



405674

F.C. 7-5-75

CASE-7384/1+2=

Int. Cl.: <u>C09B</u>

405674

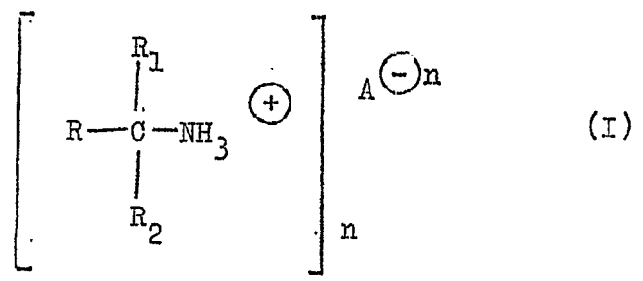
P A T E N T E  
 D E  
 I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE SALES COLORANTES"  
 a favor de la firma suiza CIBA-GEIGY AG., residente en  
 BASILEA (Suiza)

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Se ha descubierto que se llega a nuevas sales colorantes de la fórmula



5.

en la que

A significa el radical de un colorante aniónico;



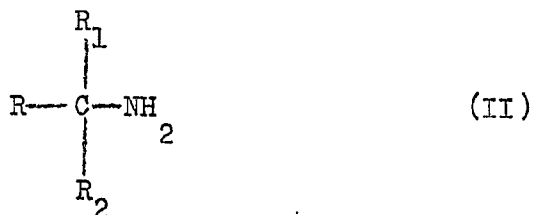
# 405674

E, R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> significan radicales alquílicos con un total de 10 a 24 átomos de carbono; y

n significa los números 1 a 4,

si se hace reaccionar un colorante aniónico con una amina de la fórmula

5.



10. En calidad de colorantes aniónicos se emplean, por ejemplo, colorantes azoicos, antraquinónicos, ftalocianínicos, nitrosos, acínicos o dioxacínicos, metínicos, azometínicos, quinacridónicos o quinoftalónicos que contienen grupos de ácido carboxílico y en particular de ácido sulfónico. También tienen excelente aptitud para la reacción conforme a este invento los complejos metálicos 1:2, desprovistos de grupos ácidos, de colorantes o,o'-dihidroxílicos, monoazoicos o monoazometínicos que presentan una carga negativa.

15. Como representantes de los colorantes azoicos provistos de grupos de ácido sulfónico cabe señalar los colorantes que se obtienen por copulación de ácidos aminobencensulfónicos diazoados (por ejemplo, ácido anilín-2-sulfónico, ácido anilín-3-sulfónico, ácido 2-nitroanilín-4-sulfónico, ácido 2-cloro-4-nitroanilín-6-sulfónico o ácido 2-metoxi-4-nitroanilín-6-sulfónico) con anilinas (por ejemplo, anilina, m-toluidina, dietilanilina o bis-cianacetilanilina), fenoles o pirazolonas (como 1-fenil-3-metil-

20.

25.

405674



-5-pirazolona, éster metílico de ácido 1-fenil-5-pirazon-3-carboxílico, ácido 1-fenil-3-metil-5-pirazon-4'-sulfónico o ácido 1-fenil-3-carboxipirazon-4'-sulfónico).

- De la serie de los colorantes antraquinónicos
5. provistos de grupos de ácido sulfónico cabe citar particularmente los ácidos 1-amino-4-fenilamino- o -4-cicloalquilamino-2-sulfónicos (por ejemplo, el ácido 1-amino-4-fenilamino-antraquinon-2-sulfónico, el ácido 1-amino-4-p-toluidamino-antraquinon-2-sulfónico, el ácido 1-amino-4-(3',4'-dimetilfenilamino)-antraquinon-2-sulfónico o el ácido 1-amino-4-ciclohexilamino-antraquinon-2-sulfónico).
- 10.

- De la serie ftalocianinica cabe señalar los ácidos suproftalocianintetrasulfónicos; y de la serie dioxacínica, el ácido 9,10-diclorotriphen-dioxacin-3,7-disulfónico, el ácido 9,10-diclorotriphen-dioxacin-1,5-disulfónico, el ácido 2,7-diciclohexilamino triphen-dioxacin-1,5-disulfónico y asimismo el producto de la sulfonación de 2,7-difenilamino-9,10-diclorotriphen-dioxacina.
- 15.

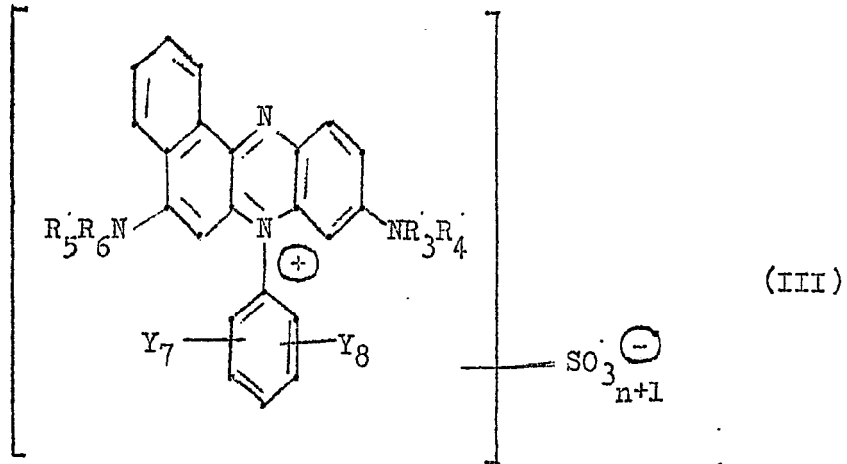
- De la serie de los colorantes nitrosos cabe citar el ácido 2-nitrodifenilamino-4-sulfónico o el ácido 2-nitro-difenilamino-4,3'-disulfónico; y de la serie de las quinftalonas, los ácidos monosulfónicos y disulfónicos de la quinoftalona y de la 3'-hidroxiquinoftalona.
- 20.

- De la serie de los colorantes acínicos cabe señalar particularmente aquellos cuya anión corresponde a la fórmula
- 25.
-



405674

5.

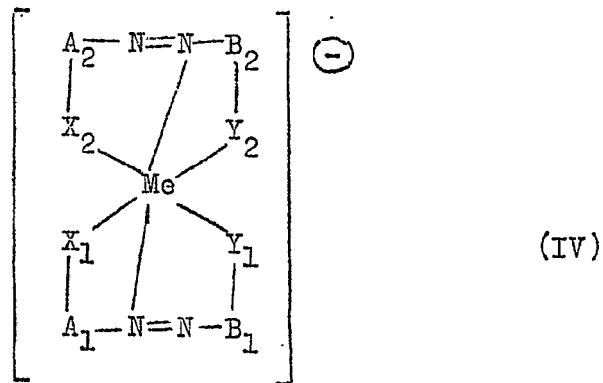


en la que

10.  $R_3, R_5, Y_7$  e  $Y_8$  significan átomos de hidrógeno o grupos alquílicos con 1 a 7 átomos de carbono;
- $R_4$  y  $R_6$  significan grupos alquílicos con 1 a 6 átomos de carbono o bien grupos fenílicos o bencílicos, eventualmente substituídos por grupos alquílicos, alcoxílicos o alquilamínicos con 1 a 6 átomos de carbono; y
15.  $n$  significa el número 1 ó 2.

Como ejemplos de colorantes complejos metálicos cabe señalar particularmente aquellos cuyo anión corresponde a la fórmula

20.



25.

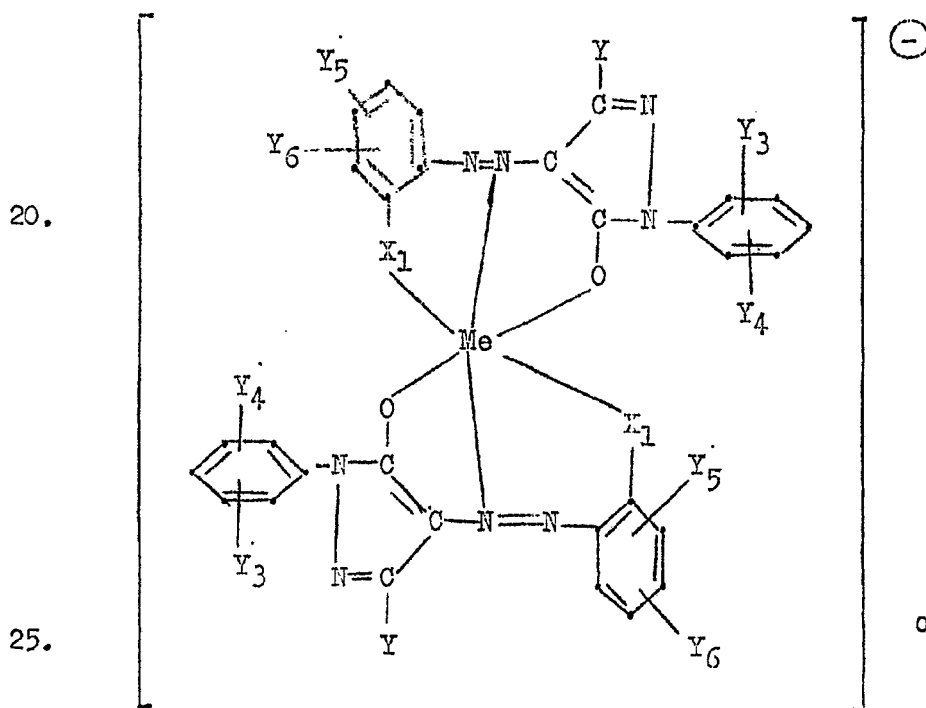


# 405674

en la que

- A<sub>1</sub> y A<sub>2</sub> significan cada uno un radical de la serie bencénica que contiene X<sub>1</sub> o respectivamente X<sub>2</sub> en posición vecina al enlace azoico;
- 5. B<sub>1</sub> y B<sub>2</sub> significan cada uno un radical de la serie bencénica, naftalínica, pirazolónica o acetotilarilamidica que contiene Y<sub>1</sub> o respectivamente Y<sub>2</sub> en posición vecina al enlace azoico;
- 10. X<sub>1</sub> y X<sub>2</sub> significan -O- o -COO-;
- Y<sub>1</sub> e Y<sub>2</sub> significan cada uno preferentemente -O-, pero también -N-R<sub>7</sub> (donde R<sub>7</sub> representa hidrógeno o un radical alquílico o arílico);
- y
- 15. Me significa cromo o cobalto.

De particular interés son los colorantes complejos metálicos cuyo anión corresponde a la fórmula

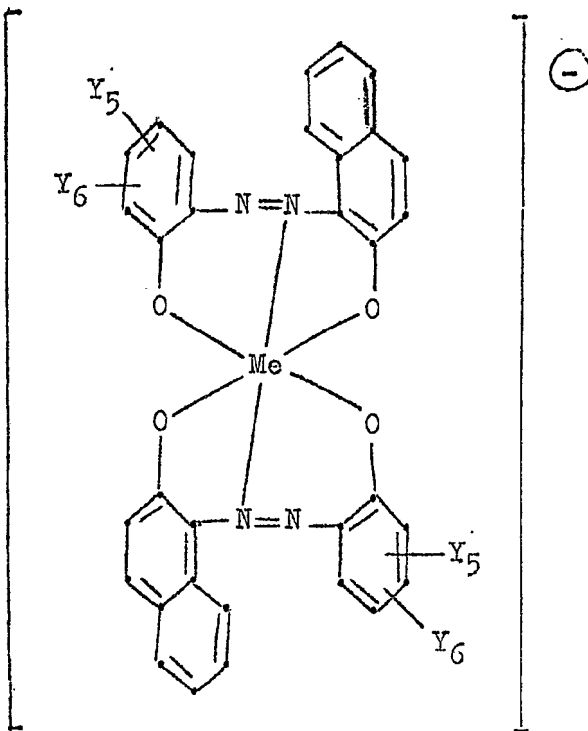


405674



5.

10.



VI

15. donde

X<sub>1</sub> significa -O- o -COO-;

Y significa un grupo metílico o alcóxicarbonílico que contiene de 1 a 6 átomos de carbono;

20.

Y<sub>5</sub> significa un átomo de hidrógeno o de halógeno o un grupo alquílico o alcóxico que contiene de 1 a 6 átomos de carbono;

Y<sub>6</sub> significa un átomo de hidrógeno, un grupo nitroso o un grupo alquilsulfinílico que contiene de 1 a 6 átomos de carbono;

25.

Y<sub>3</sub> e Y<sub>4</sub> significan átomos de hidrógeno o de halógeno o grupos alquílicos que contienen de 1 a 6 átomos de carbono; y

Me significa cromo o cobalto.

405674

- 9



Estos complejos metálicos se obtienen, por ejemplo, mediante reacción de agentes donadores de cromo o de cobalto con los colorantes azoicos metalizables correspondientes, en medio alcalino. Ejemplos de tales colorantes

- 5, azoicos metalizables son los productos de copulación a base de los componentes diazoicos y copulantes que a continuación se indican:

Componentes diazoicos

- 2-amino-4-alquil-fenoles,
10. 2-amino-4,5-dialquilfenoles,  
2-amino-1,4-dialcoxi-bencenos,  
2-amino-4- o -5-halogenfenoles,  
2-amino-4,6-dihalogen-fenoles,  
2-amino-4- o -5-alquilsulfonil-fenoles,
15. 2-amino-4- o -5-fenilsulfonilfenoles,  
2-amino-4-alcanoil-fenoles, con radical alcanoílico preferentemente inferior,  
2-amino-4-benzoil-fenol,  
éster alquílico de ácido 2-aminofenol-4-carboxílico,  
20. alquilamidas de ácido 2-amino-fenol-4-carboxílico,  
amida de ácido 2-amino-fenol-4- o -5-sulfónico,  
alquilamidas de ácido 2-amino-fenol-4- o -5-sulfónico,  
2-amino-4- o -5-nitro-fenol,  
2-amino-4-alquil-6-nitro-fenoles,
25. 2-amino-4-alquilsulfonil-5-nitro-fenoles,  
2-amino-4-ciano-fenol,  
2-amino-4-trifluorometil-fenol,  
2-amino-1-(bis-alquilsulfonil-, bis-fenilsulfonil- o  
bis-p-alquilfenilsulfonil-amino)-bencenos (después

405674



de realizada la copulación, se desdobra un grupo sulfónilico),

ácido 2-amino-benzoico o 4- o 5-sulfonamida de ácido 2-aminobenzoico y

5. 4- o 5-sulfonoalquilamida de ácido 2-aminobenzoico.

Componentes copulantes:

4-alquil-fenoles,

2,4- o 3,4-dialquilfenoles,

4-cicloalquilfenoles,

10. amida o alquilamidas de ácido 1-hidroxi-naftalin-sulfónico,

amida o alquilamidas de ácido 1-hidroxi-naftalin-3,6-bis-sulfónico,

2-hidroxi-naftalinas (por ejemplo, 2-hidroxi-8-acetilamino-naftalina o 2-amino-naftalina),

15. 1-fenil-3-alquil-5-hidroxi- o -5-amino-pirazoles,

1-(halogen-fenil-, alquil-fenil- o alquilsulfonilfenil)-3-alquil- o -3-alcoxi-5-hidroxi- o -5-amino-pirazoles,

20. 1-(sulfamoil-fenil)- o 1-(N-alquilsulfamoil-fenil)-3-alquil-5-hidroxi- o -5-amino-pirazoles,

acetoacetil-fenilamida,

acetoacetil-halogenfenilamidas, -alquilfenilamidas o

-alquilsulfonil-fenilamidas,

25. acetoacetil-(sulfamoil-fenil)-amida o

acetoacetil-(N-alquilsulfamoilfenil)-amidas.

("Alquilo" y "alcoxilo" presentan aquí en todos los casos preferentemente un número de átomos de carbono de 1 a 6; y "halógeno" significa en particular cloro o bro-

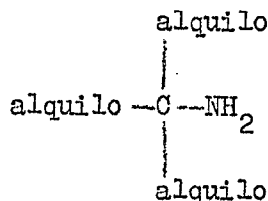


405674

mo).

5. En lugar de complejos metálicos 1:2 de colorantes azoicos pueden emplearse también los de colorantes azometínicos; por ejemplo, los que se obtienen por condensación de salicilaldehidos o 2-hidroxi-1-naftaldehidos con o-aminofenoles.

10. Aminas particularmente aptas para la preparación de las sales colorantes conformes a este invento son los productos obtenibles de la Rohm und Haas Co. con los nombres comerciales de Primene 81-R<sup>(R)</sup> y Primene JM-T<sup>(R)</sup>. Estos productos constituyen una mezcla de aminas que corresponden a la fórmula



VII

15.

de las que las del Primene 81-R tienen un total de 12 a 14 átomos de carbono y las del Primene JM-T un total de 18 a 22 átomos de carbono.

20. La formación de la sal se realiza convenientemente haciendo reaccionar una solución o suspensión de una sal alcalina del colorante aniónico con la solución acuosa de una sal soluble en agua de la amina, preferentemente una sal con un ácido graso inferior (en particular, el ácido fórmico o el ácido acético). Se actúa con ventaja a temperaturas

25. entre 40 y 80°C y con pH por debajo de 7.

Dado que las sales colorantes son insolubles en el medio de reacción acuoso, se las puede aislar por filtra-

405674



ción.

- Las nuevas sales colorantes presentan excelente solubilidad en los alcoholes, sobre todo en los alcanoles inferiores (como metanol, etanol, n-propanol o isopropanol),
5. en los éteres monoalquílicos de alquilenglicol (por ejemplo, en éter monometílico o monoetílico de etilenglicol), en alquilenglicoles (como los propilenglicoles) o en alcoholes aralifáticos (como el alcohol bencílico) o en mezclas de tales alcoholes. En el aspecto de la solubilidad en alcohol,
10. las sales colorantes conformes a este invento son superiores a las sales colorantes ya conocidas de estructuras semejantes. Son además solubles en las cetonas alifáticas inferiores (por ejemplo, acetonas, metiletilcetona, metilisobutilcetona o también ciclohexanona), en los
15. ésteres carboxílicos (por ejemplo, acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de butilo o monoacetato de glicol) y en los hidrocarburos halogenados (como cloroformo, cloruro de metileno, cloruro de etileno o tetracloruro de carbono).

20. A causa de su buena solubilidad en las cetonas indicadas antes, y particularmente en la acetona, las sales colorantes obtenibles según este invento sirven para teñir el 2 1/2-acetato de celulosa en la masa para hilar; y a causa de su buena solubilidad en los hidrocarburos alifáticos inferiores halogenados, y sobre todo en el cloro-
25. formo, se las puede emplear también para la tinción del triacetato de celulosa en la hilatura.

A causa de su buena solubilidad en los disolventes orgánicos, las nuevas sales colorantes son particular-



405674

mente aptas para teñir soluciones de polímeros (como el poliestireno o la poliamida) y en particular las soluciones alcohólicas de polímeros formadores de película.

- En concepto de soluciones alcohólicas de polímeros formadores de película deben entenderse aquí particularmente los barnices fluidos que se prestan para el empleo en los colores de estampación para la impresión Flexo. En calidad de polímeros estas soluciones contienen, por ejemplo, resinas, naturales, como la goma laca o el copal de Manila, o derivados de celulosa (por ejemplo, ésteres de celulosa, como la etilcelulosa o ésteres de celulosa como la nitrocelulosa), resinas de maleinato o resinas de fenol-formaldehído, que preferentemente están modificadas con colofonia, como los productos descritos en la patente norteamericana 2 347 923; resinas de poliamida, o sea productos de policondensación de poliaminas con compuestos policarboxílicos, que están descritos, por ejemplo, en la patente norteamericana 2 663 649; condensados de formaldehído-urea y formaldehído-melamina, condensados de cetona-formaldehído, acetatos de polivinilo o resinas de ácido poliacrílico (por ejemplo, resinas de acrilato de polibutilo) o sus mezclas.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

- Por otra parte, las soluciones alcohólicas de polímeros formadores de película pueden contener todavía las materias auxiliares usuales en la industria de los barnices, como agentes humectantes, por ejemplo bis-hidroxiálquilamidas de ácidos grasos superiores, como la bis-(beta-hidroxi-etil)-amida de ácido graso de aceite de coco.
- 25.

Estas soluciones alcohólicas de polímeros formadores de película con un contenido de sales colorantes confor-

405674



mes al invento sirven, por ejemplo, para la estampación o impresión de materias de diversa índole, como hojas metálicas (por ejemplo, de aluminio), papel, vidrio, láminas y películas de resina sintética, etcétera. Son estables en el almacenamiento y dan sobre dichos materiales revestimientos resistentes al agua.

5. Se conocen ya numerosas sales amónicas de colorantes aniónicos, de las que ninguna, sin embargo, está ligada a un grupo amínico primario con un radical alquílico terciario de 10 a 24 átomos de carbono en total. Se ha descubierto que precisamente estas sales colorantes presentan solubilidad particularmente buena en los alcoholes.

10. La patente francesa 1 359 439 describe, por ejemplo, sales amónicas de complejos crómicos 1:1 de colorantes azoicos y azometínicos en los que el aminonitrógeno contiene a lo menos un radical alifático cuya cadena de carbono está interrumpida por oxígeno. A las patentes que tienen por objeto sales amónicas de colorantes cuyo grupo amínico primario no presenta sin embargo ningún radical alquílico terciario más alto, pertenecen en particular las patentes norteamericanas 2 095 077, 2 555 603, 2 628 960 y 2 937 165, las patentes alemanas 703 546, 740 697, 743 848 y 890 251, la patente francesa 1 199 654, la patente británica 994 979 y la patente japonesa 12 915/66. Los colorantes descritos en estas patentes se diferencian de los colorantes conformes a este invento en que el grupo amínico se halla en forma secundaria o terciaria o en que a un grupo amínico primario está ligado un radical alquílico primario o secundario o respectivamente un radical arílico. Las sa-

405674



les colorantes conformes a este invento pueden emplearse también como viradores electrofotográficos.

En los ejemplos que siguen, mientras no se haga constar otra cosa, los porcentajes significan porcentajes en peso.

5.

Ejemplo 1

- En el curso de 1/2 hora se introducen en 150 cc de formamida a 120-130°C 33 g del colorante monoazoico obtenido por copulación con 1-fenil-3-metil-5-pirazolona de ácido 2-aminobenzoico diazoado, simultáneamente con 14,7 g de acetato de cromo (de 19,5% de contenido de cromo). El colorante entra en solución en forma de complejo de cromo. Se mantiene la temperatura a 120-130°C hasta que la cromación está terminada, lo que requiere de 1 1/2 a 2 horas.
10. Luego se enfría hasta 80-90°C la fusión de formamida y se la introduce en 1000 cc de una solución acuosa de 11 g de Primene 81-R y 3 g de ácido fórmico al 85%. El colorante de complejo metálico se precipita como sal amónica insoluble en agua, al principio en forma ligeramente floculenta.
15. Se agita por 1 hora a la temperatura del ambiente, se calienta luego a 60°C, se mantiene a esta temperatura durante 2 horas y a continuación se filtra. El residuo del filtro se lava a fondo con 2000 cc de agua a 40-50°C, ligeramente acidulada con ácido fórmico, se filtra bien por succión y se seca a 80°C. La nueva sal colorante constituye un polvo amarillo, que se disuelve muy bien en los alcoholes inferiores y las cetonas, dando color amarillo.
- 20.
- 25.

Ejemplo 2

Si en lugar de los 11 g de Primene 81-R se emplean

405674



- 16 g de Primene JM-T, se obtiene, procediendo de la misma manera que se ha expuesto en el Ejemplo 1, la sal de Primene JM-T del colorante complejo metálico, la cual presenta iguales propiedades que la sal de Primene 81-R, en particular muy buena solubilidad en los alcoholes inferiores y las cetonas.
- 5.

Ejemplo 3

- Se disuelven en 200 cc de dimetilformamida a 70-80°C 88,9 g de la sal sódica del complejo 1/2-crómico a base del colorante monoazoico obtenido por copulación con 1-fenil-3-metil-5-pirazolona de 6-nitro-2-amino-4-terciamilfenol diazoado y luego se instila esta solución en 1500 cc de una solución acuosa de 23 g de Primene 81-R y 8 g de ácido fórmico al 85%. Después de agitar brevemente el precipitado a la temperatura ordinaria, se calienta la mezcla reaccional a 50-60°C y se la mantiene por unas 4 horas a esta temperatura. A continuación se filtra, se lava con 2000 cc de agua caliente a 40°C que está ligeramente acidulada con ácido fórmico, se filtra vigorosamente por succión y se seca a 80°C. La nueva sal colorante constituye un polvo rojo que presenta excelente solubilidad en los alcoholes inferiores, las cetonas y los halohidrocarburos alifáticos.
- 10.
- 15.
- 20.

Ejemplo 4

- Si en el Ejemplo 3 se emplean, en lugar de los 23 g de Primene 81-R, 34 g de Primene JM-T, procediendo en lo demás de la misma manera, se obtiene la sal de Primene JM-T del colorante complejo crómico utilizado. Esta sal tiene las mismas propiedades que la sal de Primene 1-R, en particular muy buenas propiedades de solubilidad.
- 25.



405674

En la tabla que sigue se reseñan otros colorantes de buena solubilidad en alcohol, los cuales se obtienen si, siguiendo las indicaciones de los ejemplos anteriores, se hacen reaccionar con el acetato del metal indicado en la columna 1 los colorantes monoazoicos obtenidos por copulación de los compuestos diazoicos de los aminobencenos reseñados en la columna 2 con los componentes copulantes indicados en la columna 3, para formar los respectivos complejos metálicos 1:2, y se convierten éstos últimos en las sales con Primene 81 o Primone JM-T. En la columna 4 se indica el color de la solución en etanol.

	1	2	3	4
Nº	Metal	Componente diazoico	Componente copulante	Color de la solución con etanol
5.	Cr	2-aminofenol-5-etil-sulfona	1-fenil-3-metil-pirazolona-5	rojo-anaranjado
6	Cr	5-nitro-2-aminofenol-4-metilsulfona	1-fenil-3-metil-pirazolona-5	rojo
7	Cr <sup>+</sup>	4-nitro-2-amino-4-terciamilfenol	1-fenil-3-carboxi-pirazolona-5	rojiazul
8	Co	4-nitro-2-amino-terciamilfenol	1-fenil-3-metil-pirazolona-5	rojo cuproso
9	Cr	0,5 moles del colorante a base de: complejo 4-nitro-2-aminofenol mixto de: nol	1-fenil-3-metilpirazolona-5	pardo
		0,3 moles del colorante a base de: 4-nitro-2-aminofenol	2-nafteno	
		0,2 moles del colorante a base de: 5-nitro-2-aminofenol	2-nafteno	



405674

	1	2	3	4
Nº	Metal	Componente diazoico	Componente copulante	Color de la solución con etanol
10	Cr	2-aminofenol	2-nafteno	violado
11	Cr	4-cloro-5-nitro-2-aminofenol	metilamida de ácido 1-hidroxinaftalín-3,6-disulfónico	azul
12	Cr <sup>++</sup>	éter dimetílico de 2-aminohidroquinona	dimetilamida de ácido 1-hidroxinaftalín-3-sulfónico	azul
13	Co	4-nitro-2-amino-terciamilfenol	2-naftilamina	negro
14	Cr	0,3 moles del colorante a base de: complejo mixto de: 4-nitro-2-amino-fenol	2-nafteno	negro
		0,4 moles del colorante a base de: 5-nitro-2-amino-fenol	2-nafteno	
		0,3 moles del colorante a base de: 5-cloro-2-aminofenol	2-nafteno	

\* Para este colorante deben introducirse 3 moles de Pri-mene por mol de Cr.

++ Este colorante monoazoico debe cromarse en forma des-metilante.

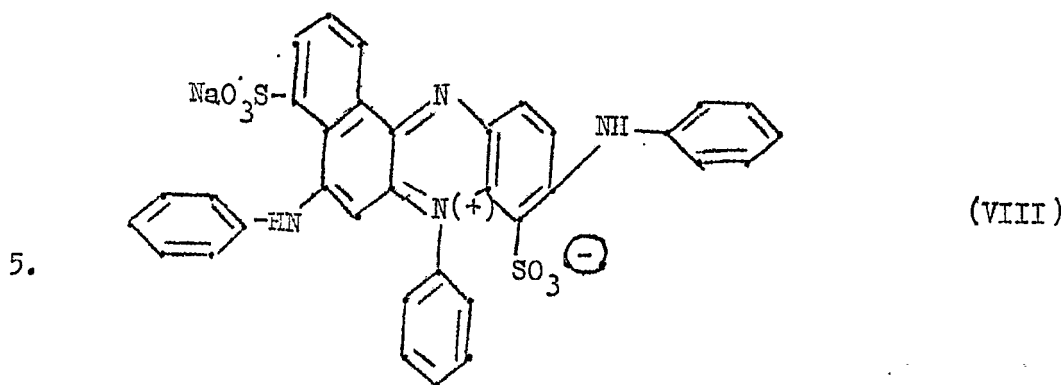
20.

Ejemplo 15

Se suspenden en 1700 cc de agua caliente a 80°C, durante 1/2 hora, 64,8 g del colorante acínico de la fórmula

9 000 1972

405674



10. En esta suspensión se instila a 40°C, en el curso de una hora, una solución de 32 g de Primene JM-T y 12 g de ácido fórmico al 85% en 300 cc de agua. La sal amínica que se va formando del colorante aparece al principio en forma ligeramente gelatinosa. Se agita todavía 5 a 6 horas a 40-45°C, con lo cual el producto toma forma bien cristalizada y puede, por filtración, separarse con facilidad de las aguas
15. madres, prácticamente incoloras. Se le lava todavía con 2000 cc de agua, ligeramente acidulada con ácido fórmico, y luego se le seca. El producto constituye un polvo negro azulado, que se disuelve muy bien en los alcoholes inferiores y las cetonas, dando coloración azul rojiza.

20. Ejemplo 16

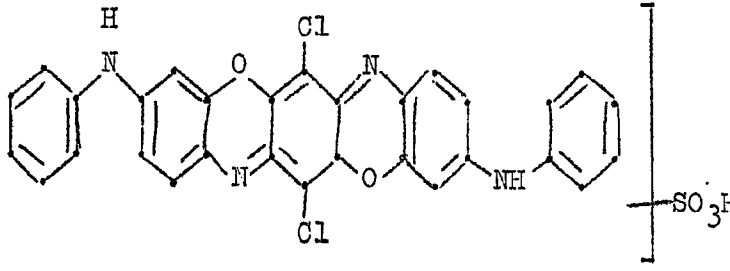
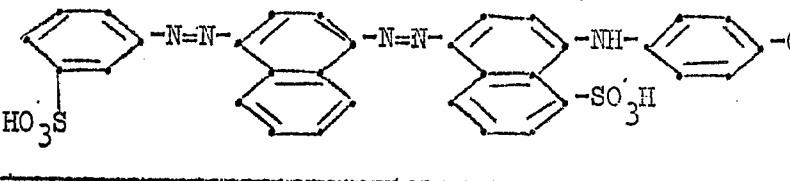
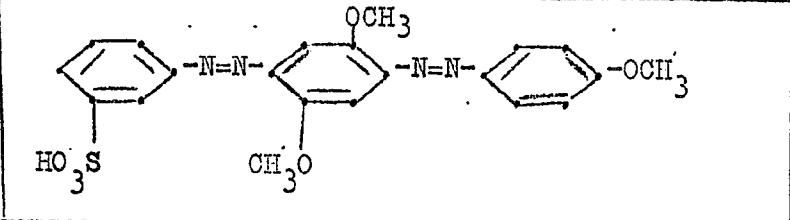
Se obtiene un producto de propiedades enteramente iguales si en el Ejemplo 15, procediendo en lo demás de la misma manera, se emplean 22 g de Primene 81-R en vez de los 32 g de Primene JM-T.

25. Si en lugar del colorante acínico empleado en el Ejemplo 15 se emplean cantidades equimoleculares de uno de los colorantes reseñados en la tabla que sigue y siguiendo

405674



las indicaciones del Ejemplo 15, se hace reaccionar con Primene 81-R o con Primene JM-T, se obtienen sales de buena solubilidad en alcohol, con el color de solución que se indica en la columna 2.

5.	Nº	Colorante	Color de la solución en etanol
	17	ácido 1-amino-4-ciclohexilamino-antraquinon-2-sulfónico	azul
	18	ácido 1-amino-4-(3',4'-dimetilfenilamino)-antraquinon-2-sulfónico	azul
10.	19		azul
	20	ácido cuproftalocianin-3,4',4'',4'''-tetrasulfónico	turquí
15.	21		azul
	22		anaranjado

4056749 AGO 1972



Si se emplean, en lugar del colorante obtenido en el Ejemplo 15, cantidades equimolares de uno de los colorantes monoazoicos reseñados en la tabla que sigue, obtenidos por copulación del compuesto diazoico del aminobenceno indicado en la columna 1 con el componente de copulación indicado en la columna 2, y se hace reaccionar con Primene 81-R o con Primene JM-T, se obtienen sales de buena solubilidad en alcohol, que tienen el color de solución indicado en la columna 3.

	1	2	3	
Nº	Componente diazoico	Componente copulante	color de la solución en etanol	
10.	23	ácido 2-aminobencen-sulfónico	éster metílico de ácido 1-fenilpirazolón-3-carboxílico	amarillo
15.	24	ácido 2-aminobencen-sulfónico	ácido 1-fenil-3-carboxipiraxolón-4'-sulfónico	amarillo
	25	ácido 2-nitroanilín-4-sulfónico	1-fenil-3-metilpirazolóna	amarillo
	26	ácido 2-nitroanilín-4-sulfónico	ácido 1-fenil-3-metilpirazolón-4'-sulfónico	amarillo
20.	27	ácido 4-nitroanilín-2-sulfónico	N,N-bis-cianoetilánilina	anaranjado
	28	ácido 2-metoxi-4-nitroanilín-6-sulfónico	ácido 2-metilamino-8-naftén-6-sulfónico	azul

Ejemplo 29

Se introducen en 400 cc de formamida, a tempera-



405674

- tura de 115 a 120° y en el curso de una hora, 38,3 g del colorante monoazoico que se obtiene por copulación con ácido 1-fenilpirazolon-3-carboxílico de 6-nitro-2-amino-4-metilfenol diazoado, junto con 15,2 g de acetato de cromo (con 20,5 % de contenido de cromo). El colorante entra en solución en forma de complejo crómico. La metalización queda terminada al cabo de 3 a 4 horas. Se enfría hasta 80-90° la fusión de formamida y, en el curso de 30 minutos, se la introduce a la temperatura del ambiente en una solución de 35 g de Primene 81-P en 10 cc de ácido fórmico al 85% y 2000 cc de agua. Se agita durante 2 horas a la temperatura del ambiente y luego se calienta cuidadosamente hasta 35° y se mantiene esta temperatura durante unas 14 horas. A continuación se filtra, se lava con 2000 cc de agua que se ha ajustado con un poco de ácido fórmico a punto de ligera acidez al tornasol, se filtra vigorosamente por succión y se seca.
- 5.
- 10.
- 15.

- El producto obtenido, que constituye la sal de Primene 81-R del compuesto de cromo utilizado, es un polvo rojo, que se disuelve muy bien en los alcoholes inferiores y las cetonas dando coloración rojoazulada. Es particularmente apto para teñir el poliestireno.
- 20.

#### Ejemplo 30

- Si en lugar de los 35 g de Primene 81-R se emplean 52 g de Primene JM-T, se obtienen procediendo de la misma manera que se ha expuesto en el Ejemplo 1, la sal de Primene JM-T del colorante complejo crómico utilizado. Esta sal tiene propiedades muy semejantes a las de la sal de Primene 81-R, en particular muy buenas propiedades de solubilidad.
- 25.

405674-9



En la tabla que sigue se reseñan otros colorantes de propiedades muy semejantes, que se obtienen si, siguiendo las indicaciones de los Ejemplos anteriores, se hacen reaccionar con el acetato del metal reseñado en la columna 1 los colorantes obtenidos por copulación de los compuestos diazoicos de los aminobenceno reseñados en la columna 3 con los componentes de copulación reseñados en la columna 4, para formar los respectivos complejos metálicos 1:2 y se convierten éstos, con Primene 81-R o Primene JM-T, en las sales respectivas. La columna 5 indica el color de la solución en etanol.

TABLA I

Ejemplo Nº	Metal	Componente diazoico	Componente de copulación	Color de la solución en alcohol	
15.	31	Co	ácido 2-amino-4-metil-fenol-6-carboxílico	1-fenil-3-metil-5-pirazolona	amarillo
	32	Cr	ácido 2-amino-4-metilfenol-6-carboxílico	1-fenil-3-metil-5-pirazolona	rojo
20.	33	Co	2-aminofenol-4-metilsulfona	ácido 2,3-oxinaftoico	burdeos
	34	Co	6-nitro-2-aminofenol-4-metilsulfona	ácido 2,3-aminaftoico	verde
25.	35	Cr	6-nitro-2-amino-4-terciamil-fenol	ácido 2,3-oxinaftoico	negro

405674

- 9 A SE 1972



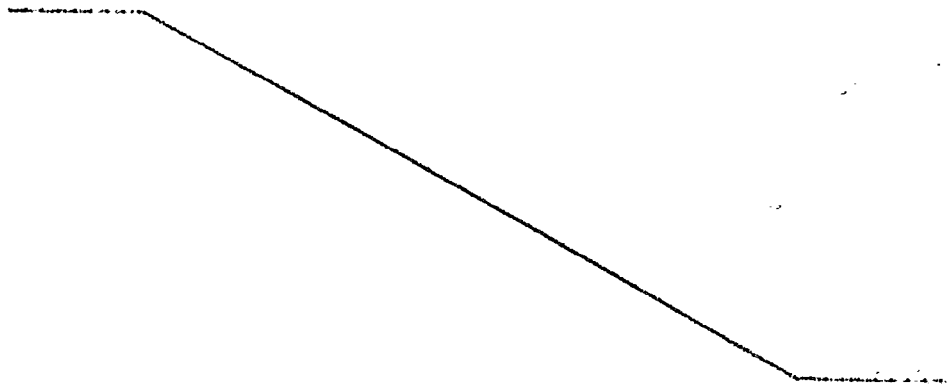
Ejemplo 36

5. Se disuelven en 600 cc de agua a 50º, que contiene 11 g de sosa calcinada, 50 g del complejo crómico 1:1 del colorante monoazoico obtenido por copulación con 1-fenil-3-metil-5-pirazolona de ácido 1-amino-2-naften-4-sulfónico diazoado y se instila esta solución, a 60º y en el curso de una hora, en una solución de 42 de Primene 81-R en 16 g de ácido fórmico al 85% y 2000 cc de agua.

10. Se precipita así el colorante complejo metálico en forma de sal de Primene 81-R. Se mantiene por 4 horas a 60º, se filtra luego y se lava con 2000 cc de agua a 40-50º que está acidificada ligeramente con un poco de ácido fórmico. A continuación se filtra vigorosamente por succión y se seca a 80º. La sal de Primene 81-R obtenida del colorante complejo crómico utilizado constituye un polvo rojo, que tiene muy buena solubilidad en los alcoholes inferiores y las cetonas. Tiene también buena aptitud para teñir el poliestireno.

15. Ejemplo 37

20. Se suspenden a 80º en 3000 cc de agua 84,1 g del colorante complejo crómico de la fórmula

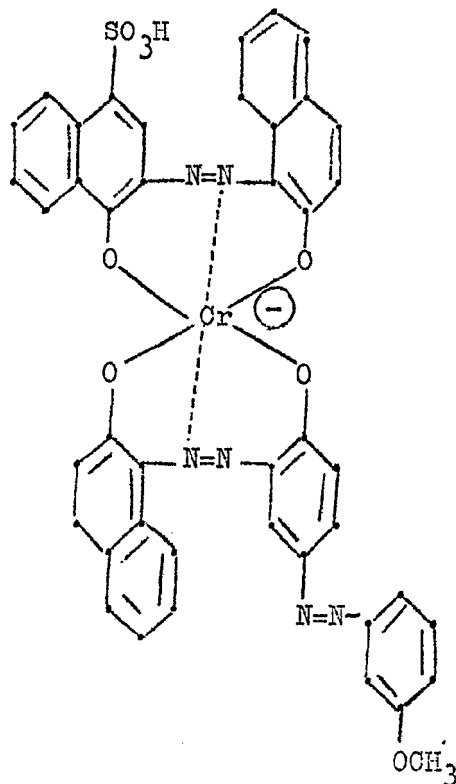


40567



5.

10.



IX

15.

20.

25.

en el curso de 2 horas. Luego se deja descender la temperatura hasta 40° y se instila en el curso de una hora una solución de 44 g de Primene 81-R en 16 g de ácido fórmico al 85% y 1000 cc de agua. Se mantiene la mezcla reaccional en agitación vigorosa durante 14 a 16 horas, a 40° y luego se filtra. Las aguas madres están ligeramente teñidas de pardo. El material del filtro de succión se lava con 3000 cc de agua que está ligeramente acidulada con un poco de ácido fórmico, se filtra bien por succión y se seca a 70°. La nueva sal colorante constituye un polvo negro, de muy buena solubilidad en los alcoholes inferiores y las cetonas, lo mismo que en los halohidrocarburos alifáticos. Es apta para teñir el poliestireno y con ella se obtienen en éste tinturas de un negro profundo.



Ejemplo 38

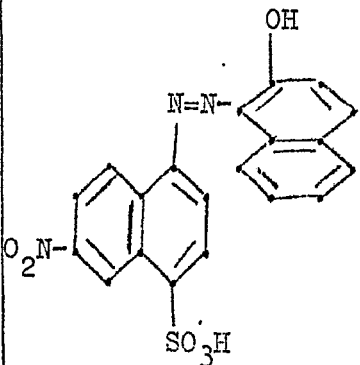
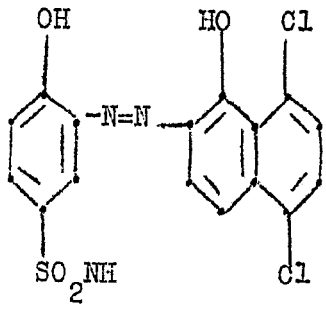
Si siguiendo las indicaciones del Ejemplo 37 se emplean, en lugar de los 44 g de Primene 81-R, 67 g de Primene JM-T y se procede en lo demás de la misma manera, se obtiene la sal de Primene JM-T del colorante complejo crómico utilizado. Esta sal tiene propiedades muy semejantes a las de la sal de Primene 81-R del Ejemplo 37, en particular muy buenas propiedades de solubilidad. Resulta muy apta para teñir el poliestireno. Se obtienen sales de Primene de propiedades completamente iguales si, siguiendo las indicaciones de los Ejemplos 37 y 38, se emplean cantidades equimolares de los complejos mixtos crómicos de los colorantes monoazoicos de la columna I con los de la columna II.

TABLA II

15. Ejemplo No	Colorante azoico	Colorante azoico II	Color de la solución en alcohol
39			azul marino
20.			negro
25.			

TABLA II (Continuación)

405672 9 ABO 1972

Ejemplo NR	Colorante azoico	Colorante azoico II	Color de la solución en alcohol
5, 41			negro

Ejemplo 42

10. Se mezclan:
- 20 g de la sal colorante obtenible según el Ejemplo 1,
  - 30 g de goma laca sin cera, blanqueada,
  - 5 g de ftalato de dibutilo y
  - 15. 45 g de etanol.

Se obtienen así una tinta de estampar de buena estabilidad en el almacenamiento, que es utilizable tal cual está o en dilución con etanol para la impresión Flexo sobre hojas de papel y de aluminio. Con esta tinta de estampar se obtienen sobre dichos materiales impresiones amarillas, saturadas, sólidas a la luz y de buena adherencia.

Ejemplo 43

En 90 g de una solución constituida por 25% de una resina de poliamida modificada con ésteres, soluble en



405674

5. alcohol (por ejemplo, preparada según el Ejemplo 7 de la patente norteamericana 2 663 649), 2% de agua, 5% de bencina de la fracción de 80 a 100°C, 48% de etanol y 20% de isopropanol se deslíen 10 g de la sal colorante obtenible según el Ejemplo 1.

Se obtiene una tinta de estampar que en la impresión Flexo tinte el vidrio celulósico con matiz amarillo, de buena adherencia y solidez a la luz.

Ejemplo 44

10. Se esparcen 2,6 g de la sal colorante según el Ejemplo 3 en 1000 g de una solución de acetilcelulosa en acetona, con un contenido de materia sólida de 26%. Luego se añaden 20 cc de acetona y, puesta la mezcla en un frasco bien cerrado, se la hace rodar en el aparato rodador hasta que el colorante está disuelto por completo. A continuación se exprime por medio de boquillas la solución teñida para hilar. El hilo formado pasa por un largo tubo caldeado y puede ser enrollado inmediatamente después. El material teñido muestra matiz rojo y presenta excelentes propiedades de solidez, en particular solidez perfecta al lavado, al agua, a la sobretinción, al lavado en seco, al frote, al planchado y a la luz.
- 15.
- 20.

Ejemplo 45

25. En un aparato mezclador se mezclan en seco 100 g de un polvo o granulado de poliestireno con 4 partes de la sal colorante obtenida según el Ejemplo 37. La mezcla resultante se funde en cilindros y se extruye. Los perfiles extruídos se desmenuzan.

100 g del poliestireno teñido que se obtiene en



el párrafo anterior se muelen en un molino de bolas y se tamizan de manera que se obtenga un polvo fino de 15 a 20 micras de tamaño particular medio y con carga negativa. Este polvo se mezcla íntimamente, en la relación de 3:100, con polvo de hierro de 100 a 150 micras de diámetro.

5.

Se carga negativamente con 6000 voltios papel de óxido de zinc y luego se le expone selectivamente y se le recubre con un polvo obtenido según el párrafo segundo. Este polvo queda adherido a la superficie expuesta y se origina una imagen negativa. Con el calentamiento del papel, el polvo funde y es fijado.

10.

= . = . =

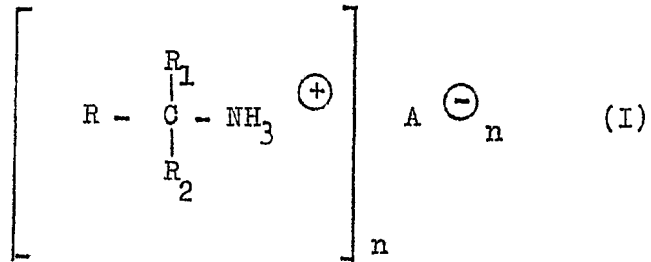
N O T A

Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente suiza nº 11730/71 del 10.8.71 y nº 14804/71 del 11 Octubre 1971.

15.

1. Procedimiento para la preparación de sales colorantes de la fórmula

20.



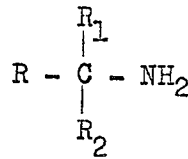
en la que

25.

A significa el radical de un colorante aniónico;

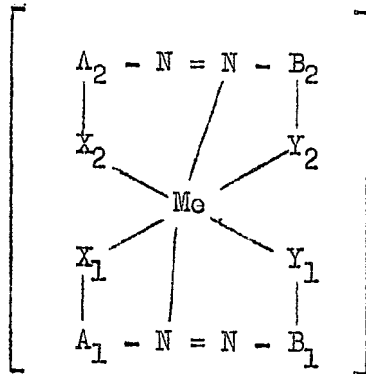


R, R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> significan radicales alquílicos con un total de 10 a 24 átomos de carbono; y n significa el número 1 o 2, caracterizado por hacerse reaccionar un colorante aniónico con una amina de la fórmula



10. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por partirse de un colorante cuyo anión corresponde a la fórmula general

15.



20.

on la que

A<sub>1</sub> y A<sub>2</sub> significan cada uno un radical de la serie bencénica que contiene X<sub>1</sub> o respectivamente X<sub>2</sub> en posición vecina al enlace azoico;

25.

B<sub>1</sub> y B<sub>2</sub> significan cada uno un radical de la serie bencénica, naftalínica, pirazólica o acetilarilamídica, que contiene Y<sub>1</sub> o respectivamente Y<sub>2</sub> en posición vecina al enla-



ce azoico;

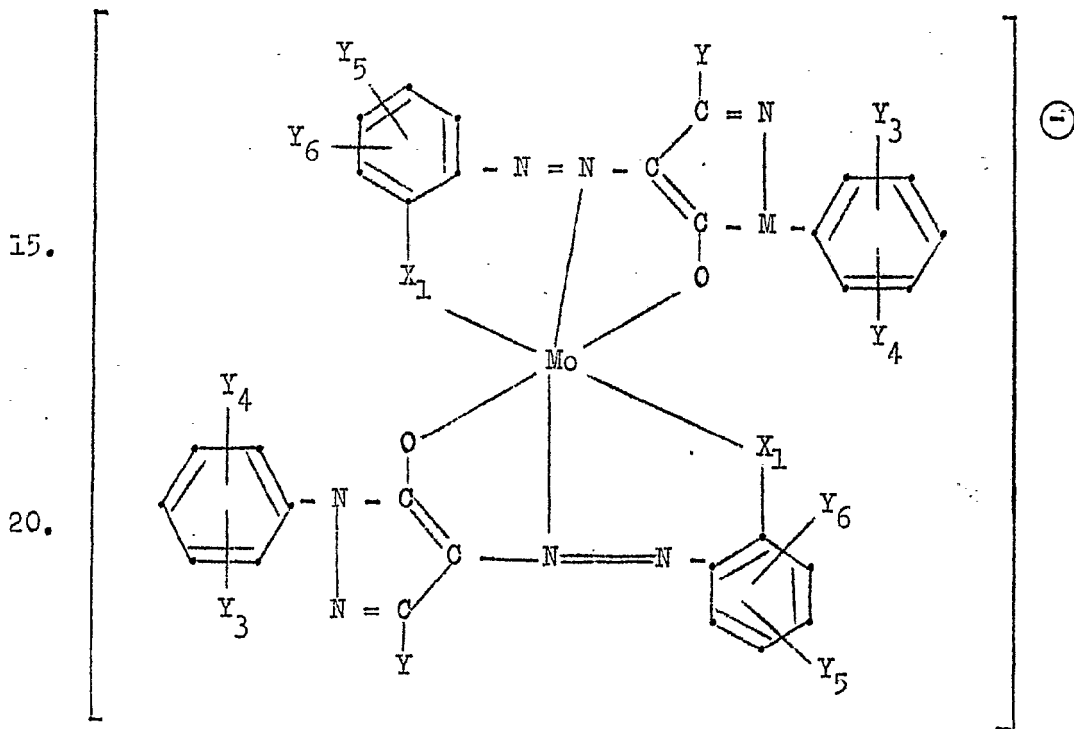
X<sub>1</sub> y X<sub>2</sub> significan -O- o -COO-;

Y<sub>1</sub> e Y<sub>2</sub> significan cada uno preferentemente -O- pero también -N-R<sub>7</sub> (donde R<sub>7</sub> representa hidrógeno o un radical alquílico o arílico); y

Mo significa cromo o cobalto.

3. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por partirse particularmente de un colorante cuyo anión corresponde a la fórmula general dada en la reivindicación 2, con la estructura

10.



25.

en la que

X<sub>1</sub> significa -O- o -COO-;

Y significa un grupo de metilo o alcoxicarbonilo que contiene de 1 a 6 átomos de carbono;

Y<sub>5</sub> significa un átomo de hidrógeno o de halógeno



no o un grupo de alquilo o alcoxilo provisto de 1 a 6 átomos de carbono;

Y<sub>6</sub> significa un átomo de hidrógeno, un grupo de nitrógeno o un grupo de alquilsulfonilo provisto de 1 a 6 átomos de carbono;

5.

Y<sub>3</sub> e Y<sub>4</sub> significan átomos de hidrógeno o de halógeno o grupos de alquilo con 1 a 6 átomos de carbono; y

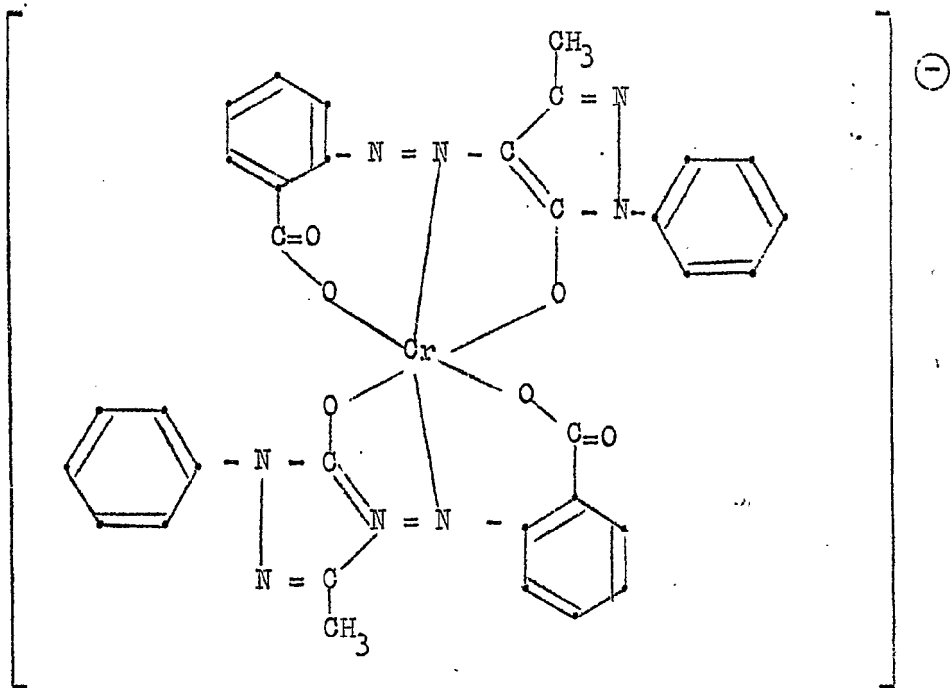
Me significan cromo o cobalto.

10.

4. Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado por partirse más especialmente de un colorante cuyo anión corresponde a la fórmula

15.

20.



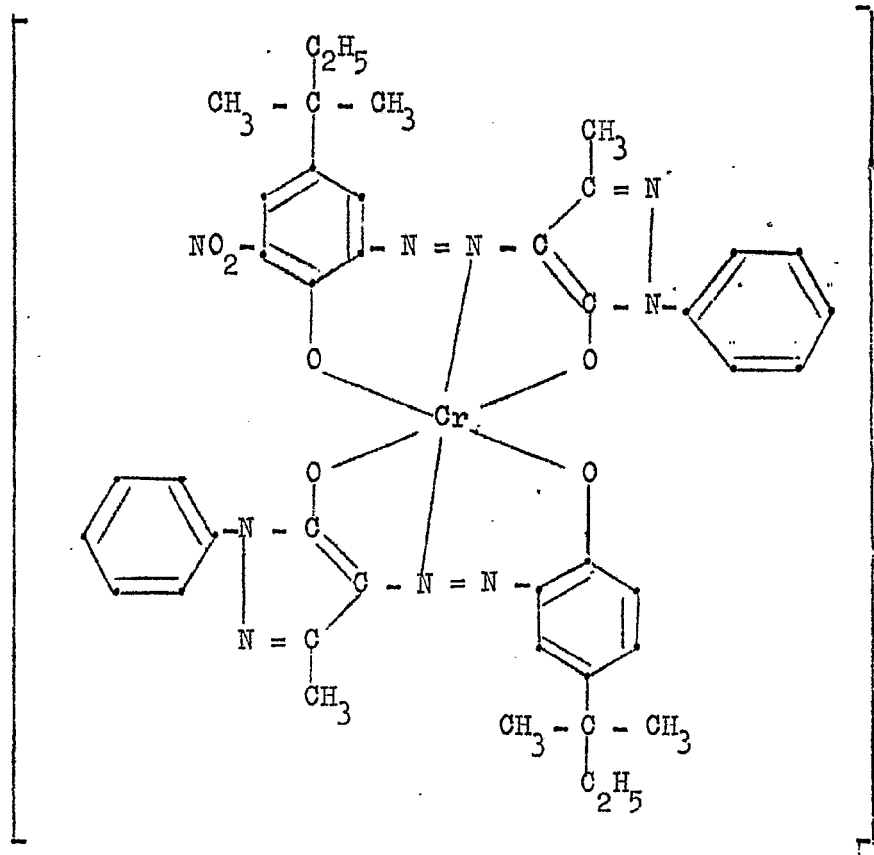
25.

5. Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado por partirse de un colorante cuyo anión corresponde a la fórmula

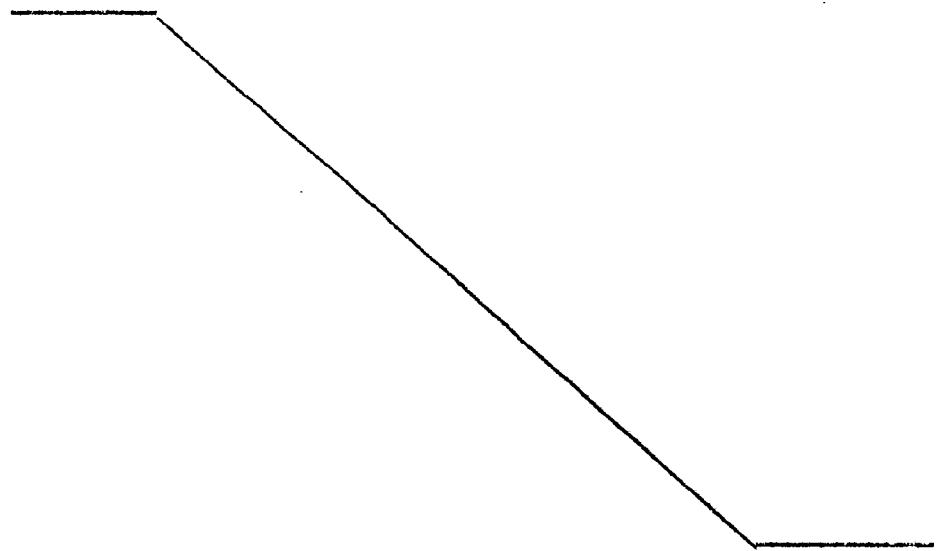
*Handwritten signature or initials.*



5.  
10.  
15.



6. Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado por partirse así mismo especialmente de un colorante cuyo anión corresponde a la fórmula

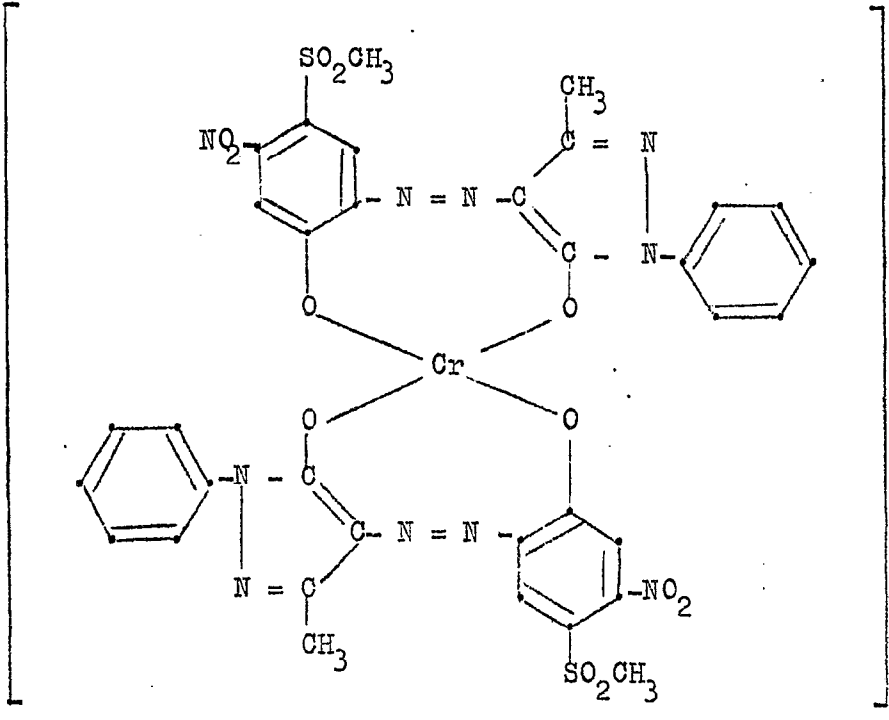


*Rg*



5.

10.

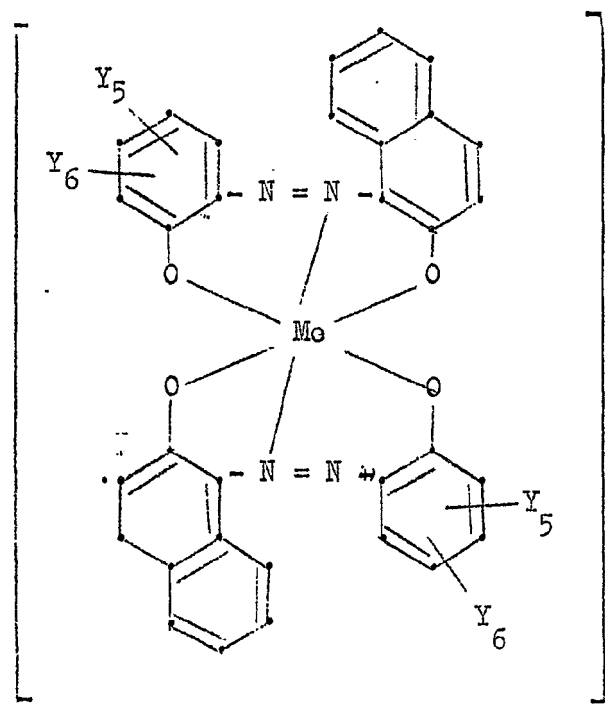


15.

7. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por partirse también particularmente de un colorante cuyo anión corresponde a la fórmula general, dada en la reivindicación 2, con la estructura

20.

25.



*pe*



on la que

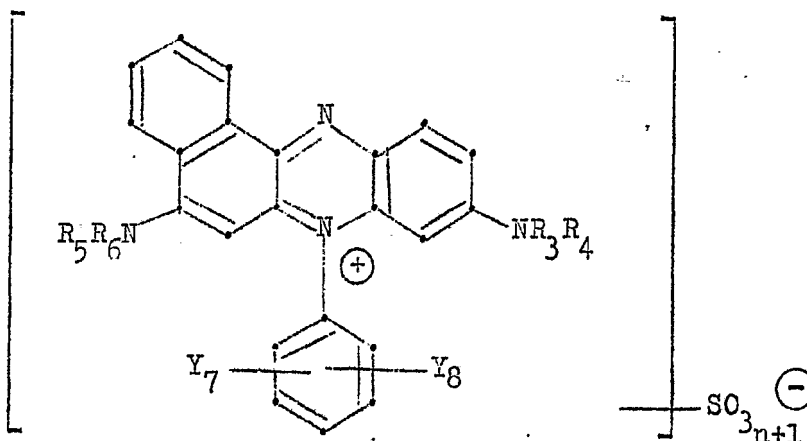
$Y_5$  e  $Y_6$  tienen el mismo significado que en la reivindicación 3 y

Me tiene el mismo significado que en la reivindicación 2.

5.

8. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en una variante de su realización por partirse de un colorante cuyo anión corresponde a la fórmula

10.



15.

en la que

20.

$R_3$ ,  $R_5$ ,  $Y_7$  e  $Y_8$  significan átomos de hidrógeno o grupos alquílicos con 1 a 6 átomos de carbono;

$R_4$  y  $R_6$  significan grupos alquílicos con 1 a 6 átomos de carbono o grupos de fenilo o bencilo, eventualmente substituidos por grupos de alquilo, alcóxilo o alquilamino provistos de 1 a 6 átomos de carbono; y

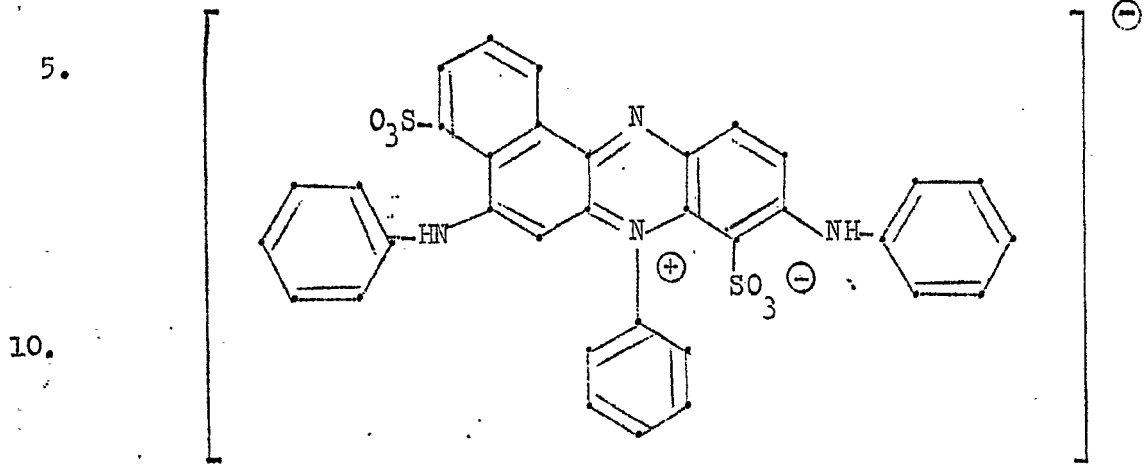
25.

$n$  significa el número 1 o 2,

9. Procedimiento según la reivindicación 8,



caracterizado por partirse particularmente de un colorante cuyo anión corresponde a la fórmula dada en la reivindicación 8, con la estructura



10. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado, en una forma de realización preferente, por hacerse reaccionar una solución o suspensión de una sal alcalina del colorante aniónico con la solución acuosa de una sal hidrosoluble de la amina.

11. Procedimiento para la preparación de sales colorantes.

Según se describo y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 34 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 9 de Agosto de 1971

p.a.

JOSÉ L. MORA

Elaborado: JOSÉ L. MORA