



281594

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

por "PROCEDIMIENTO PARA OBTENER PREPARADOS COLORANTES METALIZADOS", a favor de la firma suiza CIBA SOCIÉTÉ ANONYME, residente en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

En las sustancias formadoras de película, e insolubles en agua, que pueden hilarse en forma de láminas, cintas, fibras, etc., suele ser muy indeseable la presencia de sales solubles en agua o de otras sustancias solubles en agua. Así ocurre sobre todo con las masas para hilar teñidas, pues las sales solubles en agua influyen desfavorablemente en su estabilidad, por una parte, y en la realización de la operación de hilatura, por otra parte, en el sentido de que es preciso cambiar con gran frecuencia los filtros y las boquillas de hilar. El empleo de colo-

5.

10.



281594

rantes exentos de electrolitos ofrece en esos casos notables ventajas. Pero la preparación de colorantes prácticamente exentos de electrolitos y apropiados para teñir las masas para hilar es muy difícil, al paso que la separación de los electrolitos antes de la incorporación a la solución para hilar resulta prácticamente irrealizable.

5.

Ahora se ha descubierto que se llega a nuevos y valiosos preparados colorantes, pobres en electrolitos y hasta prácticamente carentes de electrolitos, que son sumamente aptos para teñir las hilaturas, si se tratan con ésteres de celulosa, en medio acuoso, colorantes orgánicos metalizables, durante la metalización o después de efectuada ésta.

10.

En concepto de ésteres de celulosa entran en consideración sobre todo los radicales de los ácidos de peso molecular bajo. Particularmente ventajoso es el empleo de acetatos de celulosa, por ejemplo del triacetato o del 2 1/2-acetato corriente. Pero también puede emplearse celulosa hiponitrada.

15.

Como colorantes metalizados cabe mencionar sobre todo los compuestos complejos, metalizados, de colorantes azoicos, en particular los colorantes monoazoicos cromosos o cobaltosos. Entran en consideración tanto los complejos cobálticos como los complejos crómicos de los colorantes o,o'-dioximonoazoicos o de los colorantes o-oxi-o'-aminomonoazoicos, así como también los compuestos complejos crómicos que presentan colorantes o-carboxi-o'-oximonoazoicos en enlace complejo, y precisamente con ventaja los que están exentos de grupos de ácido sulfónico y de grupos carboxilo,

25.

30.

no situados éstos en posición vecina al puente azoico;

281594



pero aparte de grupos sulfónicos y grupos carboxílicos los colorantes puedan presentar los substituyentes no ionógenos más diversos, como átomos de cloro o grupos nitro, alquilo, alcoxi, alquilsulfóxido o alquilsulfo. Entran en consideración no solamente los complejos puros de metal, sino también sus productos de reacción con aminas incoloras o colorantes.

- 5.
- Los complejos metálicos que cabe emplear según este invento se conocen en gran número y pueden prepararse por métodos ya de sí usuales (véanse, por ejemplo, las patentes francesas 1.030.656 -Caso 2671-, 1.074.562 - Caso 2867-, 1.061.329 -Caso 2871-, 1.061.365 -Caso 2872-, 1.067.470 / 1.067.449 -Caso 2912-, 1.085.262 -Caso 3031-, 1.098.830 -Caso 3100-, 1.148.147 -Caso 3409-, 1.208.532 -Caso 3805-, 1.264.391 -Caso 4343-, -Caso 4900-,
- 10.
- 15.

La reacción de este invento de los colorantes metalizados con los ésteres de celulosa puede efectuarse después de la preparación del colorante, o de conveniencia ya durante ella, cuando la preparación se realiza en medio acuoso. Al medio acuoso de preparación de los preparados colorantes de este invento es ventajoso añadir una substancia que respecto a los ésteres de celulosa que se han de emplear manifiesta acción hinchante y/o, por lo menos en parte, disolvente, como por ejemplo alcoholes (alcohol etílico o isopropílico, glicol, éter monometílico de etilenglicol y similares) o ésteres (por ejemplo, acetato de etilo).

- 20.
- 25.
- Los ésteres de celulosa se añaden por lo general en forma pulverizada u otra forma fina, La cantidad de éster de celulosa puede variarse libremente, pero es conveniente elegirla de modo que los preparados colorantes que se ori-
- 30.



281594

ginen no estén demasiado diluídos por material incoloro; así pues, los ésteres de celulosa pueden estar cargados de colorante hasta el punto de saturación. Por 1 parte de colorante pueden emplearse hasta 4 partes de éster celulósico, pero los preparados más valiosos técnicamente se obtienen con 0,3 a 1 parte aproximadamente de éster de celulosa por 1 parte de colorante.

5. La reacción según este invento de los ésteres de celulosa con los colorantes metalizados puede efectuarse en recipiente abierto o bajo presión, a temperatura de 50° a 120°.

10. Aparte de la presencia de ésteres de celulosa en el medio reaccional, la metalización se desarrolla por otro lado con agentes cesionarios de metal ya de sí usuales, como los compuestos cobálticos o crómicos de ácidos oxicarboxílicos o dicarboxílicos alifáticos y compuestos crómicos de ácidos o-oxicarboxílicos aromáticos que contienen el metal en enlace complejo. Como ejemplos de ácidos oxicarboxílicos y dicarboxílicos alifáticos cabe mencionar, entre otros, 15. el ácido oxálico, el ácido láctico, el ácido glicólico, el ácido cítrico y en particular el ácido tartárico, mientras de los ácidos o-oxicarboxílicos aromáticos merecen 20. mención, por ejemplo, los de la serie bencénica, como el ácido 4-, 5- o 6-metil-1-oxibencen-2-carboxílico y, sobre todo, el ácido 1-oxibencen-2-carboxílico sin ulterior 25. sustitución. Como agentes cesionarios de cobalto cabe emplear también compuestos simples del cobalto bivalente, como el sulfato de cobalto o el acetato de cobalto.

30. Para los colorantes que solo se transforman en sus complejos de metal pesado en condiciones en que es de



281594

temer, siquiera en parte, la hidrólisis del éster de celulosa que se emplea, es recomendable efectuar primeramente la metalización y sólo entonces, en una etapa ulterior, calentar con el éster de celulosa, en medio acuoso, los complejos que se han originado.

5.

Después de la metalización, los preparados de compuestos complejos de colorantes metálicos con ésteres de celulosa que se han originado pueden aislarse fácilmente por filtración y, para eximirlos todavía más de electrolitos, eventualmente lavarse con agua y secarse.

10.

Los preparados colorantes de compuestos metálicos complejos con ésteres de celulosa, pobres en electrolitos y hasta prácticamente carentes de electrolitos, que se obtienen por el procedimiento aquí expuesto son nuevos. Resultan solubles en los disolventes orgánicos como los ésteres, los alcoholes y, en particular, la acetona. Por lo tanto se prestan particularmente para la preparación de películas, láminas y piezas moldeadas de ésteres de celulosa teñidos, así como para el tinte en la hilatura de la seda de acetato.

15.

20.

Los preparados de este invento son solubles en acetona y en las masas para hilar sin dejar residuos, se disuelven con facilidad y manifiestan un excelente valor filtrante.

25.

En los Ejemplos que siguen, las partes significan, en tanto no se indique otra cosa, partes en peso, y los porcentajes, porcentajes en peso; las temperaturas se expresan en grados centígrados. Entre las partes en peso y los volúmenes existe la misma relación que entre el gramo y el centímetro cúbico.



EJEMPLO 1

281594

- Se suspenden en 300 partes de agua 34,3 partes del colorante a base de 1-hidroxi-2-aminobencen-4-sulfonamida diazoada y 2-hidroxi-naftalina. Después de añadir 200 partes
5. de alcohol isopropílico, 100 partes de una solución de acetato de cobalto que contiene 0,25 partes de cobalto, 20 partes de acetato sódico cristalizado y 20 partes de acetilcelulosa en polvo, se calienta la mezcla durante 30 minutos. A continuación se destila el alcohol y se filtra el residuo.
10. Se lava con agua y se seca. El preparado colorante obtenido constituye un polvo rojo, de grano fino, que se disuelve fácilmente en solución de acetilcelulosa dando coloración rojo azulada.

EJEMPLO 2

15. Se suspenden en 200 partes de agua 34 partes del colorante a base de 4-nitro-1-hidroxi-2-aminobenceno y 1-fenil-3-metil-5-pirazolona. Después de añadir 30 partes de solución de hidróxido sódico al 15 %, 200 partes de alcohol isopropílico y 100 partes de una solución de cobalto
20. y ácido tartárico que contiene 0,05 moles de cobalto y 0,05 moles de ácido tartárico, se calienta en reflujo durante 2 horas. A continuación se neutraliza con ácido acético y se añaden 40 partes de acetilcelulosa en polvo fino. Se agita otra vez durante 1 hora, en reflujo, y se acaba como
25. se ha explicado en el Ejemplo 1. El preparado colorante anaranjado que se obtiene tinte la solución de acetilcelulosa con tonos anaranjados.



EJEMPLO 3

281504

- Se suspenden en 250 partes de agua 30 partes de la sal rodamínica del colorante cromado a base de 4-cloro-2-amino-1-hidroxibencen-5-sulfonamida diazoada y 1-fenil-3-metil-5-pirazolona. Después de añadir 250 partes de alcohol isopropílico y 30 partes de acetilcelulosa (2 1/2-acetato), se hierve la suspensión en reflujo durante 1 hora, agitando. A continuación se destila el alcohol y se filtra el residuo. Después de lavar abundantemente con agua el material del filtro, se seca. El preparado colorante obtenido se disuelve en solución de acetilcelulosa dando coloración rojo azulada, brillante.

EJEMPLO 4

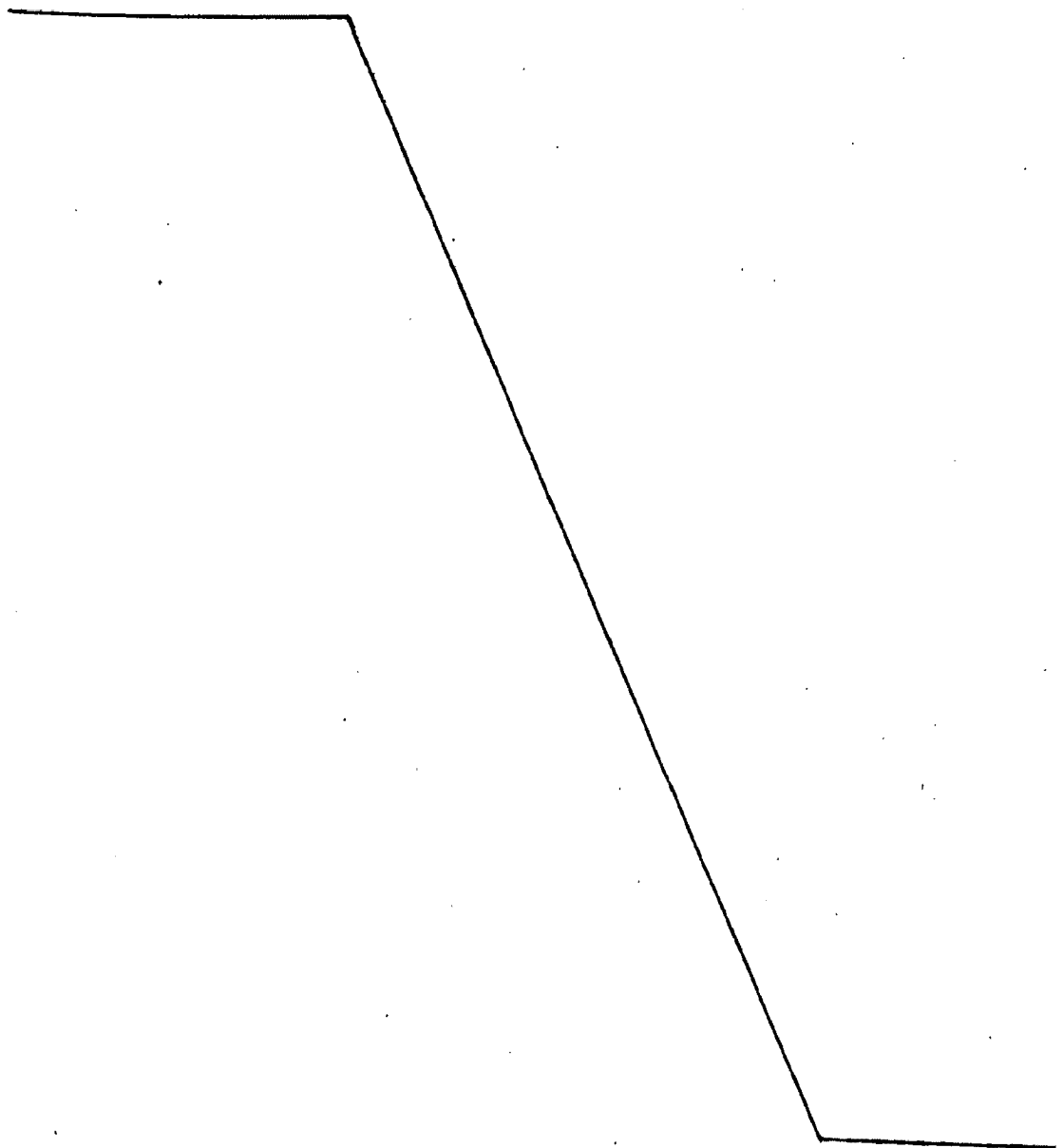
- Se suspenden en 200 partes de agua 20,7 partes del colorante a base de 2-amino-1-hidroxibencen-4-sulfo-N-isopropilamida diazoada y 1-fenil-3-metil-5-pirazolona y 19,2 partes del colorante a base de 2-amino-1-hidroxibencen-4-sulfo-N-isopropilamida y 2-hidroxi-naftalina. Después de añadir 300 partes de alcohol isopropílico, 30 partes de acetilcelulosa (2 1/2-acetato), 40 partes de acetato sódico y 100 partes de una solución de acetato crómico que contiene 2,6 partes de cromo, se hierve en reflujo durante 20 horas, agitando. A continuación se destila el alcohol, se filtra el residuo y se le lava con agua. Se obtiene un preparado colorante de color pardo oscuro, que se disuelve en solución de acetilcelulosa dando coloración pardorrojiza.



594

De manera análoga pueden prepararse, a base de los colorantes mencionados en la columna I de la tabla que sigue, preparados que, al ser disueltos en soluciones de acetilcelulosa, dan los maticos que figuran en la columna III. En la columna II se indica el metal para cada caso.

5.



2815



	I	II	III
5.	1	Co	oliváceo
10.	2	Co	amarillo
15.	3	Co	azul marino

281594



	I	II	III
5.	4 <chem>Oc1ccc(cc1[N+](=O)[O-])=N=Nc2c(N)ccc3cc(S(=O)(=O)NC)ccc32</chem>	Co	verde
10.	5 <chem>Oc1ccc(cc1[N+](=O)[O-])=N=Nc2c(Nc3ccccc3C(=O)O)ccc3ccccc23</chem>	Cr	verde
15.	6 <chem>Cc1c(Cl)ccc(C)c1N2C(=O)N(C)C(=O)N2C(=O)c3ccc(O)c([N+](=O)[O-])c3</chem>	Cr	rojo azulado



281594

	I	II	III
5.	7		
	 <chem>Cc1nn(Cc2cc(Cl)cc(Cl)c2)nc1N=Nc3cc(O)c([N+](=O)[O-])cc3</chem>	Cr	rojo azulado
10.	8		
	 <chem>Cc1nn(Cc2cc(Cl)cc(O)c2)nc1N=Nc3cc(Cl)ccc3O</chem>	Co	anaranjado
15.	9		
	 <chem>Cc1nn(Cc2c3ccccc3c(O)c2)nc1N=Nc4cc(Cl)cc([N+](=O)[O-])c4</chem>	Cr	gris
20.	10		
	"	Co	"



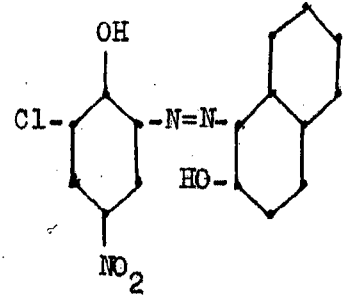
281594

	I	II	III
5.	11 <chem>Oc1ccc(Cl)cc1=N=Nc2c(O)c(Cl)cc(Cl)c2</chem>	Co	violado
10.	12 <chem>Oc1cc(Cl)cc(Cl)c1=N=Nc2c(C)nn(C(=O)O)c2-c3ccccc3</chem>	Cr	escarlata
15.	13 <chem>Oc1ccc(Cl)cc1=N=Nc2c(O)ccc(NC(=O)CC)c2</chem>	Co	pardo



5.

14

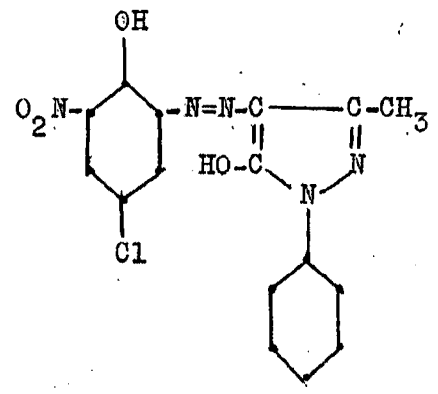


Cr

pardo
violado

10.

15

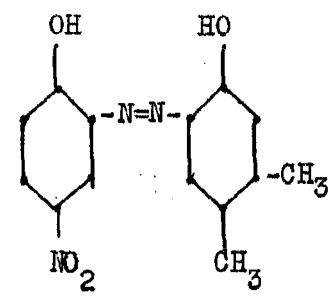


Co

anarenjado

15.

16



Co

pardo



EJEMPLO 5

281594

- Se deslién en 150 partes de agua y 100 partes de alcohol isopropílico 17,2 partes del colorante a base de 1-hidroxi-2-aminobencen-4-sulfonamida diazoada y 2-hidroxi-naftalina. Después de añadir 10 partes de nitrocelulosa, 50 partes de una solución de acetato de cobalto que contiene 1,5 partes de cobalto y 10 partes de acetato sódico cristalizado, se hierve en reflujo durante dos horas. A continuación se destila el alcohol, y el residuo se filtra y se lava con agua. El preparado colorante, una vez seco, constituye un polvo pardo oscuro, que se disuelve en nitro-laca dando coloración rojo azulada.

EJEMPLO 6

- 30 partes del complejo mixto cromado de los colorantes a base de 4-nitro-2-amino-1-hidroxibenceno, diazoado, con 2-hidroxinaftalina, por una parte, y de 4-nitro-2-amino-1-hidroxibenceno, diazoado, con 1-acetilamino-7-hidroxinaftalina, por otra parte, se transforman en una sal de difenilguanidina según el procedimiento de la solicitud de patente nº 3912/62 (Caso 5054). La sal guanidínica obtenida se deslié por agitación en 500 partes de alcohol n-propílico al 50 % y, después de añadir 40 partes de acetilcelulosa, se calienta hasta ebullición, agitando, y se mantiene durante una hora en reflujo. A continuación se destila el alcohol y se filtra el residuo. El preparado colorante obtenido tiñe la solución acetilcelulósica, según la proporción empleada, en tonos grises neutros hasta negros, de extraordinaria solidez a la luz.



EJEMPLO 7

23.594

Se suspenden en 400 partes de alcohol n-pro-
pílico al 50% 15 partes del colorante a base de 5-nitro-
2-amino-1-hidroxibenceno diazoado y 2-hidroxi-naftalina.
5. Después de añadir 50 partes de una solución de cobalto
y ácido tartárico que contiene 0,025 partes de cobalto
y 0,025 partes de ácido tartárico, se agregan 15 partes
de una solución de hidróxido sódico al 15%, así como 20
partes de acetato sódico cristalizado, y se calienta una
10. hora en reflujo, agitando. A continuación se añaden 20
partes de cloruro sódico y 20 partes de acetilcelulosa
y se vuelve a hervir una hora en reflujo. A continuación
se acaba como en el ejemplo anterior y de ese modo se
15. obtiene un polvo de color negro violado, que tiñe la
solución acetilcelulósica con tonos violados que tiran
al azul.

EJEMPLO 8

Se deslíen en 500 partes de alcohol
isopropílico al 50% 30 partes del complejo cobáltico del
20. colorante a base de 2-amino-1-hidroxibenzen-4-sulfonamida
diazoado y 2-hidroxinaftalina, que precipita el complejo
como sal isopropilamínica. Después de la adición de 40
partes de acetilcelulosa en polvo, se hierve la mezcla
en reflujo durante 1 hora, agitando. Una vez destilado
25. el alcohol, se obtiene un preparado colorante que, des-
pués de filtrado, lavado y secado, tiñe la solución ace-
tilcelulósica con tonos rojos que tiran al azul.



EJEMPLO 9

281594

5. Se suspenden en 100 partes de agua 200 partes de alcohol n-propílico 17 partes del colorante a base de ácido 2-amino-bencen-1-carboxílico diazoado y 1-(2'-metil-fenil)-3-metil-5-pirazolona. Después de añadir 100 partes de una solución de acetato crómico que contiene 2,6 partes de cromo, se hierve durante 20 horas en reflujo. A continuación se agregan 20 partes de acetato sódico cristalizado y 20 partes de acetilcelulosa en polvo y
10. se agita de nuevo en reflujo durante 1 hora. Se acaba como en los demás ejemplos y se obtiene un preparado colorante de color amarillo oscuro, que se disuelve en solución acetilcelulósica dando coloración amarilla verdosa de extraordinaria solidez a la luz.

15. EJEMPLO 10

20. 40 partes de acetilcelulosa en polvo se incorporan a 400 partes de éster etílico del ácido acético y se agita durante algún tiempo a 40-45°. A la masa gelatinosa así obtenida se añade una suspensión de 34,3 partes del colorante a base de 1-hidroxi-2-aminobencen-4-sulfonamida diazoadada y 2-hidroxinaftalina, 300 partes de agua, 20 partes de acetato sódico cristalizado y 100 partes de una solución de acetato de cobalto que contiene 0,05 partes de cobalto y se agita durante 1 hora en reflujo.
25. Después de añadir 400 partes de agua, se destila el éster etílico por medio de vapor de agua. Queda un preparado colorante fibroso, que en forma seca se disuelve con solución acetilcelulósica dando coloración roja que tira al azul.



E J E M P L O 11

281594

- En 200 partes de éster etílico de ácido acético se disuelven con agitación 20 partes de nitrocelulosa. Seguidamente se añade una suspensión de 16 partes del colorante a base de 4-cloro-2-amino-1-hidroxibenceno diazoado
5. y 1-fenil-3-metil-5-pirazolona en 150 partes de agua, 50 partes de una solución de acetato de cobalto que contiene 0,025 moles de cobalto, y 20 partes de acetato sódico y se hierve 1 hora en reflujo. A continuación se diluye con
10. 200 partes de agua y se destila al éster etílico de ácido acético. El preparado colorante, secado, se disuelve en etanol dando coloración anaranjada.

Ejemplo de tintura

- Agitando, se esparcen en 1000 partes de una
15. solución para hilar, constituida por 26% de acetilcelulosa y 74% de acetona, 8 partes del preparado colorante sintetizado según las indicaciones del ejemplo 1. Después de la adición del colorante, se prosigue la agitación hasta que se origina una solución límpida y homogénea.
20. La solución para hilar así obtenida puede hilarse directamente, sin filtración y por los métodos usuales en una instalación para hilatura en seco y proporciona un hilo brillante de color rojo subido.



EJEMPLO 12

281594

- Se deslíen en 150 partes de agua 17,6 partes del colorante a base de 4-nitro-2-amino-1-hidroxibenceno diazoado y 1-(4'-metilfenil)-3-metil-5-pirazolona. Después
5. de añadir una solución compleja cobáltica a base de 50 partes de una solución acuosa, obtenida por disolución de sulfato de cobalto y ácido tartárico en agua y que contiene 1,47 partes de cobalto y 3,75 partes de ácido tartárico, y 10 partes de una solución de hidróxido sódico
10. al 30%, así como 20 partes de acetato sódico, 200 partes de alcohol propílico normal y 5 partes de ácido acético glacial, se agita durante 1 hora en reflujo. Se añaden luego 55 partes de acetilcelulosa granulada, se agita durante 30 minutos todavía en reflujo y seguidamente
15. se destila en alcohol. Se separa el preparado colorante por filtración y se le seca. El producto así obtenido se disuelve en solución acetilcelulósica dando color anaranjado.



N O T A

281594

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de las solicitudes de las patentes suizas núms. 12008/61 del 16 de Octubre de 1961 y 9686/62 del 13 Agosto de 1962, existiendo en ellas unidad de invención.

5.

1. Procedimiento para obtener preparados colorantes metalizados pobres en electrolitos, caracterizado por el hecho de que se tratan colorantes orgánicos, metalizados, con ésteres de celulosa en medio acuoso.

10.

2. Procedimiento conforme a lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que la reacción de compuestos metálicos complejos de colorantes azoico con acetatos de celulosa se realiza en presencia de un agente de imbibición.

15.

3. Procedimiento conforme a lo definido en la reivindicación 2, caracterizado por el hecho de que la reacción se efectúa durante la preparación de los complejos.

20.

4. Procedimiento conforme a lo definido en una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por el hecho de que en concepto de colorantes metalizados se emplean compuestos crómicos o cobálticos complejos de colorantes

281594



o-hidroxi-o'-amino- o bien o,o'-dihidroximonoazoicos carentes de grupos sulfónicos y carboxílicos.

5. Procedimiento conforme a lo definido en la reivindicación 4, caracterizado por el hecho de que se emplean complejos 1:2.

6. Procedimiento conforme a lo definido en una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por el hecho de que en concepto de ésteres de celulosa se emplean acetatos.

10. 7. Procedimiento conforme a lo definido en una de las reivindicaciones 2 a 6, caracterizado por el hecho de que como agentes de imbibición se emplean alcoholes o ésteres alifáticos.

15. 8. Procedimiento conforme a lo definido en una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por el hecho de que se emplea menos de 4 veces, y para mayor ventaja entre 0,3 y 1,2 veces, más acetato de celulosa que colorante.

9. Procedimiento para obtener preparados colorantes metalizados.

20. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 20 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 15 de Octubre de 1962

CIBA, S.A.
p.a.

JAIMÉ ISEÑ MIRALES

P.P.

