en enlace complejo en el anión, por ejemplo compuestos de cobalto de las sales alcalinas de ácidos aminocarboxílicos u oxicarboxílicos alifáticos, vg. del glicocol, del ácido láctico y, ante todo, del ácido tartárico, como el tartrato de cobalto-sodio.
- 20.
25. El tratamiento de los monoazocolorantes obtenidos según las indicaciones anteriores con medios que ceden cobalto, tiene lugar según el presente procedimiento, convenientemente, en medio débilmente ácido, neutro, o particularmente alcalino. En general es recomendable utilizar menos de un átomo de cobalto por molécula de colorante.
30. El tratamiento con los medios que ceden cobalto puede

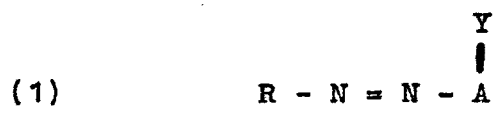


242565 20

- tener lugar con arreglo a métodos de por sí conocidos, por ejemplo por calentamiento a temperaturas de entre 50 y 120° en vaso abierto, por ejemplo bajo enfriamiento de reflujo o, eventualmente en vaso cerrado a presión, a cuyo efecto las proporciones de pH están dadas por la naturaleza del procedimiento de metalización seleccionado; así se puede efectuar por ejemplo una cobaltación ácida con sulfato de cobalto, una cobaltación alcalina con tartrato sódico y acetato de cobalto. En caso deseado pueden ser adicionadas en la metalización materias posteriores, por ejemplo sales de ácidos orgánicos, bases disolventes orgánicos, como alcohol, o medios posteriores que fomentan la formación de complejo. Con respecto a la selección del procedimiento de metalización, por regla general basta con los colorantes que entran en consideración aquí, como una duración más breve del tratamiento, a una temperatura de 70-90°, con sales como acetatos o sulfatos.

A tales procedimientos de metalización antes dilucidados puede ser sometido por ejemplo un colorante unitario de fórmula (1) indicada al principio. Pero también es posible, metalizar del modo correspondiente una mezcla de diferentes monoazocolorantes metalizables de fórmula (1) indicada al principio.

Los nuevos productos obtenibles según el presente procedimiento son compuestos de cobalto complejos de colorantes monoazoicos que contienen grupos de ácido sulfónico que contienen un átomo de cobalto en enlace complejo con dos moléculas de monoazocolorante; son nuevos y representan compuestos de cobalto complejos de colorantes monoazoicos de fórmula



20 JUN



22565

en la que representan

R un radical oxibenceno que contiene grupos nitro, enlazado con el grupo azo en posición orto con respecto al grupo oxi, significando

5. Y un grupo amino, a lo sumo secundario, y

A un radical naftalina que está enlazado con el grupo azo en posición vecina al grupo Y, y a cuyo efecto la molécula de colorante contiene por lo menos un grupo de ácido sulfónico.

10. Estos productos nuevos son obtenidos asimismo, si en vez de los colorantes o-oxi-o'-aminomonoazoicos que corresponden a la fórmula general (1) son tratados con los medios que ceden cobalto indicados, los correspondientes colorantes o-alcoxi u o-aciloxi-o'-aminomonoazoicos, bajo tales condiciones que es disociado el grupo alkilo o bien acilo de la agrupación o-alcoxi- o bien o-aciloxi-o'-aminoazoica.

15. Los nuevos colorantes que contienen cobalto son bien solubles en agua. Son apropiados para teñir las materias más variadas, pero ante todo para el teñido del aluminio oxidado anódicamente en baño acuoso. Esto puede tener lugar, por ejemplo teñiendo en un baño tintóreo con soluciones acuosas que contienen los compuestos de cobalto de los monoazocolorantes de fórmula general (1). El baño tintóreo aún puede contener, simultáneamente con el compuesto metálico utilizado, sales, 20. por ejemplo sales tampón u otras adiciones que influyen en el pH y, por lo tanto, en la aptitud de desarrollarse del colorante. Por ejemplo puede ser llevado el baño tintóreo mediante 25. acetato sódico y ácido acético a un pH de aproximadamente 5 hasta aproximadamente 7.

30. Después del teñido, el aluminio teñido es acabado del

24256520



.7.

modo usual por ejemplo mediante la conocida operación de sealing.

Según el presente procedimiento se obtiene en aluminio oxidado anódicamente y en sus aleaciones que se comportan con respecto a la oxidación anódica de un modo similar como el alu-

5. minio, coloraciones muy valiosas que se distinguen por regla general por una muy buena solidez a los agentes atmosféricos y a la luz.

En los ejemplos siguientes, en tanto que no se indique otra cosa, las partes significan partes en peso, los porcenta-

10. jes tantos por ciento en peso, y las temperaturas están indicadas en grados Celsius.

E J E M P L O 1.

43,3 partes (0,1 mol) del colorante que ha sido obtenido por diazotación de 4,6-dinitro-2-amino-1-oxibenceno y copula-

15. ción con ácido 1-aminonaftalin-4-sulfónico, son agitadas homogéneamente en forma de una pasta al 30% aproximadamente con 1000 partes de agua caliente. Después de la adición de 100 partes en volumen de solución 2n de hidróxido sódico la temperatura de la mezcla es graduada a 75°.

20. El colorante está sólo parcialmente disuelto. A esta suspensión es adicionada una solución de 16,9 partes de sulfato de cobalto (0,06 mol) cristalizado en 50 partes de agua caliente. Al cabo de un tiempo breve el colorante ha quedado completamente disuelto. La mezcla reac-

25. cional es agitada durante una hora a 75-80°. El colorante que contiene cobalto es segregado de su solución por adición de 100 partes en volumen de ácido acético 2-n y 100 partes de cloruro sódico, filtrado y secado. Tíñe el aluminio oxidado anódicamente, según las indicaciones del ejemplo 2, en tonos de un negro subido muy sólidos a la luz.

30. Si en lugar del compuesto de cobalto indicado en el

2425650 JUN 1958



8.

ejemplo anterior se utiliza los colorantes que contienen cobalto, obtenibles en la tabla siguiente a base de los componentes de las columnas II y III y de sulfato de cobalto, entonces son obtenidos, según las indicaciones del ejemplo 2, al teñir aluminio anódicamente oxidado, los tonos de color mencionados en la columna IV.

I	II	III	IV
1	4-nitro-6-cloro-2-amino-1-oxibenceno	Ácido 1-aminonaftalín-4-sulfónico	negro
2	5-nitro-2-amino-1-oxibenceno	ácido 2-aminonaftalín-6-sulfónico	negro
3	4,6-dinitro-2-amino-1-oxibenceno	ácido 2-aminonaftalín-6-sulfónico	negro que tira a verde
4	id.	ácido 2-aminonaftalín-3,6-disulfónico	id.
5	id.	ácido 1-aminonaftalín-5-sulfónico	id.
6	id.	ácido 1-aminonaftalín-4,7-disulfónico	id.

E J E M P L O 2.

Un objeto a base de aluminio puro es oxidado anódicamente en un baño acuoso que contiene 200 g de ácido sulfúrico anhidro y 10 g de aluminio como sulfato por litro durante una hora a 18 a 20° y a una densidad de corriente de 1,5 A/dm<sup>2</sup>. El objeto es enjuagado a fondo con agua fría y seguidamente teñido durante 30 minutos a 65° en un baño tintóreo acuoso que contiene 8 g de acetato sódico cristalizado, 1 cc de ácido acético al 40% y 10 g del colorante que contiene cobalto, mencionado en el ejemplo 1 por litro. El objeto teñido es enjuagado a fondo con agua fría y adaptado posteriormente en agua destilada a continuación durante 40 minutos a 98-100°. Ha quedado teñido



2 4 2 5 6 5 2 0

en tonos de un negro subido muy sólido a la luz y a los agentes atmosféricos.

5. La invención, dentro de su esencialidad, puede ser desarrollada en otras formas de realización que difieran en detalle de la indicada a título de ejemplo, a las cuales alcanzará igualmente la protección que se recaba. Podrá, pues, realizarse con los medios y aparatos más adecuados, por quedar todo ello comprendido dentro del espíritu de las reivindicaciones.

= . =

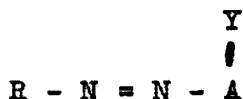


242565<sup>20</sup>

N O T A

Descrito el invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad suiza núm. 47.519 del 21 de junio de 1.957:

5. 1. Procedimiento para la preparación de azocolorantes que contienen cobalto, caracterizado porque se hace reaccionar medios que ceden cobalto con monoazocolorantes que contienen grupos de ácido sulfónico y corresponde a la fórmula general



en la que representan

10. R un radical oxibenceno que contiene grupos nitro, enlazado al grupo azo en posición orto con respecto al grupo oxi, significando

A un radical de naftalina que está enlazado al grupo azo en posición vecina al grupo Y, e

15. Y un grupo amino a lo sumo secundario, particularmente el grupo -NH<sub>2</sub>-.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se parte de monoazocolorantes de fórmula indicada en la que Y significa un grupo NH<sub>2</sub>.

20. 3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se parte de monoazocolorantes que contienen grupos de ácido sulfónico correspondientes a la fórmula indicada en la que R significa un radical oxibenceno exento de grupos de ácido sulfónico enlazado al grupo azo en posi-



20  
242565

ción orto con respecto al grupo oxi, el cual contiene uno hasta dos grupos nitro.

5. 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque se parte de monoazocolorantes de fórmula indicada en la que A-Y significa el radical de un ácido alfa o beta-naftilamin-mono- o -disulfónico, enlazado al grupo azo en posición vecina a un grupo NH<sub>2</sub>.

10. 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque se utiliza como medios que ceden cobalto sales simples del cobalto bivalente.

6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque se lleva a cabo el tratamiento con los medios que ceden cobalto en medio alcalino.

15. 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque se utiliza por molécula de monoazocolorante una cantidad de un medio que cede cobalto que contiene menos que un átomo de cobalto.

20. 8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque se parte de mezclas de diferentes monoazocolorantes metalizables de la composición indicada.

9. Procedimiento para la preparación de azocolorantes que contienen cobalto.

25. Según se describe y reivindica en la presente memoria, la cual consta de once hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara,

Madrid, a 20 de junio de 1.958.

CIBA SOCIETE ANONYME.

p. a. JAIME ISERN

D. P.