

AÑO

Expediente núm.



240370

REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

PATENTE DE **INVENCION.**

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

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

a favor de

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, , de nacionalidad
entidad alemana domiciliado en **Leverkusen-Bayerwerk,**
~~entidad~~ Alemania. núm.

por:

« **Procedimiento para la obtención de colorantes** ».
.....
.....

Nº 12294

Agente Sr. Gómez-Acebo y Modet.

PATENTES DE INVENCION

Le A 4534-Sp Ut/Ru. 1.2 E



2 464 70

Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para la obtención de colorantes".

=====

Solicitante:

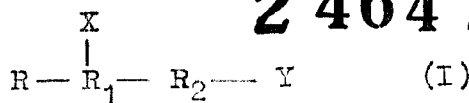
FABRIKFAHRRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,
entidad alemana, residente en Leverkusen-Bayerwerk,
Alemania.

=====

Se ha descubierto, que se obtienen nuevos y valiosos colorantes si, según procedimientos conocidos, en los colorantes se introduce, por lo menos una vez, la siguiente agrupación



2 464 70



5. En la fórmula general significan, R un resto alquilénico o cicloalquilénico, R₂ un resto alquilénico, R₁ un átomo de nitrógeno, oxígeno o azufre, X, en el caso de que R₁ sea un átomo de oxígeno o azufre, es una pareja de electrones, y, en el caso de que R₁ sea un átomo de nitrógeno, es hidrógeno o un sustituyente alifático o cicloalifático, que puede ser componente de un anillo heterocíclico, e Y un sustituyente disociable como ión negativo.

10.

Para el procedimiento se pueden tomar como base los colorantes de las más variadas clases de compuestos, por ejemplo, colorantes de azo, azonetina, antraquinona, triifenilometano, oxocina y azoporfina. La introducción de por lo menos un sustituyente de la fórmula

15.



20. en estos colorantes se efectúa según procedimientos conocidos, por ejemplo, reaccionando cloruros de ácido sulfónico o carbónico de colorantes con componentes, por ejemplo con el éster del ácido sulfúrico, de la N-β-hidroxi-etilo-N-metilpropileno-diamina-(1,3), que ya

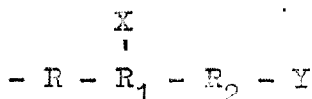
25. contengan la agrupación (I), o, reuniendo un colorante, que contenga un grupo cloruro de ácido sulfónico o



2 464 70

- carbónico, con componentes, por ejemplo, con N-β-hidroxi-
 etilo-N-metilpropilendiamina-(1,3), de los cuales se
 pueda obtener la agrupación (I) por ulterior esterificación
 del grupo hidroxílico alifático, por ejemplo, con ácido
 5. sulfúrico, ácido fosfórico o con compuestos sulfonílicos.
 En el caso, que X en la agrupación (I) represente un átomo
 de halógeno, se pueden reaccionar los cloruros de coloran-
 te ácido sulfúrico o carbónico con el compuesto,
 ω-halógeno correspondiente al grupo (I), por ejemplo,
 10. con N-β-cloroetilo-N-metilpropileno-diamina-(1,3).
 Las reacciones se pueden, como es natural, variar en
 amplia escala. Así se puede pues efectuar la introducción
 de la agrupación (I) en los colorantes también en varias
 etapas de procedimiento, reaccionando, por ejemplo, el
 15. compuesto cloroalifático del colorante con β-hidroxi-
 etilo-metilamina y esterificando a continuación el grupo
 hidroxílico, que está al final, con ácido sulfúrico, ácido
 fosfórico o compuestos sulfonílicos.

20. Si para la obtención del nuevo colorante se
 parte primeramente de los productos previos del colorante,
 y ya en éstos se introduce, por ejemplo, por uno de los
 procedimientos descritos más arriba, la agrupación



25. entonces, tales productos previos sustituidos de esta
 forma, se pueden transformar en los correspondientes
 colorantes según procedimientos ya conocidos, por ejemplo,



2 464 70

durante la obtención de los colorantes azo mediante diazo-
 tización y/o acoplamiento. Los colorantes de esta clase
 se pueden obtener, por ejemplo, por acoplamiento de la
 cantidad dos veces molecular del éster de ácido sulfúrico
 diazotado de la 3-aminobencilo-β-hidroxietilo-metilamina
 con ácido 1,8-dihidroxi-naftalina-3,6-disulfónico.

5.

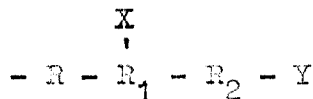
Pero también se puede proceder de manera, que
 primero se forme la agrupación mencionada en los productos
 previos del colorante y desarrollar definitivamente la
 agrupación (I) después de la transformación de los productos
 previos del colorante. Así se puede, por ejemplo, obtener
 por acoplamiento de 4-aminobencilo-β-hidroxietilo-
 metilamina con 1-bencilo-3-metilpirazolón-(5), un colo-
 rante monocaso que en la agrupación (I) no contenga el resto
 Y. Este resto se puede introducir ulteriormente según
 uno de los procedimientos antes mencionados, por ejemplo,
 por tratamiento con el producto de reacción de ácido
 clorosulfónico y piridina.

10.

15.

De los procedimientos de obtención arriba indi-
 cados resultan numerosas posibilidades para la ligación
 de la agrupación

20.



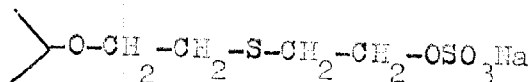
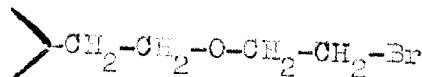
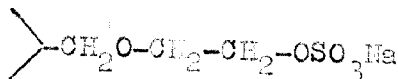
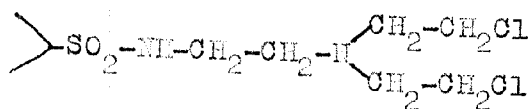
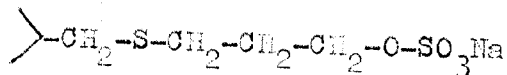
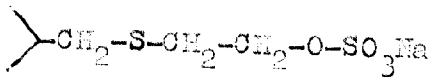
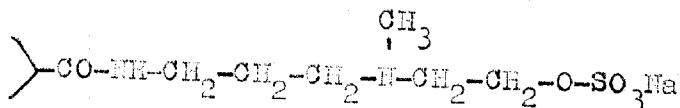
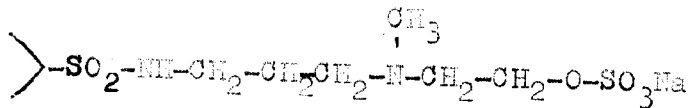
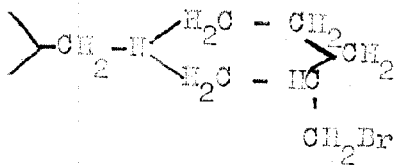
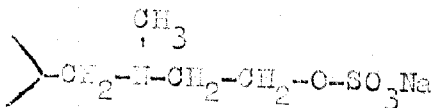
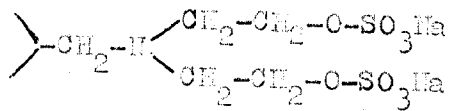
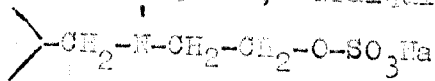
a los sistemas anulares aromáticos o heterocíclicos del
 colorante.

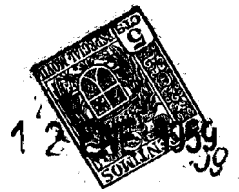
25.

Algunas de estas posibilidades se indican a
 continuación:

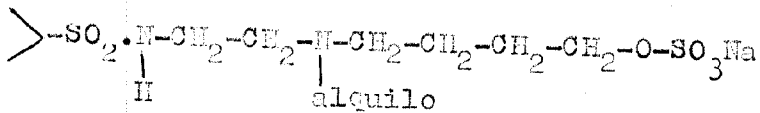
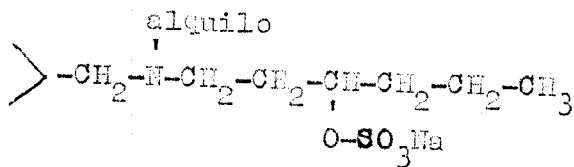
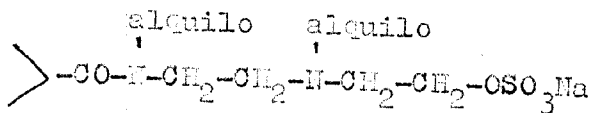
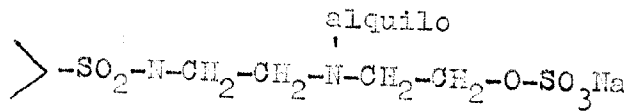
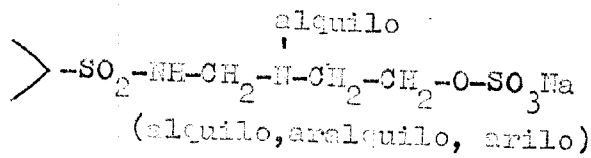
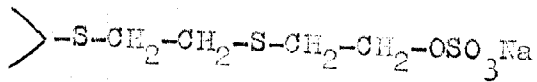
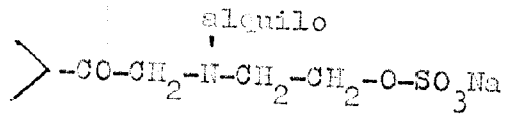
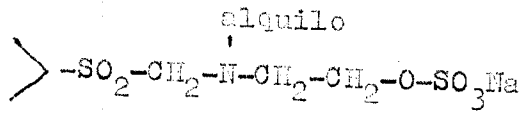
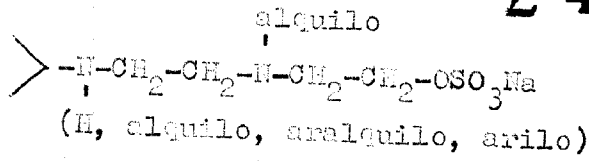
alquilo, aralquilo

2 464 70





2 464 70

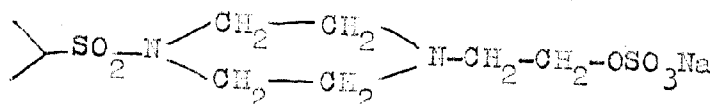
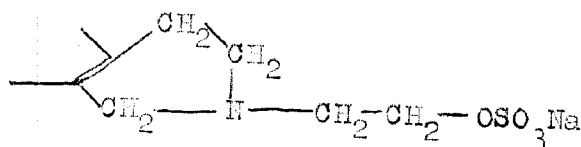




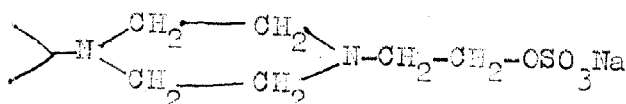
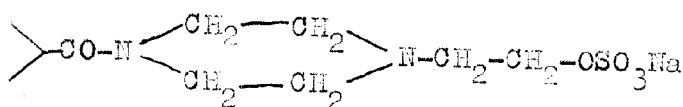
246470

Los restos, en los cuales el sustituyente X de la fórmula general I representa un sustituyente alifático o cicloalifático y es componente de un anillo heterocíclico, pueden estar constituidos, por ejemplo, de la siguiente forma:

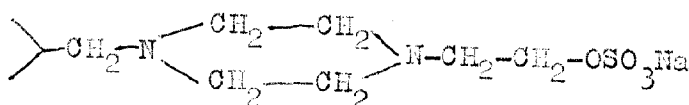
5.



10.



15.



20.

Además, X como sustituyente alifático puede representar también un grupo idéntico a R₂. El resto alquilénico R₂ puede ser tanto de cadena recta como también ramificado.

Bajo el resto Y, que se puede disociar como ión negativo, se han de entender, entre otros, grupos de éster del ácido sulfúrico, grupos de éster del ácido fosfórico, átomos de halógeno y oxi grupos



1959

2 464 70

sulfonílicos.

5. Los nuevos colorantes, pueden contener además de la agrupación a introducir de acuerdo con la presente invención, también otros sustituyentes usuales, ventajosamente también grupos solubilizantes, tales como grupos de ácido sulfónico o carbónico.

10. Los nuevos colorantes son adecuados para el teñido e impresión de materiales que contengan grupos hidroxílicos o grupos anídicos, especialmente para el teñido e impresión de fibras y tejidos de celulosa nativa y regenerada. Sobre estos materiales se obtienen teñidos o impresiones excelentemente sólidas al lavado y a la ebullición, si los colorantes se aplican sobre el material a teñir y este material se somete a los efectos de agentes ligadores de ácido, preferentemente a temperatura más elevada.

20. Para teñir, los colorantes se emplean preferentemente en una solución acuosa, que se puede mezclar con agentes de reacción alcalina, tales como hidróxido de álcali o carbonato alcalino, o con compuestos que se transformen en agentes de reacción alcalina, tales como bicarbonato alcalino. A las soluciones se les pueden agregar otros agentes auxiliares que, sin embargo, no deben reaccionar con los colorantes en forma indeseada.
25. Tales aditivos son, por ejemplo, sustancias de actividad superficial, tales como sulfatos alquílicos, o agentes que eviten la traslación del colorante o productos auxiliares para el teñido, tales como urea (para mejorar la solubilidad y fijación del colorante) o agentes de espesamiento indiferentes, tales como emulsiones de
- 30.



2 464 70

aceite-agua, tragant, almidón, alginato o celulosa metálica.

- Las soluciones o pastas así obtenidas se aplican sobre el material a teñir mediante imprimación por el sistema Foulard o mediante impresión y a continuación se calienta durante algún tiempo a temperatura más elevada, preferentemente a 40-150°. El calentamiento se puede realizar en el Foulard, en el aparato vaporizador, sobre cilindros calentados o mediante la introducción en baños de sal concentrados calientes, tanto por si solos, como también en cualquier otra secuencia consecutiva.

- Al emplearse una flota de imprimación o de teñido sin álcali se propone un pasaje de la cercanía seca a través de una solución de reacción alcalina, a la que se agrega sal común o sal de Glauber (sulfato sódico). La adición de sal evita aquí el despreñamiento del colorante de la fibra.

- Asimismo se puede tratar previamente el material a teñir con uno de los agentes ligadores de ácido antes mencionados, a continuación tratar con la solución, o la pasta del colorante y finalmente, como indicado, fijar a temperatura más elevada. Después de efectuada la fijación se enjuaga el material a teñir en caliente y, si la finalidad de empleo del material teñido lo exige, se expone finalmente, con lo que se retiran los restos del colorante que no se hayan fijado suficientemente. Se obtienen tejidos excelentemente sólidos al lejado aunque los colorantes preferentemente a emplear no tienen ninguna o solo una muy reducida afinidad con

2 464 70



Los materiales a teñir.

- Para teñir materiales que contengan grupos hidroxílicos o amínicos se emplea una pasta de impresión de la solución del colorante, un agente de espesamiento, tal como almidón sólido, y un compuesto de reacción alcalina o que al calentarse disocie alcalí, tal como carbonato sódico, carbonato potásico o bicarbonato sódico y el material impreso se enjuaga y, en caso dado, se superficializa al final.
- 5.
10. Los materiales que contienen grupos amínicos, tales como lana, seda y similares se pueden teñir, en forma similar, en agente neutro hasta ligeramente alcalino. Al proceso de teñido continúa convenientemente un lavado en flota acuosa neutra o alcalina.
15. Los colorantes especialmente ventajosos para el proceso de teñido son aquellos que no tengan ninguna o solo una muy reducida afinidad con los materiales a teñir. El empleo de estos colorantes facilita un desprendimiento total de las moléculas de colorante que, en el transcurso del proceso de fijación, no se hayan ligado fijamente sobre la fibra durante el ulterior tratamiento de lavado en la flota acuosa neutra o alcalina.
- 20.
- EJEMPLO 1.
25. 12,4 g de éster del ácido sulfúrico de 3-amino-bencilo- β -hidroximetilo-metilo-amino se disuelven en 50 ml de sosa cáustica 1-n, se agregan ³¹ ml de una solución de nitrito sódico al 10 % y la solución se agita a 0 - 3^o en 80 ml de ácido clorhídrico 2-n. La solución
30. de sal diazónica se introduce y agita en una solución



727
2 464 70

de 7,7 g de 1-fenilo-3-metilo-pirazolon-(5) en 45 ml de sosa cáustica 1-n y 50 ml de agua y mediante la adición de sosa se mantiene un valor pH de 9-10: Terminado el acoplamiento se precipita el colorante en forma de sal, se aspira y se seca.

5.

2 g del colorante así obtenido se disuelven en 100 ml de agua bajo adición de 3,2 g de hidróxido de sodio, 0,3 g aceite rojo turquesa y 10 g de urea. La solución se imprima sobre algodón y el tejido impregnado se calienta durante 10 minutos a 110°. A continuación se enjuaga y se saponifica hirviendo. Se obtiene un tejido amarillo muy sólido al mojado.

10.

EJEMPLO 2.

10,5 g de 3-aminobencilo-di- β -hidroxietilamina se disuelven en 150 ml de ácido clorhídrico 2-n y a 0-5° se diazota con 35 ml de solución de nitrito al 10%. La solución de sal diazónica obtenida se agita en una solución de 3,7 g de 1-fenilo-3-metilo-pirazolon-(5) en 50 ml de sosa cáustica 1-n y 50 ml de agua y simultáneamente se agregan lentamente 20 g de sosa.

15.

Terminado el acoplamiento se aspira el colorante y se seca a 70°. 3,2 g del colorante, así obtenido, se disuelven en 60 ml de piridina y en esta solución se gotean, a 0-3°, 5,4 g de ácido clorosulfónico. La

20.

solución de reacción se introduce y agita entonces en una mescla de 100 g de agua de hielo y 65 ml de solución de sosa 2-n, la piridina se destila en vacío a 40°, el residuo se recibe en agua y el colorante se precipita en forma de sal de esta solución, se aspira y se seca.

25.

30.

2 g de este colorante se disuelven en 100 ml

2 464 70



5. de agua agregando 3,2 g de hidróxido sódico, 0,5 g de aceite rojo turquesa y 10 g de urea. La solución se imprima sobre algodón y el tejido impregnado se calienta durante 10 minutos a 140°. A continuación se enjuaga y se saponifica hirviendo. Se obtiene un tejido amarillo de muy buena solidez al mojado.

EJEMPLO 3.

10. 12,4 g de éster del ácido sulfúrico de 3-amino-bencilo- β -hidroxietilo-metiloamina se disuelven en 50 ml de sosa cáustica 1-n, se agregan 31 ml de solución de nitrito sódico al 10 % y la solución se introduce y agita, a 0-3°, en 80 ml de ácido clorhídrico 2-n. Se obtiene una solución de sal diazónica casi incolora, que se introduce y agita en una suspensión de 15,8 g del producto de reacción de tetrasulfocloruro de níquel-
15. ftalocianina-(3) con la cantidad cuatro veces molecular de 1-(3'-aminofenilo)-3-metilo-pirazolon-(5) en 500 ml de agua y 20 g de sosa a 0-3°. Terminado el acoplamiento se precipita el colorante en forma de sal, se aspira
20. y a 50° se seca en vacío.

25. 2 g del colorante aislado se disuelven en 100 ml de agua bajo adición de 3,2 g de hidróxido sódico, 0,2 g de aceite rojo turquesa y 10 g de urea. La solución se imprima sobre algodón y el tejido impregnado se calienta durante 10 minutos a 140°. A continuación se enjuaga y se saponifica hirviendo. Se obtiene un tejido verde de muy buena solidez al mojado y buena solidez a la luz.

EJEMPLO 4.

30. 13,2 g del éster del ácido sulfúrico de

246470



3-aminobencilo- β -hidroxi-etilo-metilcamina se disuelven en 75 ml de sosa cáustica 1-n, se agregan 45,5 ml de una solución de nitrito sódico al 10 % y la solución se introduce y agita, a 0 - 3° C, en 120 ml de ácido

5. clorhídrico 2-n. La solución de sal diazónica obtenida se introduce y agita en una solución de 18 g de sodio ácido 1,8 -dihidroxi-naftalina-3,6-disulfónico en 100 ml de agua y agregando sosa se mantiene un valor pH de 9-10. Terminado el acoplamiento se precipita en forma de sal el colorante, se aspira y se seca.
- 10.

2 g de este colorante se disuelven en 100 ml de agua y se mezcla con 3 g de hidróxido sódico y 5 g de urea. La solución se imprima sobre retor de algodón y el tejido impregnado se calienta durante 10 minutos a 140°. A continuación se enjuaga y se saponifica hirviendo. Se obtiene un tejido azul marino muy sólido al mojado.

15.

EJEMPLO 5.

5,5 g de w - (β -hidroxi-etilo-metilcamina)-4-aminoacetofenona se diazotanen 80 ml de ácido clorhídrico 2-n a 0-5° mediante la adición de 18,5 ml de una solución de nitrito sódico al 10 % y se acopla con 4,6 g de 1-fenilo-3-metilo-pirazona-(5) disuelta en 27 ml de sosa cáustica y 50 ml de agua. Agregando 10 g de sosa se mantiene un pH de 10. El colorante se aspira y a 70° se seca exactamente. 2,5 g del colorante se disuelven en 120 ml de piridina y a 0-3° C se gotean 2,9 g de ácido clorosulfónico. La mezcla se introduce y agita en agua de hielo, se neutraliza con sosa, a 40° en vacío se destila la piridina, el residuo se recibe en agua, se precipita el colorante

20.

25.

30.



240473

en forma de sal, se aspira y se seca.

5. 2 g del colorante se mezclan con 100 ml de agua agregando 4 g de hidróxido sódico, 0,2 g de aceite rojo turquesa y 10 g de urea. La solución se imprima sobre retor de algodón y el tejido impregnado se calienta durante 10 minutos a 100°. Después de enjuagar y saponificar hirviendo se obtiene un tefido amarillo muy sólido al mojado.

EXPERIMENTO 6.

10. 18,3 g de tioéster 4-aminobencilo- β -hidroxietílico se disuelven en 300 ml de ácido clorhídrico 2-n y agregando 60 ml de solución de nitrito sódico al 10 % se disocia a 0-5°. La solución de sal diazónica se introduce y agita en una solución de 17,4 g de 1-fenilo-3-metilo-pirazolona-(5) en 100 ml de sosa cáustica 1-n y 100 ml de agua y agregando 40 g de sosa se mantiene un valor pH de 9-10. Terminado el acoplamiento se precipita el colorante en forma de sal, se aspira y se seca inmediatamente a 70°. 18,4 g de este colorante se disuelven en 100 ml de piridina y, a 0-3°, se esterifica con 5 g de ácido clorosulfónico. Entonces se introduce y agita la mezcla en agua de hielo, la solución se neutraliza con sosa y la piridina se destila en vacío a 40°. El residuo se recibe en agua, el colorante se precipita en forma de sal, se aspira y se seca. 2 g del colorante así obtenido se disuelven en 100 ml de agua agregando 4 g de hidróxido sódico y 10 g de urea. La solución se imprima sobre retor de algodón y el tejido impregnado se calienta durante 10 minutos a 140°. A continuación se enjuaga y saponifica hirviendo. Se obtiene un tefido
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



amarillo muy sólido al mojado.

EJEMPLO 7.

- Una solución de 2 g del colorante, obtenido según el ejemplo 4, en 33 ml de agua y 5 g de sosa cáustica (38°Bé) se introduce y agita, después de agregar 10 g de urea en 50 g de espesamiento de alginato, que por 1 kg contenga 30 g de sustancia seca. El retor de algodón impreso con esta pasta de impresión se seca a 80°. y la impresión se revela mediante ulterior vaporización a 105° en 10 minutos. Después de enjuagar y saponificar hirviendo se obtiene una impresión azul marino de muy buena solidez al mojado.

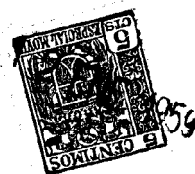
EJEMPLO 8.

- Mediante la impresión de retor de algodón con una pasta de impresión, que se obtiene introduciendo y agitando una solución de 2 g del colorante obtenido según el ejemplo 2 y 10 g de urea en 25 g de agua y 5 g de sosa cáustica, 38° Bé, en 50 g de espesamiento de alginato, secado de la impresión a 80° y fijación a 140° en 10 minutos sobre el cilindro de la calandra, se obtiene, después del saponificado hirviendo, una impresión verde de muy buena solidez al mojado y buena solidez a la luz.

EJEMPLO 9.

- 82,5 g de trisulfocloruro de cobre-ftalocianina se agregan a una solución de 35 g de N,N-dimetilo-propilendianmina en agua de hielo, terminada la reacción se pone alcalino con sosa cáustica, se aspira, se lava y se seca. El colorante así obtenido se introduce lentamente en aprox. 1000 g de tri-(β -cloroetilo)-amina a 140-150°, se sigue agitando durante unos 5-10 minutos, el colorante,

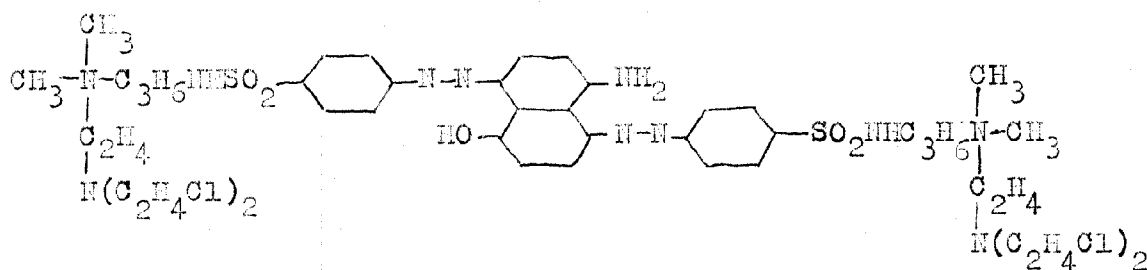
246470



precipitado después de enfriar, se aspira, se lava con algo de éter de petróleo y se seca.

5. 2 g del colorante se disuelven en 100 ml de agua. Esta solución se imprima sobre algodón, se seca, se impregna con una solución de 4 g de sosa cáustica, 0,2 g de aceite rojo turquesa y 10 g de urea en 100 ml de agua y se calienta durante 10 minutos a 40°. Después de enjuagar, se obtiene un tefido azul turquesa de muy buena solidez al mojado y buena solidez a la luz, que también durante el proceso para hacerlo inarrugable no muestra ninguna pérdida de color ni disminución de la solidez a la luz. Una fijación igual de buena se puede obtener asimismo con sosa en lugar de sosa cáustica, asimismo a 40°.

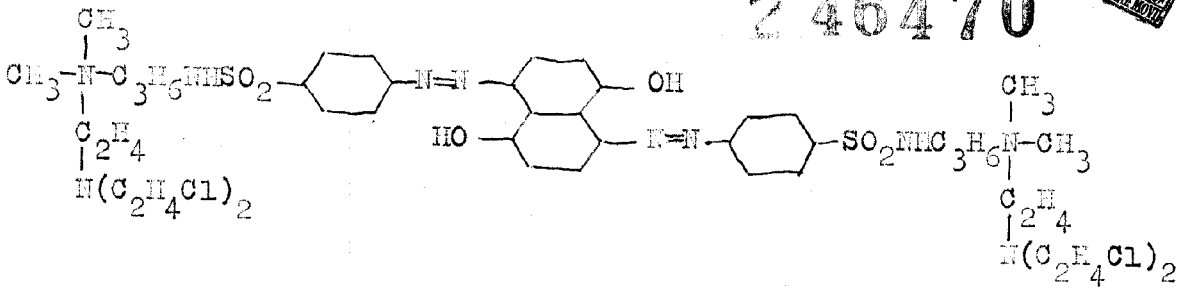
15. Los colorantes indicados en la siguiente tabla se obtienen en forma análoga a las indicaciones en este ejemplo, mediante reacción de los sulfocloruros de colorantes con N,N-dimetilo-propilendianina y ulterior cuaternización a tri-(β-cloroetilo)-amina. Fijados sobre algodón, según los datos de arriba, dan tefidos muy sólidos al mojado en las tonalidades indicadas más abajo.



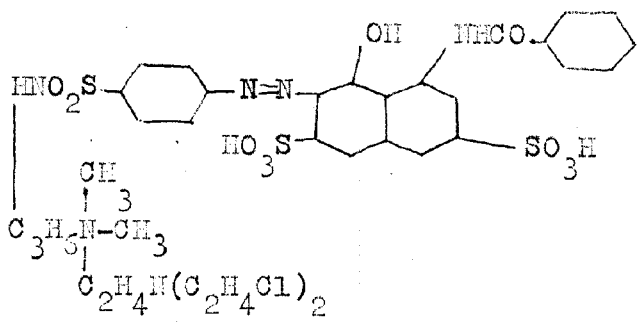
Marrón



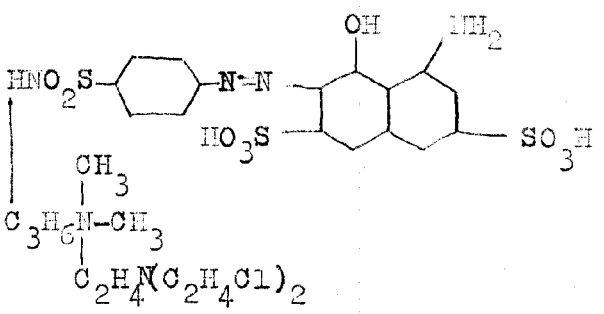
246470



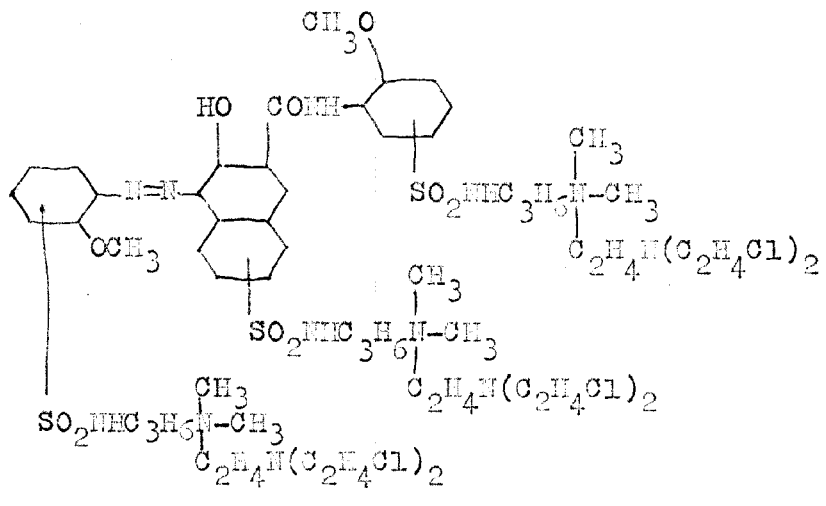
Marrón



rojo tirando a azul



corinto



rojo

2 464 70

EJEMPLO 10.

5. Si como indicado en el ejemplo 9 el trisulfocloruro de la cobre-ftalocianina se reacciona con 40 g de N,N-dioxiétilo-propilendiamina, el colorante así obtenido se calienta con 1000 g de butanosulfona durante aprox. 10 - 15 minutos a 100-120°, después de enfriar se agregan unos 2000 g de toluol, el colorante se aspira y en cloruro tionílico se le calienta durante unos 30 minutos, se aspira y se seca.
10. 2 g del colorante así obtenido se disuelven en 100 ml de agua bajo adición de 4 g de sosa cáustica o sosa, 0,5 g de aceite rojo turquesa y 10 g de urea. La solución se imprima sobre algodón y el tejido impregnado se calienta durante 10 minutos a 40°, a continuación
15. se enjuaga y se saponifica hirviendo, Se obtiene un teñido azul turquesa muy sólido al mojado.

EJEMPLO 11.

20. Si en idéntica forma a lo indicado en el ejemplo 10 se emplea el monosulfocloruro de la cobre-ftalocianina y di-(β -dioxietilo-aminoetilo)-amina, entonces se obtiene un colorante que, teñido en forma idéntica, da teñidos azules cuando a verde de muy buena solidez al lavado.

EJEMPLO 12.

25. 145 de tetrasulfocloruro de cobre-ftalocianina-(3) se introducen enfriando con hielo en una mezcla de 150 g de etanolamina y 290 ml de agua y durante la noche se agita a temperatura de ambiente. Se calienta aún durante 2 horas a 50-55° y entonces se aspira del producto
30. de condensación. Después de lavar con 2 l de agua caliente

2 464 70¹ 2



se seca el producto, en vacío, a 50°.

5. La sustancia bien seca se hierve al reflujo con 500 ml de cloruro férrico y a continuación, después de enfriar, se vierte sobre hielo. El producto de reacción bien filtrable, que aquí se obtiene, se aspira y se lava con agua hasta la reacción neutra.

10. La torta de filtrado exactamente aspirada, se introduce en 1200 g de N-nitilo-4-oxibutanolamino-(1) y se agita durante 5 horas a 110-120°. La solución obtenida se agita a continuación en 3 l de agua, agregando solución de cloruro potásico saturado se precipita en forma de sal y se aspira. La torta de filtrado se lava con 3 l de agua y después se seca, en vacío, a 50°.

15. Para la transformación en el éster del ácido sulfúrico se disuelve el producto bien secado, enfriando con hielo, en 500 ml de ácido sulfúrico (100 %) y se deja reposar durante 3 horas a temperatura de ambiente. Después se vierte sobre hielo, se diluye a un volumen de 10 l y el colorante se precipita en forma de sal con cloruro potásico. Después de aspirar se suspende el colorante en agua y agregando sosa cáustica al 10 %, se le da un valor pH de 7. Entonces se vuelve a aspirar y en vacío se seca a 50°.

25. 2 g del colorante así obtenido se disuelven en 100 ml de agua bajo adición de 3,2 g de hidróxido sódico, 0,3 g de aceite rojo turquesa y 10 g de urea. La solución se imprime sobre algodón y el tejido impregnado se calienta durante 10 minutos a 110°. A continuación se enjuaga y se saponifica hirviendo. Se obtiene un 30. tejido azul muy sólido al mojado.

2 464 70



EjemPlo 13.

5. a) 0,15 mol. de tetrasulfocloruro de cobre-ftalocianina-(3) se introducen, enfriado con hielo y agitando bien, en una solución de 150 g de etanolamina en 1350 ml de agua. Se retira la refrigeración exterior, se sigue agitando algunas horas a temperatura de ambiente y, para terminar la reacción, se calienta a continuación durante dos horas a 50-55°. Después se aspira en caliente el producto de reacción insoluble en agua salada, para retirar el amina en exceso se lava con agua y la oxietiloamida del ácido tetrasulfónico de la cobre-ftalocianina-(3) azul, así obtenida, se seca en vacío a 65-70°.
- 10.
15. b) 127 g de la oxietiloamida del ácido tetrasulfónico de la cobre-ftalocianina-(3) se calientan el reflajo durante 5 horas en 500 ml de cloruro tionílico. Después de enfriar se vierte la solución de reacción sobre hielo, se aspira la precipitación totalmente insoluble, se lava con agua hasta que esté libre de acidez y la cloroetilamida del ácido tetrasulfónico de la cobre-ftalocianina-(3) obtenida, se seca en vacío.
- 20.
- c) También se puede proceder destilando el cloruro tionílico en exceso, introduciendo el residuo en agua de hielo, aspirando y lavando ulteriormente con metanol.
- 25.
- d) 0,025 mol. de cloroetilamida del ácido tetrasulfónico de la cobre-ftalocianina-(3) se calientan en 100 g de etanolamina durante 5 horas a 110-120°. Después se vierte la solución de reacción en 500 ml de agua, se agrega algo de cloruro potásico y se aspira la cobre-ftalocianina-(3)-(SO₂NC₂H₄NC₂H₄OH)₄ obtenida.
- 30.



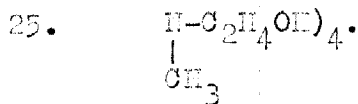
246470

ENC-1959

- e) 15 g de cobre-ftalocianina-(3)-(SO₂NHC₂H₄NHC₂H₄OH)₄ se introducen a temperatura de ambiente en una solución de 15 g de ácido clorosulfónico en 70 ml de piridina. Se sigue agitando durante 2 horas; después se vierte la mezcla de reacción en 220 ml de una solución de sosa acuosa al 10%. Después de destilar la piridina en vacío a 30-40° se precipita, en forma de sal, el colorante cobre-ftalocianina-(3)-(SO₂NHC₂H₄NHC₂H₄OSO₃Na)₄.
- f) 0,2 g de este colorante se disuelven en 10 ml de una solución que contiene 25 ml de sosa cáustica concentrada, 100 g de urea y 5 g de aceite rojo turquesa en 1000 ml de agua, y se aplica sobre algodón o celulosa regenerada. Después de exprimir se seca durante algunos minutos a 100-140° y entonces se saponifica hirviendo.
15. Se obtiene así un tejido azul de muy buena solidez al mojado y con buenas propiedades de solidez.

EJEMPLO 14.

25 g de la cloroetilamida del ácido tetrasulfónico de la cobre-ftalocianina-(3), obtenida según el ejemplo 13 b), se calientan en 150 g de N-metiletanolamina durante 6 horas a 120°. Después se vierte la solución de reacción en agua, el colorante se precipita en forma de sal, se aspira y se lava ulteriormente con etanol. Se obtiene cobre-ftalocianina-(3)-(SO₂NHC₂H₄



30 g de cobre-ftalocianina-(3)-(SO₂NHC₂H₄NHC₂H₄OH)₄ se disuelven en piridina y a temperatura

30. de ambiente se gotea a 9 ml de ácido clorosulfónico en 150 ml de piridina. Se produce aquí un ligero autocalenta-



MAY 1954

2 464 70

miento. Se sigue agitando durante 30 minutos, con lo que se precipita en forma aceitosa el éster del colorante. Después de decantizar la piridina se agrega el residuo a 220 ml. de una solución de sosa al 10 % y el colorante azul se precipita en forma de sal con metanol. Se obtiene

5. 33 g de cobre-cianocianina-3-- $(SO_2NHC_2H_4N-CH_2H_4OSO_3Na)_4$.



Con el colorante se puede teñir, según el procedimiento del ejemplo 13, en presencia de agentes ligadores de ácido sobre algodón o viscosa. El tejido azul turquesa se caracteriza por muy buena solidez al mojado y a los disolventes.

10.

Según los procedimientos indicados en los ejemplos 13 y 14 se pueden reaccionar los componentes de la siguiente tabla a colorantes que, según las indicaciones en los ejemplos antes mencionados, sobre algodón y celulosa regenerada dan tejidos e impresiones en las tonalidades abajo indicadas con muy buenas propiedades de solidez al mojado.

15.

12 EN



246470

Material inicial	1ª amina	2ª amina	Tono del color del semi-éster del ácido sulfúrico sobre algodón
Cobre-ftalocianina- 4 (SO ₂ Cl) ₄	HN(C ₂ H ₄ OH) ₂	HN-C ₂ H ₄ OH CH ₃	azul
"	H ₂ NC ₂ H ₄ OH	HN(C ₂ H ₄ OH) ₂	azul
"	H ₂ NC ₂ H ₄ OH	H ₂ NC ₃ H ₆ OH	azul
"	H ₂ NC ₃ H ₆ OH	HN-C ₂ H ₄ OH CH ₃	azul
"	H ₂ NC ₄ H ₈ OH	HN-C ₂ H ₄ OH CH ₃	azul
"	HN-C ₂ H ₄ OH CH ₃	H ₂ NC ₂ H ₄ OH	azul
"	HN-C ₂ H ₄ OH CH ₃	HN-C ₂ H ₄ OH CH ₃	azul
"	HN-C ₂ H ₄ OH CH ₃	HN(C ₂ H ₄ OH) ₂	azul

EJEMPLO 15.

0,05 mol. de tetrasulfocloruro de cobreftalocianina-(4) se introducen enfriando en una solución sódico-alcalina de 0,4 mol. de H₂NC₃H₆N-C₂H₄OSO₃H en 1000

5. ml de agua. Agregando sosa cáustica diluída se mantiene el valor pH entre 9 y 10. Después de unos 30 minutos ha terminado la condensación. Se sigue agitando una hora a



1959

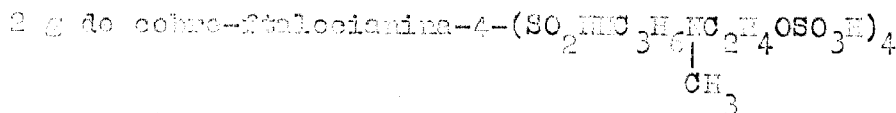
246470

temperatura de ambiente y se aspira la precipitación obtenida en rendimiento cuantitativo. Para su limpieza se suspende el éster de colorante en agua, agregando cuidadosamente sosa cáustica se le disuelve y nuevamente se lo precipita con ácido clorhídrico.

5.

En lugar de sosa cáustica se pueden emplear también otros agentes ligadores de ácido, tales como carbonato potásico, carbonato sódico, bicarbonato sódico, bicarbonato potásico, fosfato sódico y potásico primario o secundario, acetato sódico, piridina, trietilamina etc.

10.



se disuelven en 100 ml de la solución descrita en el ejemplo 13 f) y se imprime sobre algodón o celulosa regenerada. Después de un secado intermedio a 50-60° se trata la reboancia durante algunos minutos con vapor seco de 100-110° obteniéndose así un tinte azul tirando a rojo de buena solidez al lavado, frote y luz.

15.

EJEMPLO 16.

28 g de tetrasulfocloruro de cobre-falocianina-(3) se introducen en una solución neutralizada de 33 g de $\text{NHC}_2\text{H}_4\text{NHC}_2\text{H}_4\text{OSO}_3\text{H}$ en 300 ml de agua. Agregando solución de sosa al 10% se mantiene constante el valor pH. Después de 30 minutos se retira el enfriamiento exterior y se sigue agitando durante dos horas a 25-30°. Se aspira y se obtiene de esta manera un colorante azul, que se puede fijar sobre fibras vegetales en la forma indicada en los ejemplos 13 f) y 15.

20.

25.



2 46470

Según las indicaciones en el ejemplo 15 se pueden obtener de los componentes siguientes asimismo valiosos colorantes, que sobre materiales que contengan grupos hidroxílicos dan fijaciones en las tonalidades

5. indicadas.

Material inicial	Éster del ácido aminoalquilo-sulfúrico	Tonalidad sobre algodón
Cobre-ftalocianina-(3)-(SO ₂ Cl) ₄	$ \begin{array}{ccccccc} \text{H}_2\text{N} & \text{C}_2 & \text{H}_2 & \text{N} & \text{C}_2 & \text{H}_2 & \text{OSO}_3\text{H} \\ & & & & & & \\ 2 & & 4 & & 2 & & 4 & & 3 \\ & & & & & & & & \text{CH}_3 \end{array} $	azul turquesa
Cobre-ftalocianina-(3)-(SO ₂ Cl) ₄	$ \text{H}_2\text{N} \text{C}_3\text{H}_6 \text{N} - (\text{C}_2\text{H}_4\text{OSO}_3\text{H})_2 $	azul

EJEMPLO 17.

- 84 g de tetrasulfocloruro de cobre-ftalocianina-(3) se introducen suscitando con hielo en una solución de 150 g de N-orientiloctileno-diamina en 600 ml de agua. Terminada la introducción, se retira el enfriamiento exterior y la solución de reacción se agita durante la noche a temperatura de ambiente. Después se calienta durante 1 hora a 60°, el producto de condensación se precipita en forma de sal con cloruro potásico y se aspira.
10. 35 g del colorante así obtenido se disuelve en piridina y a temperatura de ambiente se agregan a una solución de 20 ml de ácido clorosulfónico en 60 ml de piridina. Se produce así un autocalentamiento a 30°. Se sigue agitando durante 1 hora, se decantiza la piridina y el residuo se disuelve en agua. Después se neutraliza con bicarbonato sódico y se aspira el éster del colorante.
- 15.



1959

2 464 70

EJEMPLO 18.

En una solución de 40 g de trioxetilo-dietileno-triamina en 330 ml de agua se introducen agitando bien 25 g de trisulfocloruro de cobre-ftalocianina-(3). Se sigue agitando durante la noche, se calienta durante 30 minutos hasta hervir y el producto de condensación se aspira en caliente. Para retirar el amina en exceso se lava ulteriormente con agua y se seca en vacío.

5.

23 g del colorante se introducen a 15-20° en 69 ml de monohidrato de ácido sulfúrico. Después de agitar durante tres horas se vierte la solución de reacción sobre hielo y se aspira el éster de colorante precipitado. Para retirar el ácido mineral se lava con agua salada y el residuo se suspende en agua. Después se neutraliza con sosa cáustica diluída y se vuelve a aspirar.

10.

15.

EJEMPLO 19.

Con los colorantes obtenidos según los ejemplos 17 y 18, así como los colorantes señalados en la tabla siguiente, obtenidos según el mismo procedimiento, se puede teñir igualmente sobre algodón o celulosa regenerada en presencia de un agente de fijación ligador de ácido.

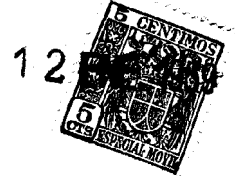
20.

Material inicial	Alcohol amínico	Comidad del teñido
Cobre-ftalocianina-(3)-(SO ₂ Cl) ₄	Dioxi-etilo-etileno-diamina	azul
25. Cobre-ftalocianina-(3)-(SO ₂ Cl) ₄	Trioxi-etilo-dietileno-triamina	azul turquesa

EJEMPLO 20.

En una solución de 123 g de N-metilo-N-oxi-etilo-propileno-diamina-(1,3) (F.E. 82°/1 Torr) en 750 ml de agua se introducen, enfriando con hielo, 112 g de

30.

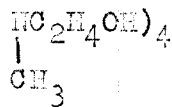


2 464 70

tetrakisulfocloruro de cobre-ftalocianina-(3). Se sigue agitando durante la noche a temperatura de ambiente, el producto de condensación se aspira y se lava ulteriormente con agua. El colorante cobre-ftalocianina-(3)-(SO₂NHC₃H₆

5. $\begin{matrix} \text{NC}_2\text{H}_4\text{OH} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \text{)}_4$; obtenido, es insoluble en metanol.

100 g de cobre-ftalocianina-(3)-(SO₂NHC₃H₆



10.

(0,03 mol.) se disuelven en 1000 ml de piridina y a 20° se agrega a una solución de 76 g de ácido clorosulfónico (0,64 mol) en 1000 ml de piridina. El éster de colorante se precipita inmediatamente. Hasta terminar la reacción se sigue agitando la mezcla de reacción durante algunas

15. horas y el disolvente se decantiza. El residuo se suspende en 1000 ml de agua, con sosa cáustica diluida se le pone el valor pH a 7 y el colorante azul se aspira. Para retirar la piridina, que aún está adolorida, se lava ulteriormente con metanol y se seca en vacío a 50°.

20. La esterificación del colorante se puede efectuar asimismo según el ejemplo 18 con monohidrato de ácido sulfúrico.

EJEMPLO 21.

25. 0,1 mol de trisulfocloruro de níquel-ftalocianina-(3) se condensan según las indicaciones en el ejemplo 20 con 60 g de N-metilo-N-oxietilo-propilendiamina-(1,3) (0,45 mol.) en 600 ml de agua.

30. 100 g de este producto de condensación se disuelven en 300 ml de monohidrato de ácido sulfúrico y se calienta durante 1 hora a 60°. Se deja enfriar el producto



2 464 70

de reacción y entonces se vierte sobre hielo. De esta manera se precipita el éster de colorante en forma cristalina. Después de exprimir se lava con agua hasta dejar libre de ácido, el residuo se suspende en agua y con sosa cáustica se pone el valor pH a 7. Mediante una nueva aspiración y secado en vacío a 40° se obtienen 112 g de un colorante que, mediante fijación sobre algodón o celulosa regenerada da un tinte azul, tirando a verde, con buena solidez al lavado.

5.

10.

EJEMPLO 22.

0,2 mol. de tetrasulfocloruro de cobre-ftalocianina-(4) se introducen bajo enfriamiento con hielo en 142 g de N,N-dioxiétilo-propileno diamina-(1,3) (0,88 mol) se introducen en 1400 ml de agua, precipitándose así el producto de condensación como masa gelatinosa. Agregando cloruro potásico y calentando a 80-90° se produce rápidamente una cristalización. Se aspira en caliente y se obtiene, en buen rendimiento, la cobre-ftalocianina-(4)- $(SO_2NHC_3H_5N/C_2H_4OH)_4$, que, según uno de los procedimientos antes mencionados, se puede transformar con ácido clorosulfónico/piridina o monohidrato de ácido sulfúrico cuantitativamente en el correspondiente éster de colorante.

15.

20.

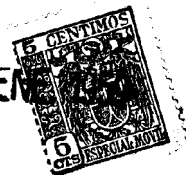
EJEMPLO 23.

162 g de N,N-dioxiétilo-propileno diamina se disuelven en 1200 ml de agua y con ácido acético diluido se ajusta el valor pH a 10. A la solución enfriada se agregan 217 g de tetrasulfocloruro de cobre-ftalocianina-(3) y mediante sosa cáustica diluida se mantiene constante el valor pH. Terminada la condensación se precipita el colorante en forma de sal, se lo aspira y se seca en vacío.

25.

30.

1 < EN



2 46470

30 g de cobre-ftalocianina-(3)-(SO₂NHC₃H₅N/C₂H₄OH/2)₄ se esterifica en 90 ml de monohidrato de ácido sulfúrico

El colorante precipitado mediante agua de hielo se aspira y se lava libre de ácido mediante una solución de cloruro potásico al 5%. La torta de filtrado se suspende en 1000 ml de agua y con 0,2 ml de sosa cáustica 1-n se ajusta el valor pH a 7. Se desprecipita así el éster de colorante. Después de precipitar en forma de sal con 185 g de cloruro potásico se aspira de nuevo y se seca en vacío a 50°.

- 10. 2 g del colorante obtenido se disuelven en 100 ml de una solución acuosa que por litro contenga 40 g de carbonato potásico o carbonato sódico, 100 g de urea y 5 g de aceite rojo turquesa, y se aplica, en la forma descrita en los ejemplos 13 f) o 15, sobre materiales que contienen grupos hidroxílicos. Los tejidos de color azul turquesa obtenidos muestran excelentes sólidos al lavado, hervido, a la luz y al frote.
- 15. Si durante la fijación sobre algodón o celulosa regenerada, en lugar de carbonato potásico, se emplea bicarbonato sódico o bicarbonato potásico, entonces, asimismo en rendimientos de colorante equivalentes, se obtienen tejidos igualados sólidos a lavados.

- 20. En forma similar se pueden emplear otros agentes ligandos de ácido, tal como fosfato sódico o potásico terciario o secundario o acetato sódico, para la fijación del colorante arriba descrito.
- 25.



- ducen a 10-20° en el plazo de una hora en 240 ml. de monohidrato de ácido sulfúrico. A continuación se gotean a la misma temperatura 877 g. de ácido sulfúrico (oleum) en 90 minutos. La esterificación está terminada después de otros 30 minutos. Se vierte sobre hielo y el colorante se aísla en la forma usual. El rendimiento cuantitativo resulta por la observación de que todos los filtrados y aguas de lavado quedan sin teñir. Los productos obtenidos bajo a) y b) se pueden esterificar en forma idéntica.

EJEMPLO 25.-

- 0,1 mol. de tetrasulfocloruro de cobre-ftalocianina-(3) húmedo se introducen enfriando con hielo, en 80 g. de N-metilo-xietilo-propilendiamina-(1,3) y 1000 ml. de cloruro etilénico. Se agita durante 5 horas a temperatura de ambiente y entonces se destila aceotrópicamente el agua. El producto de condensación es insoluble en el disolvente. Después de enfriar se gotean 400 ml. de monohidrato de ácido sulfúrico y se deja actuar durante algunas horas. Después se separa la solución ácido sulfúrica del colorante del cloruro etilénico y se vierte sobre hielo. La elaboración del éster de colorante se efectúa en la forma usual. Pero también se puede proceder efectuando, después de la condensación y destilación aceotrópica, primero la decantación del disolvente y después la esterificación.

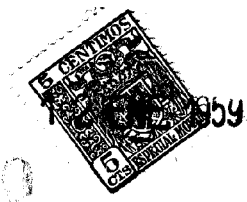
- Si en este ejemplo, en lugar de cloruro etilénico se emplea como disolvente cloroformo, benzol o toluol, entonces se obtienen resultados igual de buenos.

246470



Según los datos de los Ejemplos 20 a 25, se pueden reaccionar los componentes iniciales mencionados en la siguiente tabla y finalmente esterificar los colorantes obtenidos; el éster de colorante dá sobre algodón o celulosa regenerada, según los métodos descritos o según reducidas variaciones en las condiciones de fijación, tales como temperatura, clase de agente ligador de ácido o tiempo de permanencia a temperatura más elevada, impresiones y teñidos que se caracterizan por sus propiedades de solidez especialmente buenas, ante todo muy buena solidez al mojado.

	Componente inicial	Alcohol amínico	Tonalidad de color del semi-éster de ácido sulfúrico sobre algodón.
15.	Tetrasulfocloruro de cobre-ftalocianina-(4)	N-metilo-N-oxietilo-propilendiamina-(1,3)	Azul tirando a rojo
	Tetrasulfocloruro de níquel-ftalocianina-(3)	"	Turquesa
20.	Trisulfocloruro de cobalto-ftalocianina-(3)	"	Azul cubierto
	Tetrasulfocloruro de cobalto-ftalocianina-(3)	"	Azul cubierto
25.	Tetrafenilo de cobre-ftalocianina sulfoclorado	"	Verde
	Azo-colorante o-anisidina → o-anisiduro de ácido 2,3-oxinaftoico sulfoclorado	"	Rojo
30.	Trisulfocloruro de cobre-ftalocianina-(3)	N,N-dioxi-etilo-propileno diamina-(1,3)	Azul turquesa
	Trisulfocloruro de níquel-ftalocianina-(3)	"	Turquesa
35.	Tetrasulfocloruro de níquel-ftalocianina-(3)	"	Turquesa



Componente inicial	Alcohol anínico	Tonalidad de color del semi-éster de ácido sulfúrico sobre algodón.
5. Trisulfocloruro de cobalto-ftalocianina-(3)	N,N-dioxiétilo-propileno diamina-(1,3)	Azul cubierto
Tetrasulfocloruro de cobalto-ftalocianina-(3)	"	Azul cubierto
10. Tetrafenilo de cobre-ftalocianina sulfoclorado	"	Verde sólido a la luz
15. Azo-colorante o-anisidina \rightarrow o-anisiduro de ácido oxinaftóico sulfoclorado	"	Rojo
Tetrasulfocloruro de cobre-ftalocianina-(3)	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{HN} \quad \text{N}-\text{C}_2\text{H}_4\text{OH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2\text{CH}_2 \end{array}$	Azul
Tetrasulfocloruro de cobrefthalocianina-(3)	$\begin{array}{ccccccc} \text{H} & \text{N}-\text{CH} & -\text{CH} & -\text{S}-\text{CH} & -\text{CH} & -\text{CH} & \\ & 2 & 2 & 2 & 2 & 2 & \end{array}$	Azul

20. EJEMPLO 26.

50 g. de cobre-ftalocianina clorometilada se calientan en N,N-dioxiétilo-propilenediamina-(1,3) durante ocho horas a 95° , se deja enfriar y se vierte en 1000 ml. de agua. Después de agregar cloruro potásico

25. se aspira y para retirar la amina aún adherente se lava con etanol el colorante cobre-ftalocianina-(CH NHC H N $\begin{array}{ccc} & 2 & 3 & 6 \end{array}$ $\left[\begin{array}{c} \text{C H OH} \\ 2 \quad 4 \quad 2 \end{array} \right]_n$ (n = 1,75).

30. 30 g. del colorante así obtenido se esterifican a 20-22° en 90 ml. de monohidrato de ácido sulfúrico. Después de 4 horas se vierte sobre hielo y se elabora como de costumbre.

0,2 g. de colorante se disuelven en 10 ml. de la solución indicada en el ejemplo 13 f) y se imprima sobre algodón. Secando la mercancía a 60-80° se obtiene



una impresión azul muy abundante con muy buena solidez al mojado.

EJEMPLO 27.

5. 30 g. de ácido 1-amino-4-bromoantraquinona-2-sulfónico se calientan en N,N-dioxiétilo-propilendiamina-(1,3) en exceso, en presencia de algo de cloruro de cobre (I) durante algunas horas a 60° , después a 100° y, después de intercambiar el halogeno se vierte en 5 veces su cantidad de agua. Con cloruro potásico se precipita
10. en forma de sal, se aspira y nuevamente se disuelve y precipita de agua salada. Se obtienen de esta manera 31,5 g. de un colorante azul que, después de la esterificación con ácido clorosulfónico/piridina o monohidrato de ácido sulfúrico, se puede teñir sobre algodón y viscosa
15. según las prescripciones de los ejemplos anteriores.

EJEMPLO 28.

- 19,2 g. de cloruro cianúrico se disuelven en 200 ml. de acetona y se vierte sobre agua de hielo. A la suspensión enfriada a 0-5° se gotea una solución de
20. 0,1 mol. del azo-colorante de ácido 2-aminonaftalina-4,8-disulfónico diazotado y m-toluidina en 500 ml. de agua. Con sosa cáustica diluida se mantiene el valor pH a 5,5 - 6 hasta que no se pueda demostrar ninguna amina. El valor pH se ajuste a 5,5 y se agregan 65 g. de
25. N,N-dioxiétilo-propilendiamina-(1,3). Después de agitar al principio a 20°, se calienta para intercambiar los dos átomos restantes de cloro del cloruro cianúrico finalmente durante tres horas a 40° y después durante ocho horas a 95°. Se deja enfriar y el colorante se
30. precipita con acetona.



El colorante que contiene grupos hidroxílicos se puede esterificar según los métodos descritos en los ejemplos anteriores.

- 5. 0,4 g. de éster de colorante se disuelven en una solución que en 1000 ml. de agua contenga 40 g. de bicarbonato sódico y 100 g. de urea. Mediante tratamiento por el sistema Foulard y ulterior fijación a 100-140° se obtienen teñidos amarillos claros con muy buena solidez al lavado y al hervor con sosa.

10. EJEMPLO 29.

- 15. Una pasta de impresión, compuesta de 20 g. del colorante obtenido según el ejemplo 20, 100 g. de urea, 150 ml. de agua, 10 g. de sosa cáustica (38° Bé), 400 g. de espesamiento de alginato (120 : 1000) y 320 ml. de agua se aplica en forma usual sobre algodón y viscosa. Las impresiones secadas se vaporizan en neutro durante 7 minutos a 100-104° y se lavan sobre la máquina de lavado en ancho. Se obtiene una impresión de buena igualdad.

20. EJEMPLO 30.

- 25. 40 g. de cobre-ftalocianina-(3)-(SO NHC₂H₃NC₂H₄OH)₄ húmeda (correspondiente a 20 g. de CH₃ substancia seca) se introducen a 10-20° en 100 ml. de monohidrato de ácido sulfúrico y se agita durante 2 horas. El semi-éster del ácido sulfúrico del colorante se elabora en la forma usual.

Al imprimir algodón sobre el método indicado en el ejemplo 29 se obtienen teñidos de excelentes solidez.

12 E
2 464 70



EJEMPLO 31.

5. 15,7 g. del semi-éster del ácido sulfúrico del 1-metilo-2-(N-metilo-N- β -hidroxi-etilo-aminometilo)-5-aminobencimidazol se disuelven en 75 ml. de ácido clorhídrico 2-n y por adición de 35 ml. de solución de nitrito sódico al 10% se diazota en la forma usual. La solución de sal diazónica obtenida se introduce en una solución de 12,7 g. de 1-(3'-sulfofenilo)-3-metilo-pirazolona-(5) en solución de sosa-2-n. Terminado el acoplamiento se
10. aísla el colorante por acidificación con ácido clorhídrico y precipitación en forma de sal.

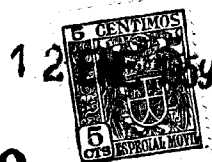
15. 2 g. del colorante así obtenido se disuelven bajo adición de 3 g. de sosa y 10 g. de urea en 100 ml. de agua. La solución se imprima sobre algodón y el tejido impregnado se calienta durante 10 minutos a 140°.
- A continuación se enjuaga y se saponifica hirviendo. Se obtiene un teñido amarillo muy sólido al mojado.

EJEMPLO 32.

20. En una solución de 50 g. del semi-éster del ácido sulfúrico de 3-aminobencilo- β -hidroxi-etilo-metilo-amina en 300 ml. de agua se introducen a 30° 45 g. de tetrasulfocloruro de cobre-ftalocianina-(3) y agregando sosa cáustica se mantiene el valor pH de 10. Cuando no se pueda observar ningún consumo más de álcali se pone
25. con ácido clorhídrico a un valor pH de 7,5 y el colorante se precipita en forma de sal, se aspira y se seca.

30. 2 g. de este colorante se disuelven en 100 ml. de agua bajo adición de 3,2 g. de hidróxido sódico 0,5 g. de aceite rojo turquesa y 10 g. de urea. La solución se imprima sobre algodón y el tejido impregnado se

246470



calienta durante 10 minutos a 140°. A continuación se enjuaga y se saponifica hirviendo. Se obtiene un teñido azul muy sólido al mojado, de buena solidez a la luz.

EJEMPLO 33.

5. Tejido de algodón se impregna con sosa cáustica al 1%, se exprime bien y se seca a 100°. Sobre el tejido así tratado se imprime entonces una solución de 3 g. de colorante (producto de reacción de 1 mol. de trisulfo-cloruro de cobre-ftalocianina-(3) con 3 mol. de N,N-dihidroxi-tilo-propileno-diamina-(1,3) y ulterior esterificación con ácido sulfúrico) y 6 g. de urea en 250 ml. de agua y el tejido se calienta durante 10 minutos a 140°. A continuación se enjuaga y se saponifica hirviendo. Se obtiene un teñido azul muy sólido al mojado.
- 10.
15. Asimismo se logra un teñido azul muy sólido al mojado si la solución de colorante arriba mencionada, se imprime sobre tejido de algodón que anteriormente se impregnó con solución de hidrogenocarbonato potásico acuoso al 1% y se secó a 100°.
20. La fijación del colorante se puede efectuar también mediante vaporización.

EJEMPLO 34.

- 41,8 g. (0,1 mol.) de 1,4-di-p-toluido-antraquinona se introducen enfriando en 100 ml. de ácido
25. clorosulfónico y a continuación se calienta durante una hora a 80°, después de lo cual ha terminado esencialmente el desarrollo de ácido clorhídrico. Ahora se enfría la mezcla de reacción a 60° y en total se gotean 55 ml. de cloruro tionílico, aumentando al mismo tiempo lentamente
30. la temperatura a 90°. Después de agitar durante una media



12 2 1954

- 39 -

2 464 70

Este se puede fijar según los métodos antes descritos sobre material de fibras y dá un verde-azul algo mate de buena solidez al mojado.

- En forma análoga se pueden obtener, de los
5. componentes iniciales indicados en la siguiente tabla, por sulfocloración, condensación y esterificación el éster de los colorantes que, fijados sobre algodón y celulosa regenerada, según los procedimientos de trabajo indicados, dán teñidos e impresiones en las tonalidades de color
10. indicadas mas abajo.

Componente antraquinónico	Componente amínico	Tonalidad del semi-éster del ácido sulfúrico sobre algodón.
15. 1,4-di-p-toluido-antraquinona	N,N-dioxiétilo-propileno-diamina-(1,3)	verde azul mate
1,4-di(2',6'-dimetilo-anilido)-antraquinona	N-metilo-N-oxietilo-propileno-diamina-(1,3)	azul claro tirando a rojo.
1,4-di-(2',6'-dimetilo-anilido)-antraquinona	N,N-dioxiétilo-propileno-diamina-(1,3)	azul claro tirando a rojo.
20. 1,4-di-(2'-metilo-6'-etilo-anilido)-antraquinona	N-metilo-N-oxietilo-propileno-diamina-(1,3)	azul claro tirando a rojo.
25. 1,4-di-(2'-metilo-6'-etilo-anilido)-antraquinona	N,N-dioxiétilo-propileno-diamina-(1,3)	azul claro tirando a rojo.
1,4-di-(2',6'-dietilo-anilido)-antraquinona	N,N-dioxiétilo-propileno-diamina-(1,3)	azul claro tirando a rojo.
1,4-di-(2',6'-dietilo-anilido)-antraquinona	N-metilo-N-oxietilo-propileno-diamina-(1,3)	azul claro tirando a rojo.
30. 1,4-di-(2',4',6'-trimetilo-anilido)-antraquinona	N-metilo-N-oxietilo-propileno-diamina-(1,3)	azul claro
1,4-di-(2',4',6'-trimetilo-anilido)-antraquinona	N,N-dioxiétilo-propileno-diamina-(1,3)	azul claro
35. 4-p-toluido-N-metilo-antrapiridona	N-metilo-N-oxietilo-propileno-diamina-(1,3)	rojo tirando a azul
4-p-toluido-N-metilo-antrapiridona	N,N-dioxiétilo-propileno-diamina-(1,3)	rojo tirando a azul

46470



	Componente antraquinonico	Componente amínico	Tonalidad del semi-éster del ácido sulfúrico sobre algodón.
5.	4-anilido-N-metilo-antrapiridona	N,N-dioxietilo-propileno-diamina-(1,3)	rojo tirando a amarillo
	4-anilido-N-metilo-antrapiridona	N-metilo-N-oxietilo-propileno-diamina-(1,3)	rojo tirando a amarillo
10.	4-(3'-cloroanilido)-N-metilo-antrapiridona	N-metilo-N-oxietilo-propileno-diamina-(1,3)	rojo fuerte tirando a amarillo
	4-(3'-cloroanilido)-N-metilo-antrapiridona	N,N-dioxietilo-propileno-diamina-(1,3)	rojo fuerte tirando a amarillo
15.	4-(4'-bencilanilido)-N-metilo-antrapiridona	N,N-dioxietilo-propileno-diamina-(1,3)	rojo tirando a azul
	4-(4'-bencilanilido)-N-metilo-antrapiridona	N-metilo-N-oxietilo-propileno-diamina-(1,3)	rojo tirando a azul

EJEMPLO 35.

20. 23,9 g. del colorante obtenido por acoplamiento de éter etílico de 3-aminobencilo- β -hidroxi diazotado con 1-fenilo-3-metilo-pirazolon-(5), se disuelven en 150 ml. de piridina. En esta solución se gotean a 0° en 30 minutos 23,7 g. de ácido clorosulfónico, se agita durante dos horas a 0° y la mezcla de reacción se introduce en una solución de 28,8 g. de sosa en 250 ml. de agua de hielo. El colorante se precipita en forma de sal, se aspira y se seca.

25. 0,1 g. del colorante así obtenido y 1 g. de urea se disuelven en 10 ml. de sosa cáustica al 8%.
 30. La solución se imprima sobre algodón y el tejido impregnado se calienta durante 30 minutos a 160°. A continuación se enjuaga y se saponifica hirviendo. Se obtiene un tejido amarillo muy sólido al mojado.

EJEMPLO 36. 0,05 mol. del colorante mono-azo, que

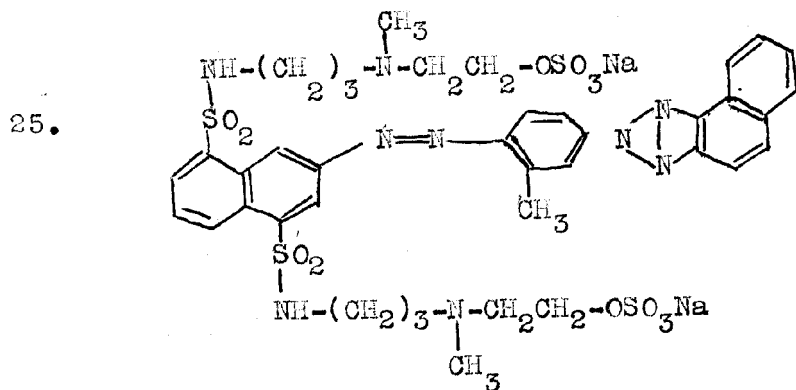
2 464 70

12 ENE



- se obtuvo por diazotado de ácido 2-amino-naftalina-4,8-disulfónico y acoplamiento con m-toluidina, ulterior diazotado y acoplamiento con ácido 2-aminonaftalina-1-sulfónico con ulterior oxidación de la agrupación o-amino-azo al anillo triacínico, se transforma en el disulfocloruro. El sulfocloruro lavado libre de ácido, se suspende bien en 50 ml. de agua de hielo y enfriando con hielo se introduce en la solución de 26,4 g. (0,2 mol.) de N-metilo-N-oxietilpropilendiamina-(1,3) en 100 ml. de agua. Después de agitar bien durante 2 - 3 horas a 0°, se calienta lentamente a 50° y el colorante bien filtrable se aspira después de enfriar.

- Después del secado se introduce el colorante, así obtenido, enfriando, en monohidrato de ácido sulfúrico en exceso de manera que haya una buena disolución y se agita durante tres horas a 20°. La solución se introduce entonces sobre la cantidad necesaria de hielo, el colorante esterificado se precipita mediante adición de sal. Para eliminar el ácido en exceso, difícilmente lavable, se recomienda suspender el colorante en poca agua y antes de aislar de nuevo lavar con sosa hasta la reacción neutra. El colorante obtenido corresponde a la probable fórmula

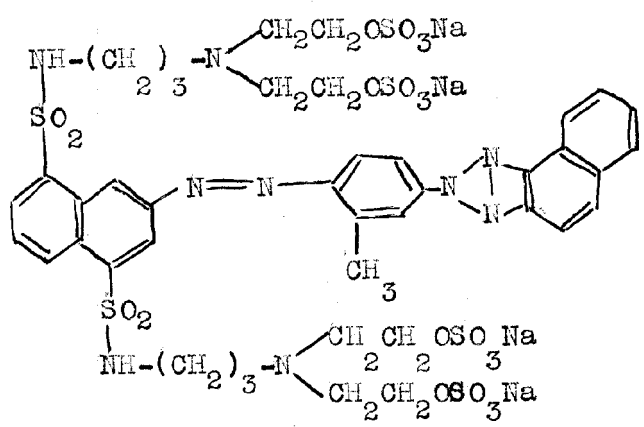




246470

EJEMPLO 37.

- 0,05 mol. del disulfocloruro del colorante monoazo, indicado bajo el ejemplo 36, se suspenden a fondo en 50 ml. de agua de hielo y enfriando con hielo se introducen en la solución de 32,4 g. (0,2 mol.) de N,N-dioxiétilo-propilenodiamina-(1,3) en 100 ml. de agua. La preparación de reacción se agita durante 3 horas a 0°, se calienta lentamente, se mantiene durante 1 hora a 50° y después de enfriar se filtra y se seca.
10. Para la esterificación de los grupos oxietílicos se introduce el colorante así obtenido bajo enfriamiento en monohidrato de ácido sulfúrico en exceso, se agita durante tres horas a 20° y el semi-éster de ácido sulfúrico se aísla libre de ácido como indicado en el ejemplo 36,
15. El colorante que corresponde a la fórmula probable



se disuelve muy bien en agua. Para su aislamiento se precisa una adición de cloruro potásico hasta la saturación.

20. 2 g. de los colorantes, obtenidos según éste y según el ejemplo 36, se disuelven en 100 ml. de una



12 ENE

246470

solución de 10 g. de urea , 4 g. de sosa y 0,2 g. de aceite rojo turquesa. Con esta solución de colorante se trata, por el procedimiento de imprimación, un tejido de celulosa natural o regenerada con o sin secado previo, durante 10-15 minutos a 120°. Se obtienen teñidos amarillo claro de excelentes sólidos al lavado, al cloro y muy buena solidez a la luz.

5.

En forma idéntica a la descrita en los ejemplos

36 y 37 se transforman los siguientes compuestos triazolmonoazóicos, a través de sus sulfocloruros, en los correspondientes semi-ésteres de ácido sulfúrico reaccionables que, teñido o impreso sobre algodón según los ejemplos precitados dan tonalidades amarillas hasta amarillo tirando a rojo de excelente solidez al lavado y solidez al cloro y buena solidez a la luz.

10.

15.

Acido 2-aminonaftalina-4,8-disulfónico \longrightarrow 1-amino-2-metoxi-5-metilobenzol \longrightarrow ácido 2-aminonaftalina-1-sulfónico, triazolado,

20.

Acido 2-aminonaftalina-4,8-disulfónico \longrightarrow 1-aminonaftalina \longrightarrow ácido 2-amino-naftalina-6-sulfónico, triazolado.

Acido 2-aminonaftalina-6,8-disulfónico \longrightarrow 1-amino-3-metilo-benzol \longrightarrow ácido 2-aminonaftalina-1-sulfónico, triazolado

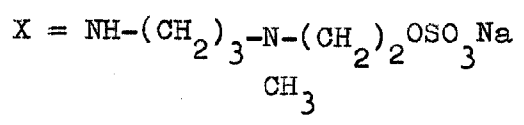
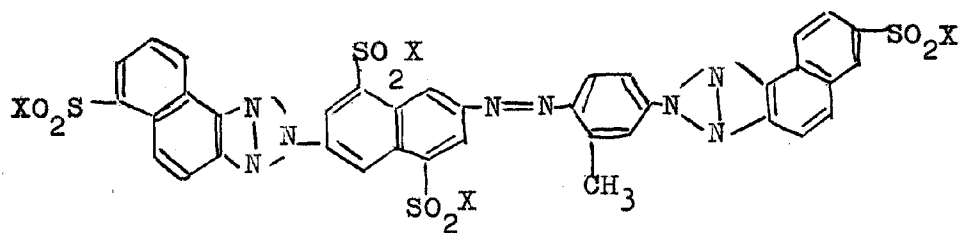
25.

Acido 2-aminonaftalina-6,8-disulfónico \longrightarrow 1-amino-2-metoxi-5-metilobenzol \longrightarrow ácido 2-aminonaftalina-1-sulfónico, triazolado,

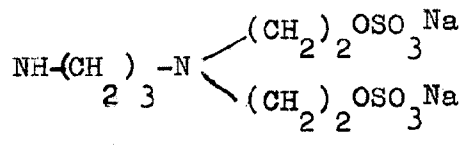
1 - 1959

Acido 2-aminonaftalina-4,8-disulfónico → 1-amino-3-metilobenzol; condensado con cloruro cianúrico y los restantes átomos de cloro hidrolizados,

5. Acido 2-aminonaftalina-4,8-disulfónico → ácido 2-aminonaftalino-5-sulfónico, triazolado, el grupo nitro-reducido → 1-amino-3-metilobenzol → ácido 2-aminonaftalina-6-sulfónico, triazolado al bis-triazol de la fórmula



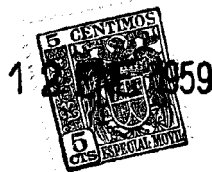
6



10. Colorantes amarillos similares se obtienen, si el ácido 2-aminonaftalina-6-sulfónico del último ejemplo se sustituye por ácido 2-aminonaftalina-6-sulfónico o el ácido 2-aminonaftalina-6-sulfónico por el ácido 2-aminonaftalina-5-sulfónico. En lugar de m-toluidina, se pueden emplear con igual resultado, también, anilina, xilidina o β-naftilamina.

15. EJEMPLO 38.

Tejido de algodón se impregna con una solución



acuosa que contenga 3 % de carbonato potásico y 1% de espesamiento de alginato, se filtra en vacío y se seca. Después se imprime el tejido, así tratado, con una pasta de impresión de

5. 2 g. del colorante mencionado en el ejemplo 33
 10 g. de urea
 25 ml. de agua
 60 g. de espesamiento de alginato

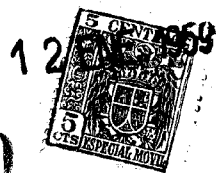
El tejido impreso se seca a 80° y a continuación se calienta durante 10 minutos a 140°. Después se enjuaga y se saponifica hirviendo. Se obtiene una impresión azul muy sólida al mojado.

La fijación del colorante se puede efectuar también mediante vaporización. Como agentes ligadores del ácido, con los cuales se trata primeramente el tejido de algodón, son adecuados también, por ejemplo, hidróxido sódico, carbonato sódico, hidrogenocarbonato sódico, fosfato trisódico.

EJEMPLO 39.

20. Cloruro cianúrico se condensa primeramente a temperatura baja con la cantidad equimolecular de ácido 2,4-diaminobenzolsulfónico, después a temperatura más elevada con la cantidad doble molecular de 1-amino-3-(di-β-oxietilamino)-propano. Si este producto de condensación
25. se diazota y acopla con ácido 1-oxi-8-benzoilaminonaftalina-3,6-disulfónico y finalmente se transforma el producto de acoplamiento, mediante ácido clorosulfónico y piridina, en el semi-éster de ácido sulfúrico, entonces se obtiene un colorante que, según el procedimiento descrito en el
30. ejemplo 31, tiñe el algodón en rojo tirando a azul muy

246470



sólido al lavado y a los disolventes.

EJEMPLO 40.

- El sulfocloruro, obtenido por la reacción de ácido clorosulfónico sobre el producto de condensación de tetracloro-p-benzoquinona y 3-amino-N-etilcarbazol, se reacciona con 1-amino-3-(metilo- β -oxietiloamino)-propano a la correspondiente sulfonamida. 30 g. de este colorante, esterificado con ácido sulfúrico, se disuelven en 1000 ml. de una solución que contenga 15 g. de hidróxido sódico, 1 g. de aceite rojo turquesa y 100 g. de urea. El tejido de algodón impregnado con esta solución se calienta durante 10 minutos a 110°. Después de enjuagar y saponificar hirviendo se obtiene un teñido azul-violeta muy sólido al lavado y a los disolventes.
- 5.
- 10.
- 15.

EJEMPLO 41.

- Mediante la reacción de tetrasulfocloruro de cobreftalocianina-(4) con 4 veces su cantidad de 1-amino-2-oxi-3-dietiloamino-propano se obtiene una sulfonamida que, por la reacción de ácido sulfúrico concentrado bajo la adición de oleum, se transforma en el semi-éster del ácido sulfúrico. 20 g. de este colorante se disuelve en 1000 ml. de la solución descrita en el ejemplo 40, la solución se imprime sobre popelin de algodón y el tejido impregnado se trata durante 10 minutos a 120°. Después de enjuagar y saponificar hirviendo, se obtiene un teñido azul tirando a verde muy sólido al mojado.
- 20.
- 25.

EJEMPLO 42.

- En una mezcla de 148 g. (2.mol.) de N-metilo-N- β -oxietiloamina y 5 ml. de agua se introducen , a 100°
- 30.



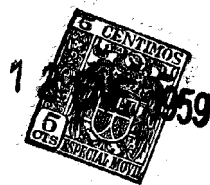
- 0,1 mol. del semi-éster de ácido sulfúrico de la cobre-ftalocianina-(3)-tetrasulfon- β -oxietiloamida y se calienta durante 3 1/2 horas a 140° en el baño de aceite. Después de enfriar se mezcla con 250 ml. de agua y el
5. contenido del matraz se vierte en 500 ml. de una solución de cloruro potásico al 20%. La mezcla de reacción se pone neutra mediante la adición de ácido clorhídrico semi-concentrado, a continuación se filtra y sobre el filtro se lava con aproximadamente 10 l. de agua caliente a 60°.
10. El producto secado se introduce, mediante enfriamiento exterior, en 440 ml. de monohidrato de ácido sulfúrico y se agita durante 4 horas a temperatura de ambiente. Después se vierte el contenido del matraz sobre una mezcla de hielo y solución de cloruro potásico al 20%, se
15. aspira, se lava con solución de cloruro potásico, el colorante se suspende en agua, mediante la cuidadosa adición de hidróxido sódico se pone neutro, se precipita totalmente en forma de sal mediante la adición de cloruro potásico, se aspira y en el armario de secado en
20. vacío se seca a 40-50°.

El colorante obtenido se puede fijar sobre material de fibras en la forma indicada en los ejemplos anteriores y da un azul claro de buena solidez al mojado.

EJEMPLO 43.

25. En una mezcla de 168 g. (1,6 mol. de N,N-di- β -oxietiloamida y 5 ml. de agua se introducen a 100° 0,1 mol. del semi-éster de ácido sulfúrico de la cobre-ftalocianina-(3)-tetrasulfo- β -oxietiloamida, se calienta durante 3 1/2 horas a 130° y por lo demás se procede como descrito en
30. el ejemplo 42.

2 464 70



El colorante obtenido se puede, como indicado, fijar sobre materiales de fibra y dá un azul claro de buena solidez al mojado.

EJEMPLO 44.

5. En un autoclave se introduce una mezcla de 74 g. (1 mol.) de N-metilo-N- β -oxietilamina, 200 ml. de agua y 0,05 mol. del semi-éster de ácido sulfúrico de la cobre-ftalocianina-(3)-trisulfo- β -oxietilamida y la mezcla de reacción se calienta durante 8 horas a 10. 150°. La elaboración del ensayo se efectúa como en el ejemplo 42.

El colorante obtenido dá, fijado sobre algodón y celulosa regenerada, un azul claro de buena solidez al mojado.

15. EJEMPLO 45.

- En un autoclave se introduce una mezcla de 105 g. (1 mol.) de N,N-di- β -oxietilamina, 200 ml. de agua y 0,05 mol. del semi-éster de ácido sulfúrico de la cobre-ftalocianina-(3)trisulfo- β -oxietilamida y la mezcla de 20. reacción se calienta durante 8 horas a 150°. La elaboración del ensayo se efectuá como se ha indicado en el ejemplo 42.

El colorante dá, fijado sobre materiales de fibra, un azul claro de buena solidez a la humedad.

25. EJEMPLO 46.

- 116 g. del semi-éster de ácido sulfúrico del ácido 1-amino-4-(3'- β -oxietilosulfonamido-fenilo)-amino-antraquinona-2-sulfónico se introducen en una mezcla de 405 g. de N,N-di- β -oxietilamina y 405 ml. de agua y se 30. calienta a 105°. La continuación del proceso se vigila



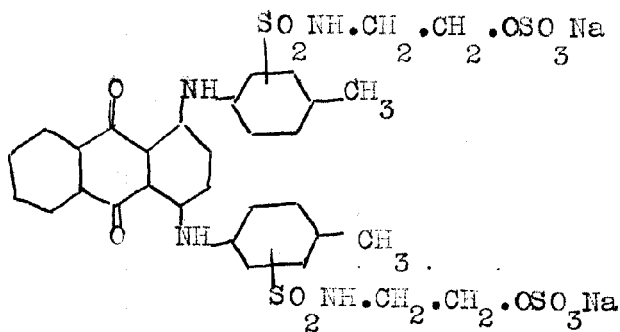
- cromatográficamente. Terminada la reacción (10 - 15 horas) se introduce la mezcla de reacción en una solución de cloruro potásico al 20%, se aspira y se lava ulteriormente con solución de cloruro potásico. El colorante secado
5. se introduce en 400 ml. de monohidrato de ácido sulfúrico y se agita durante la noche. A la mañana siguiente se introduce la mezcla de reacción sobre una mezcla de solución de cloruro potásico al 20% y hielo, se aspira, la torta de filtración se lava con metanol, se suspende el colorante en agua, mediante la adición de sosa cáustica
10. se pone neutro, el producto se precipita en forma de sal mediante la adición de cloruro potásico y se seca.

El colorante obtenido se puede fijar, según los métodos descritos, en los ejemplos anteriores, sobre

15. materiales de fibra y dá un azul claro, tirando algo a rojo de buena solidez al mojado.

EJEMPLO 47.

50 g. del colorante de la probable fórmula



- se introducen en una mezcla de 250 g. de N,N-di-β-oxietilo-
20. amina y 250 ml. de agua y se calienta a 110°. La continuación

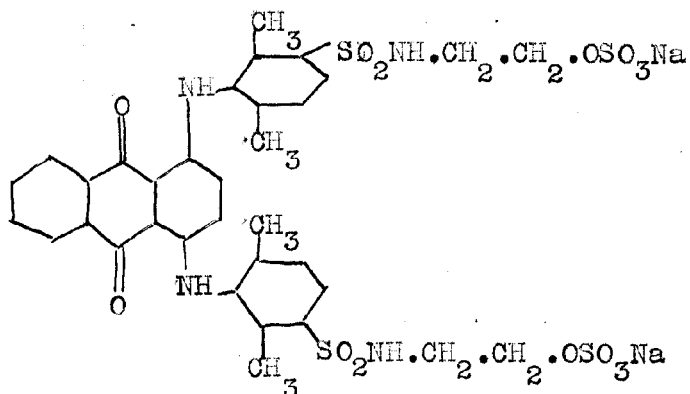


de la reacción se vigila cromatográficamente; duración de la reacción unas 15-20 horas. La elaboración se efectúa como señalado en el ejemplo 42. El colorante dá, fijado sobre materiales que contienen grupos hidroxílicos, un verde azul algo mate de buena solidez al mojado.

5.

EJEMPLO 48.

50 g. del colorante de la probable fórmula



se introduce en una mezcla de 250 g. de N,N-di-β-oxietilamina y 250 ml. de agua y se calienta a 110°. La continuación de la reacción se vigila cromatográficamente; duración de la reacción unas 15 - 20 horas. La elaboración del ensayo y la fijación del colorante sobre los materiales textiles se efectúa según el ejemplo 42. Se obtiene un azul claro tirando a rojo de buena solidez al mojado.

10.

EJEMPLO 49.

5 g. del colorante, que se obtiene por acoplamiento de tioéter 4-aminobencilo-β-hidroxiético diazotado con ácido 2-hidroxinaftalina-5,7-disulfónico y cuyo grupo β-hidroxiético se transformó en un grupo

15.



β -cloroetilico por tratamiento con cloruro tionílico, se disuelven en 100 ml. de agua, bajo adición de 40 ml. de sosa cáustica de 38° Bé.

- La solución de colorante obtenida se
5. imprima sobre retor de algodón y el tejido así tratado, se calienta durante 10 minutos a 140°. A continuación se enjuaga y se saponifica hirviendo. Se obtiene un teñido rojo naranja muy sólido al mojado. Un teñido igual se obtiene, si como agente ligador de
10. ácido se emplea sosa.

EJEMPLO 50.-

- 145 g. de tetrasulfocloruro de cobre-ftalocianina-(3) se introducen enfriando con hielo en una mezcla de 150 g. de etanolamina y 290 ml. de agua y se agita durante
15. la noche a temperatura de ambiente. Se calienta aún durante 2 horas a 50 - 55° y entonces se aspira el producto de condensación. Después de lavar con 2 litros de agua caliente se seca el producto, en vacío, a 50°.

- La substancia, bien seca, se hierve al
20. reflujo, con 500 ml. de cloruro tionílico durante 5 horas y a continuación, después de enfriar, se vierte sobre hielo. El producto de reacción bien filtrable, que así se obtiene, se aspira y se lava neutro con agua.

- La torta de filtrado exactamente aspirada se
25. introduce en 1200 g. de N-metilo-5-oxipentilamina-(1) y se agita durante 5 horas a 110-120°. Después se agita la solución obtenida en 3 litros de agua, se precipita en forma de sal, mediante la adición de solución de cloruro potásico saturado y se aspira. La torta de filtrado se
30. lava con 3 litros de agua y entonces se seca a 50°, en

246470 12E

- 52 -

246470



5. vacío. Para la transformación en el éster del ácido sulfúrico se disuelve el producto bien secado bajo enfriamiento con hielo en 600 ml. de ácido sulfúrico (100%) y se deja reposar durante 3 horas a temperatura de ambiente. Después se vierte sobre hielo, se diluye a un volumen de 10 litros y el colorante se precipita en forma de sal con cloruro potásico. Después de aspirar se suspende el colorante en agua y agregando sosa cáustica al 10% se pone el valor pH a 7. Entonces se vuelve a aspirar y se seca a 50° en vacío.

10. 2 g. del colorante obtenido de esta manera se disuelven en 100 ml. de agua bajo adición de 3,2 g. de hidróxido sódico, 0,3 g. de aceite rojo turquesa y 10 g. de urea. La solución se imprima sobre algodón y el tejido impregnado se calienta durante 10 minutos a 110°. A continuación se enjuaga y se saponifica hirviendo. Se obtiene un tinte azul muy sólido al mojado.

N O T A

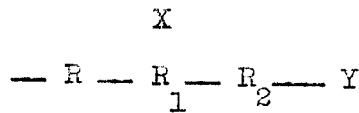
20. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental. También
25. se hace constar que el invento corresponde a las solicitudes de patente presentadas en Alemania: N° F 24.914 IVb/22a de fecha 28 de enero de 1958 y N° F 26.669 IVb/22a de fecha 26 de septiembre de 1958, acogiéndose por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios
30. Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la

246470



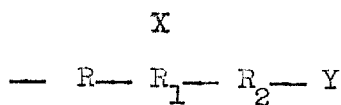
esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención, por 20 años en España: "Procedimiento para la obtención de colorantes", caracterizándose por lo siguiente:

- 5. 1º.- Procedimiento para la obtención de colorantes, caracterizándose porque en éstos, se introduce, por lo menos una vez, la agrupación



- 10. donde R representa un resto alquilénico o cicloalquilénico y R₂ un resto alquilénico, R₁ significa un átomo de nitrógeno, oxígeno o azufre, X, en el caso de que R₁ represente un átomo de oxígeno o azufre, es una pareja de electronos y, en caso de que R₁ represente un átomo de nitrógeno, es hidrógeno o un sustituyente alifático o cicloalifático, que puede ser componente de un anillo heterocíclico, e Y está por un sustituyente dissociable con ión negativo.
- 15.

- 20. 2º.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 1ª, para el teñido e impresión de materiales que contengan grupos hidroxílicos o grupos amídicos, caracterizándose porque sobre el material a teñir se aplican colorantes que, por lo menos una vez, contengan la siguiente agrupación



2 464 70² EN



donde R representa un resto alquilénico o cicloalquilénico y R₂ un resto alquilénico, R₁ significa un átomo de nitrógeno, oxígeno o azufre, X, en el caso de que R₁ represente un átomo de oxígeno o azufre, es una pareja de electrones y, en el caso de que R₁ represente un átomo de nitrógeno es hidrógeno o un sustituyente alifático o cicloalifático, que puede ser componente de un anillo heterocíclico e Y está por un sustituyente disociable con ión negativo, y el material así tratado se somete, en presencia de un agente ligador de ácido, a los efectos de temperatura más elevada.

5.

10.

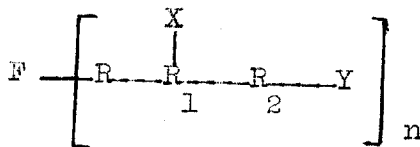
3^a.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 2^a, caracterizándose porque al proceso de la fijación sucede un lavado en flota neutra o alcalina.

15.

4^a.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 2^a, caracterizándose porque se emplean colorantes que contengan grupos ácido sulfónicos y ácidos carboxílicos.

20.

5^a.- Procedimiento para la obtención de colorantes, caracterizándose por el empleo de la siguiente composición:



donde F significa el resto de un colorante, R representa un resto alquilénico o cicloalquilénico, R₂

25.

un resto alquilénico, R₁ significa un átomo de nitrógeno,

2 464 70

12



oxígeno o azufre, X, en el caso de que R_1 represente un átomo de oxígeno o azufre es una pareja de electrones y, en el caso de que R_1 represente un átomo de nitrógeno, está por hidrógeno o un sustituyente alifático o cicloalifático, que puede ser componente de un anillo heterocíclico, e Y está por un sustituyente disociable como ión negativo y n representa un número entero.

6^a.- Procedimiento para la obtención de colorantes; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria, que consta de cincuenta y cinco hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

12 ENE. 1959

FABRICA DE BIKET BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

J. GÓMEZ ACEBO Y MODET
P. P.