

349719



Case 6104/E

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

por "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR PRODUCTOS DE TRANSFORMACION DE COMPUESTOS METÁLICOS COMPLEJOS DE COLORANTES AZOICOS" a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, residente en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Se ha descubierto que se pueden preparar nuevos y valiosos productos de la transformación de compuestos metálicos complejos de colorantes azoicos, si se hacen reaccionar compuestos metálicos complejos de colorante mono-
5. azoicos, carentes de grupos de ácido sulfónico y de grupos carboxílicos no situados en posición orto respecto a un grupo azoico y que contienen un grupo de N-alcoxialquilamida de ácido sulfónico, con colorantes básicos.

Los colorantes azoicos que sirven aquí de ma-
10. teriales de partida, carentes de grupos de ácido sulfónico



- y de grupos carboxílicos no situados en posición orto respecto a un grupo azoico, provistos de metal (por ejemplo, aluminio o uno de los metales con números de orden de 24 a 29 inclusive, como níquel o cobre o, sobre todo, cobalto o cromo) ligado en complejo, y eventualmente también de dos o más de estos metales y que contienen un grupo de N-alcóxi-alquilamida de ácido sulfónico, son en parte ya conocidos, pueden prepararse por métodos ya conocidos tratanto los colorantes no metálicos con agentes donadores de metal, por ejemplo en medio ácido, neutro o alcalino, en descubierto o bajo presión y eventualmente en presencia de aditivos apropiados que aumenten la solubilidad o favorezcan la formación de complejos. Particularmente aptos son los colorantes monoazoicos metalizados que se obtienen cuando se hacen actuar sobre colorantes o-carboxi-o'-oximonoazoicos o sobre colorantes o-oxi-o'-aminomonoazoicos, y sobre todo sobre colorantes o-o'-dioximonoazoicos, agentes donadores de metal (ventajosamente, donadores de cromo o cobalto), de tal manera que se originen compuestos metálicos complejos que contengan por molécula de colorante monoazoico menos de un átomo de metal y, preferentemente, alrededor de $\frac{1}{2}$ átomo de metal. Tales compuestos metálicos complejos, de los que ya se conocen algunos, pueden prepararse, por ejemplo, haciendo actuar, en la reacción molecular 1:1:1, un agente donador de metal sobre colorantes monoazoicos metá-
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.



- lizables, carentes de grupos de ácido sulfónico y de grupos carboxílicos no situados en posición vecina respecto al grupo azoico, de los cuales colorantes uno por lo menos contenga un grupo de N-alcoxialquilamida de ácido sulfónico.
5. Estos dos colorantes monoazoicos pueden ser iguales o diferentes. Uno de ellos, y de preferencia los dos, deben contener un grupo de N-alcoxialquilamida de ácido sulfónico. Se pueden preparar por métodos ya conocidos; por ejemplo, por copulación de un compuesto o-carboxi- u o-oxi-diazoico provisto de grupos de N-alcoxialquilamida de ácido sulfónico
10. (por ejemplo, de la serie bencénica) con un compuesto que copule en posición vecina a un grupo amínico o hidroxílico ligado aromáticamente (es decir, un grupo hidroxílico ligado aromáticamente o un grupo ceto enolizable o, respectivamente,
15. te, enolizado).
- La introducción del grupo de N-alcoxialquilamida de ácido sulfónico en el componente colorante (por ejemplo, en el componente diazoico o en el componente de copulación, o también en el colorante azoico ya obtenido por copulación) se efectúa convenientemente por reacción del sulfo-
20. cloruro respectivo con una alcoxialquilamina, según métodos ya conocidos. En calidad de alcoxialquilaminas utilizables están indicadas sobre todo las que presentan por lo menos 5 átomos de carbono. Se las puede preparar por reacción
25. de un alcohol aminalquílico con un alcohol alquílico; por



ejemplo, por reacción de etanolamina, propanolamina, isopropanolamina, butanolamina o hexanolamina con un alcohol alifático o cicloalifático, como metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanoles, alcoholes amílicos, alcoholes hexílicos, alcohol ciclohexílico, alcoholes octílicos (por ejemplo, 2-etilhexanol) o alcoholes de peso molecular elevado (por ejemplo, alcohol undecílico, laurílico, cetílico, estearílico o alcohol oleílico, miristílico o behenílico).

10. En lugar de prepararse por eterificación, las alcoxialquilaminas en cuestión, y sobre todo las alcoxipropilaminas (o respectivamente las alcóxi-2- (o 3)-metilpropilaminas), pueden prepararse de manera sencilla por reacción de los alcoholes citados antes con nitrilos de ácidos insaturados e hidrogenación catalítica consecutiva; por ejemplo, por reacción con acrilonitrilo, nitrilo de ácido crotónico, cianuro alílico o metacrilonitrilo.

20. El tratamiento de los colorantes monoazoicos provisto de grupos de N-alcóxialquilamida de ácido sulfónico con el agente donador de metal se realiza preferentemente en medio débilmente ácido hasta alcalino. En consecuencia, están indicados con agentes donadores de metal los compuestos metálicos que son estables en medio alcalino, como por ejemplo los compuestos metálicos (en particular, cobálticos o crómicos) de ácidos oxicarboxílicos o dicarboxílicos alifáticos que contienen el metal en enlace complejo.
- 25.



- Como ejemplos de ácidos oxicarboxílicos y dicarboxílicos alifáticos cabe citar, entre otros, el ácido oxálico, el ácido láctico, el ácido glicólico, el ácido cítrico y, en particular, el ácido tartárico; mientras que de los ácidos o-oxicarboxílicos aromáticos cabe señalar, 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 no substituido ulteriormente. En calidad de agentes donadores de cobalto pueden emplearse también compuestos simples del cobalto bivalente, como el sulfato o el acetato de cobalto.
- 5.
- 10.

- Como colorantes básicos pueden emplearse colorantes de las series arilmetánica, azoica, tiacínica, acínica y oxacínica; se eligen con ventaja los colorantes básicos que carecen de grupos de ácido sulfónico. En calidad de colorantes de la serie arilmetánica están indicados principalmente los de la serie xanténica o de la serie di- o tri-arilmetánica, que presentan a lo menos dos grupos amínicos substituidos, y preferentemente los que presentan los grupos amínicos en posición para respecto al átomo central de carbono.
- 15.
- 20.

- La reacción conforme a este invento de los compuestos metálicos complejos de colorantes del tipo que se ha indicado con los colorantes básicos puede efectuarse a la temperatura ambiente o con calor, eventualmente en
- 25.



presencia de disolventes orgánicos. De conveniencia se añade uno o varios de estos colorantes básicos (o respectivamente de sus sales) a una solución acuosa de uno de los compuestos metálicos complejos de colorante que entran:

5. en consideración, lo que hace que el producto de reacción respectivo se precipite en forma fácil de filtrar y pueda ser aislado. La reacción puede llevarse a cabo con soluciones de colorante de distinto índice de pH, pero de preferencia con las de un pH entre 4 y 6. En muchos casos, la

10. mezcla reaccional que aparece al transformar los colorantes desmetalizados de los correspondientes compuestos metálicos complejos puede emplearse directamente para la reacción.

Los productos de transformación de este invento pueden obtenerse también por metalización de los colorantes sulfamídicos que se ha indicado, en presencia de colorantes básicos.

15.

Los productos obtenibles por el procedimiento que aquí se expone son nuevos. Constituyen productos de transformación (sales) de colorantes básicos con compuestos metálicos complejos de colorantes azoicos que carecen de grupos de ácido sulfónico y de grupos carboxílicos no situados en posición orto respecto a un grupo azoico y que contienen un grupo de N-alcóxialquilamida de ácido sulfónico. Estos productos de transformación son cuerpos cristalizados bien definidos.

20.

25.



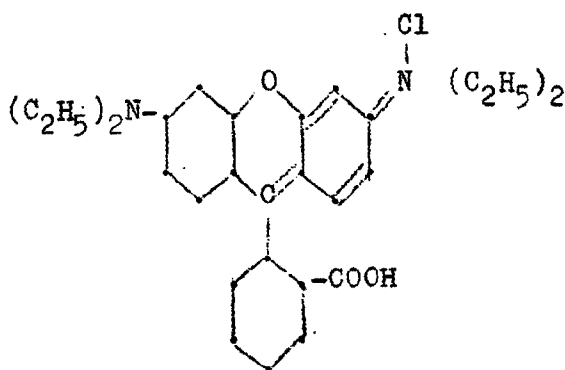
- Son solubles en los disolventes orgánicos, como ésteres, acetona, bencina, benceno y en especial alcohol. Son aptos para teñir las resinas, las ceras, los barnices y las masas plásticas de origen natural o artificial (como las hechas a base de éteres o ésteres de celulosa); por ejemplo, para teñir en la hilatura la seda de acetato, lo mismo que para teñir polímeros naturales o sintéticos, como superpoliamidas y superpoliuretanos, y para estampar diversos materiales (por ejemplo, papel). Las tinturas que se obtienen con los productos de transformación de este invento se distinguen por muy buena resistencia a la luz. En comparación con los productos de reacción conocidos que se derivan de colorantes básicos y complejos metálicos de colorantes azoicos provistos de un grupo sulfonamídico insubstituído o un grupo sulfonamídico que no contiene el grupo alcoxiarílico definido, presentan la ventaja de dar tinturas más transparentes. Además, tienen mejor solubilidad en los disolventes orgánicos indicados para su empleo, principalmente en acetona, bencina, benceno y similares.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

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 están expresadas en grados centígrados.



EJEMPLO 1

Se suspenden en una solución de 500 partes de agua a 80° y 27 partes de solución al 30 % de hidróxido sódico 44,4 partes del colorante a base de 2-amino-1-oxibencen-4-isopropoxi-propil-sulfamida, diazoada, y 1-fenil-3-metil-5-pirazolona. Después de añadir 250 partes de una solución de sulfato de cobalto con un contenido de cobalto de 1,18 %, se agita durante 30 minutos a 80-85°. Al cabo de este tiempo queda terminada la formación del complejo. Se hace entonces afluir la suspensión a una solución de 48 partes del colorante de la fórmula



en 500 partes de agua, mientras se mantiene el pH a 4 por adición de ácido acético. Después de una hora de agitación, se separa por filtración el compuesto complejo de colorante



y se le lava con agua. Una vez seco, constituye éste un polvo rojo, que se disuelve en alcohol dando coloración rojo azulado. Una solución en nitrocelulosa, sobre sustrato apropiado, pinturas brillantes de un rojo azulado.

5. Si en este ejemplo se reemplaza la 1-fenil-3-metil-5-pirazolona por 2-hidroxinaftalina, se obtiene por el mismo procedimiento un compuesto complejo de colorante que se disuelve en alcohol dando coloración violadorrojo y que proporciona capas de barniz brillantes de color rosa.

10. Se obtienen colorantes semejantes, cuyas capas de barniz tiñen con los matices que se indican en la columna IV de la tabla que sigue, se obtienen si, por el método que se ha descrito en este ejemplo, se hacen reaccionar los colorantes monoazoicos reseñados en la columna I con

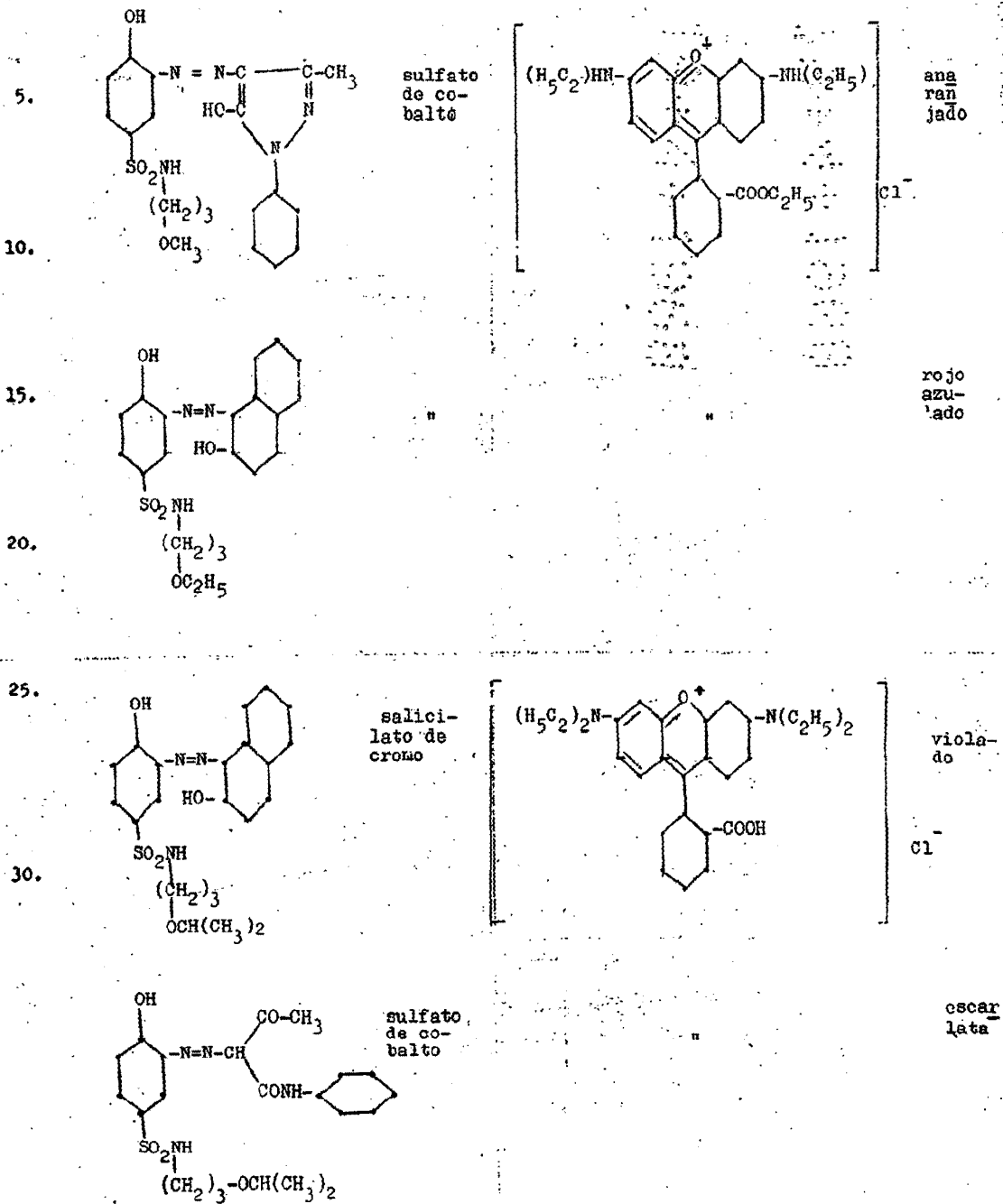
15. los agentes donadores de metal mencionados en la columna II correspondientes y se precipita, con una solución del colorante indicado en la columna III, el complejo metálico 1:2 formado.

I

II

III

Matiz

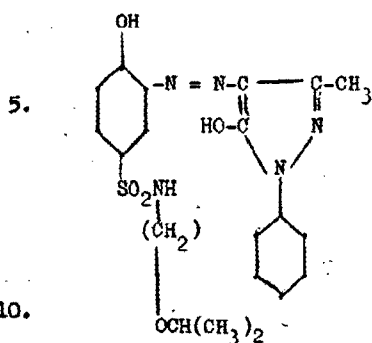


I

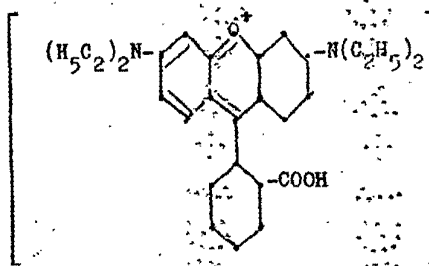
II

III

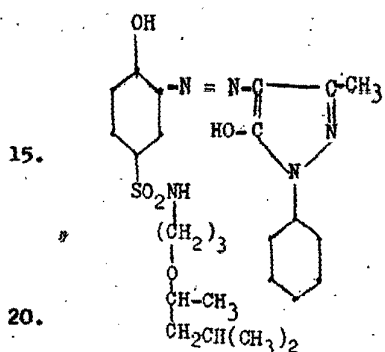
Matic



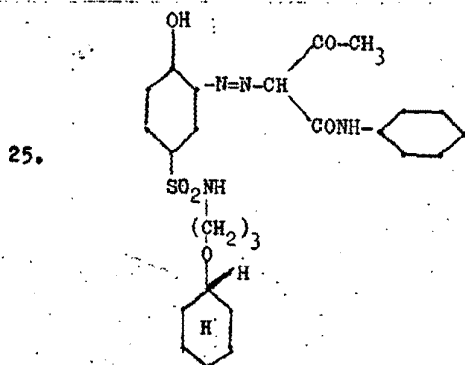
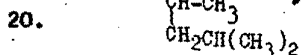
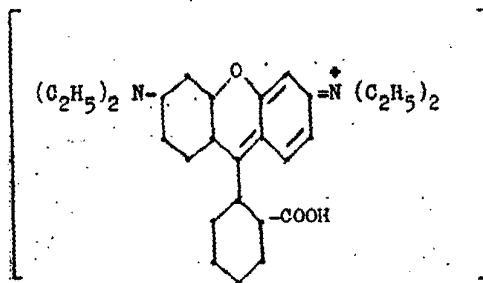
sulfato
de
cobalto



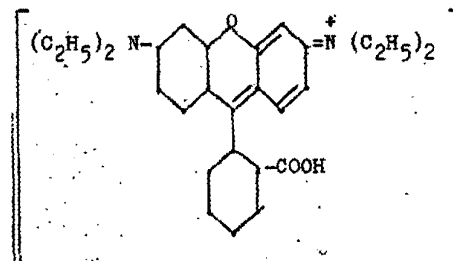
rojo
azu-
lado



"



sulfa
to de
cobal
to



escar
lata

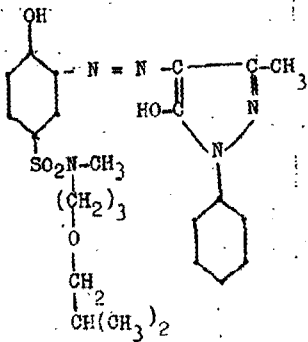
I

II

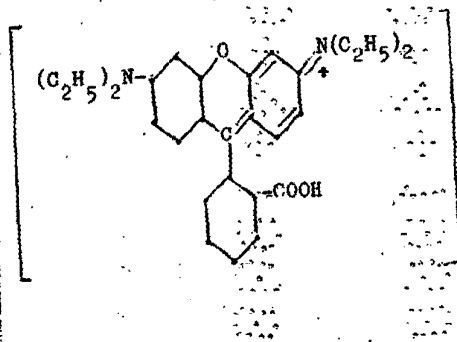
III

Matiz

5.



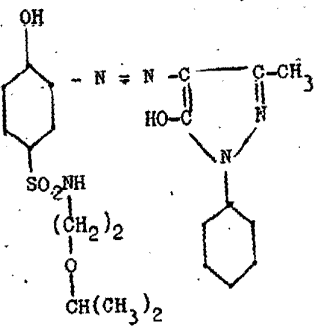
"



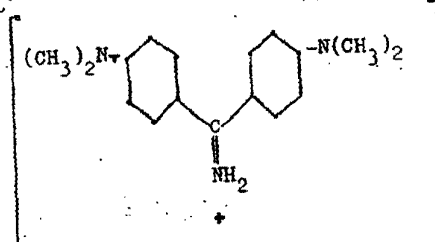
Cl⁻ rojo azulado

10.

15.



culfa-
to de
ccbal-
to

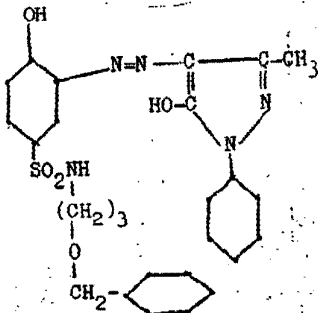


ana-
ri-
llo

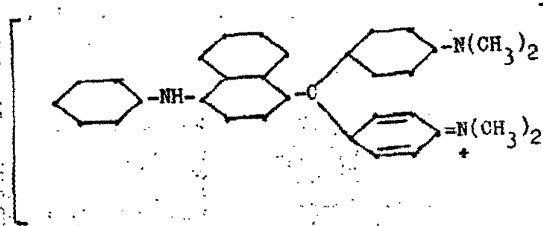
Cl⁻

20.

25.



"



ver-
de

Cl⁻



REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de las solicitudes de patentes suizas núms. 1071/67 del 25.1.67 y del 20.12.67.

5. 1. Procedimiento para preparar productos de transformación de compuestos metálicos complejos de colorantes azoicos, caracterizado por hacerse reaccionar compuestos metálicos complejos de colorantes monoazoicos, que carecen de grupos de ácido sulfónico y de grupos carboxílicos no situados en posición orto respecto a un grupo azoico y que contienen un grupo de N-alcoxialquilamida de ácido sulfónico, con colorantes básicos.
10. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplearse como materias de partida compuestos complejos, crómicos o cobálticos, de colorantes o-oxi-o'-amino- u o,o'-dioxi-monoazoicos, carentes de grupos de ácido sulfónico y de grupos carboxílicos, que contienen un grupo de N-alcoxialquilamida de ácido sulfónico.
15. 3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por emplearse los compuestos de cromo o de cobalto que contienen un átomo de cromo o de co-
- 20.



balto ligado en complejo a dos moléculas de colorante mono-
azoico.

4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por emplearse complejos metálicos de colorantes azoicos cuyo grupo de amida de ácido sulfónico presenta un sustituyente N-alcoxialquílico que contiene al menos 5 átomos de carbono.

5. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado en que el sustituyente alcoxialquílico es un grupo alcoxipropílico cuyo radical alcoxílico contiene preferentemente de 1 a 8 átomos de carbono .

6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por emplearse, en calidad de colorantes básicos, colorantes xanténicos que carecen de grupos de ácido sulfónico.

7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por emplearse, en calidad de colorantes básicos, colorantes di- o tri-arilmetánicos carentes de grupos de ácido sulfónico y de grupos carboxílicos.

8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por efectuarse en medio acuoso, a la temperatura del ambiente o a temperatura ligeramente elevada, la reacción de los compuestos metálicos complejos con los colorantes básicos.



9. Procedimiento para preparar productos de transformación de compuestos metálicos complejos de colorantes azoicos.

5. Según se describió y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 17 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 24 de Enero de 1967

p.a.

SAINTE JERE

K. D.

Elmado. LUIS RAY PADILLA