

253762



EXAMEN DE INVENCIÓN

Case 1101.

253762

Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para la obtención de colorantes reactivos"

=====

Solicitante: S A N D O Z, A.G., entidad suiza, domiciliada en,
BASILEA, Suiza.

=====

El objeto de la presente invención es un procedimiento para la obtención de colorantes reactivos solubles en agua, que consiste en que los colorantes orgánicos, que por lo menos poseen un átomo de

5. hidrógeno intercambiable, ó los compuestos orgánicos,

53762



- que poseen un átomo de hidrógeno intercambiable, y además, por lo menos un sustituyente que los capacite para la formación de colorantes, se reaccionan con por lo menos 1 molécula de un derivado funcional del
5. ácido α -clorocrotónico, preferentemente del cloruro del ácido β -clorocrotónico y, los productos de reacción obtenidos, si contienen restos de compuestos orgánicos con sustituyentes que los capaciten para la formación de colorantes, se transforman, por reacción
10. adecuada, en colorantes solubles en agua.

- El nuevo procedimiento es adecuado para toda clase de colorantes solubles en agua. Bajo átomos de hidrógeno intercambiables se han de entender preferentemente los átomos de hidrógeno del grupo amínico,
15. en caso dado monosustituído por restos de alquilo, hidroxialquilo, alcoxialquilo ó halógenoalquilo. Por lo tanto, como colorantes orgánicos solubles en agua entran ante todo aquellos en consideración que por lo menos contienen un grupo amínico; en ellos, el grupo
20. amínico puede estar unido directamente a un núcleo aromático de la molécula del colorante o bien indirectamente a la molécula del colorante por medio de una cadena alifática o en determinados casos de un elemento puente. Se pueden señalar como cadenas alifáticas las
25. siguientes: $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, y $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$

- Como elementos puente pueden considerarse, por ejemplo:
- $-\text{SO}_2-$, $-\text{CO}-$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{SO}_2-\text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{R}' \\ \diagdown \end{array}$, $-\text{CO}-\text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{R}' \\ \diagdown \end{array}$, $-\text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{R}' \\ \diagdown \end{array}$, $-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-$, en donde R' representa hidrógeno, un radical
30. alquilo o hidroxialquilo de bajo peso molecular, un

253762

374



- 3 -

- radical arilo o aralquilo, o bien $\text{-N} \begin{array}{l} \diagup \text{R}'' \\ \diagdown \end{array}$ en donde R'' representa un radical acílico. Ejemplos dignos de mención de esta clase son los colorantes amino-mono- y aminopoliazóicos, los colorantes aminoantraquinónicos y los
5. colorantes aminoftalocianínicos. Los colorantes aminomono- y aminopoliazóicos pueden contener átomos metálicos ligados coordinativamente, por ejemplo cromo, cobalto, níquel o cobre. También se pueden reaccionar aquellos colorantes aminoazóicos con cloruro del ácido β -clorocrotónico que
 10. lleven grupos metalizables. Tales colorantes se metalizan, por ejemplo, después de la condensación en substancia o también se ponen en reacción con la fibra, en forma libre de metal, según uno de los métodos usuales, pudiéndose tratar ulteriormente los tintes obtenidos con
 15. agentes cededores de metal.

- De acuerdo con la definición se pueden lograr también los colorantes solubles en agua, que por lo menos contengan una vez el grupo $\text{CH}_3\text{-CCl=CH-CO-}$, si se parte de compuestos orgánicos que por lo menos
20. contengan un átomo de hidrógeno intercambiable y además un sustituyente que lo capacite para la formación de colorante. Para la reacción a los colorantes finales tiene la copulación azoica un papel muy importante. Aquí se puede proceder reaccionando un compuesto, que por lo
 25. menos contenga un átomo de hidrógeno intercambiable y además un grupo amínico diazotable, con cloruro del ácido β -clorocrotónico, diazotando el producto intermedio y copulando el compuesto diazoado con un componente de copulación a un colorante soluble en agua ó reaccionan-
 30. do un compuesto, que contenga por lo menos un átomo de



- hidrógeno intercambiable y además un sustituyente transformable en un grupo amínico diazotable; con cloruro del ácido β -clorocrotónico, en el producto intermedio este sustituyente se transforma en el grupo amínico,
5. se diazoa el cuerpo amínico y el compuesto diazoado se copula con un componente de copulación a un colorante soluble en agua. Pero también se puede reaccionar un cloruro del ácido β -clorocrotónico con un compuesto diamínico, que contenga un grupo amínico reaccionable
10. y un grupo reactivo a la reacción y, a continuación, emplear el producto de condensación que contiene un grupo amínico libre y el radical $\text{CH}_2\text{-CCl=CH-CO-}$, así obtenido, como componente de diazoación.

- Por otra parte, los compuestos con por lo
15. menos un átomo de hidrógeno intercambiable y un átomo de carbono acoplable, por ejemplo compuesto de amino-hidroxi, se pueden condensar con cloruro del ácido β -clorocrotónico a un producto intermedio, que se puede emplear como componente de copulación. Naturalmente
20. también se puede copular el compuesto diazoado de un componente de diazoación con contenga el radical $\text{CH}_2\text{-CCl=CH-CO-}$ con un componente de copulación que asimismo contenga el radical $\text{CH}_2\text{-CCl=CH-CO-}$.

- Como compuestos orgánicos que pueden servir
25. para la síntesis de los colorantes reactivos entran por ejemplo en consideración: ácidos 1,3- ó 1,4-diaminobenzolsulfónicos ó -carbónicos, ácido 4,4'-diamino-1,1'-difenilo-3-sulfónico, 1-(3'-ó 4'-amino)-fenilo-3-metilo-5-pirazolonas, aminohidroxi-naftalinas
30. y preferentemente sus ácidos sulfónicos, por ejemplo,



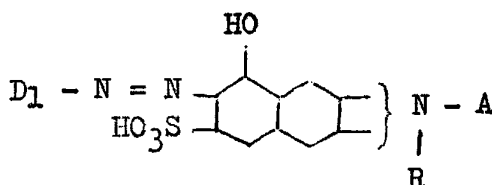
ácido 2-amino-5-hidroxinaftalina-7-sulfónico, ácido 2-amino-8-hidroxinaftalina-6-sulfónico, ácido 1-amino-8-hidroxinaftalina-4,6-disulfónico, ácido 1-amino-8-hidroxinaftalina-3,6-disulfónico.

5. A continuación se mencionan algunos sistemas de colorantes que caracterizan la invención sin limitarla, sin embargo, a dichos sistemas. En la selección de los colorantes iniciales ya sea diazo- y/o componentes de copulación se ha de prestar atención a que estos contengan un número suficiente de sustituyentes que los hagan solubles en agua, por ejemplo grupos de ácido sulfónico y/o grupos carboxílicos.

I. Colorantes azoicos

- 1) Los colorantes de la fórmula general

15.



20.

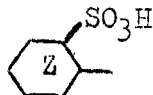
donde A significa el radical $CH_3-CCl=CH-CO-$,

R hidrógeno o un resto alquílico de baja molecularidad

25. y D_1 el resto del componente de diazoación, que por lo menos lleve un grupo ácido que lo haga soluble en agua y que, en caso dado, puede llevar grupos azoicos.

Especialmente valiosos son los componentes de diazoación, cuyos radicales D_1 corresponden a la

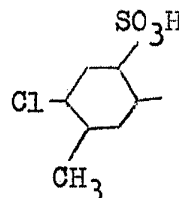
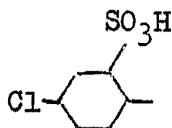
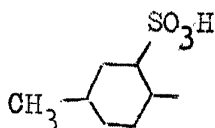
30. fórmula:



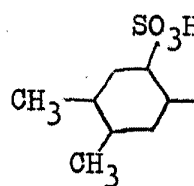
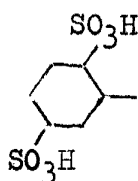
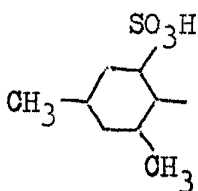
5.

pudiendo el núcleo benzóico Z llevar ulteriores sustituyentes, por ejemplo

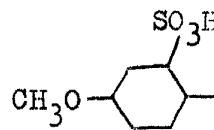
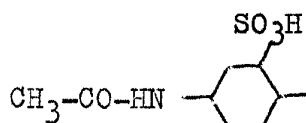
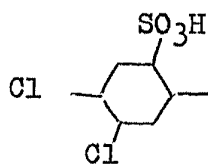
10.



15.



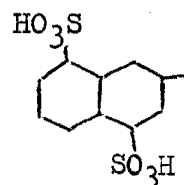
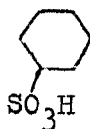
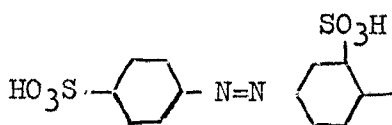
20.



25.

Entre otros entran también en consideración los siguientes radicales de componentes de diazoación:

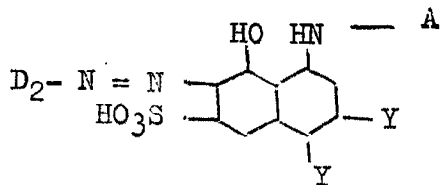
30.





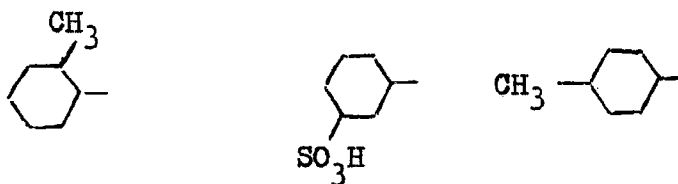
2) Los colorantes de la fórmula general

5.



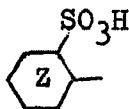
donde A tiene el significado arriba indicado, una Y es hidrógeno y la otra un grupo de ácido sulfónico y D₂ el radical de un componente de diazoación, que puede llevar grupos azoicos y grupos que lo hagan soluble en agua, por ejemplo

15.



20.

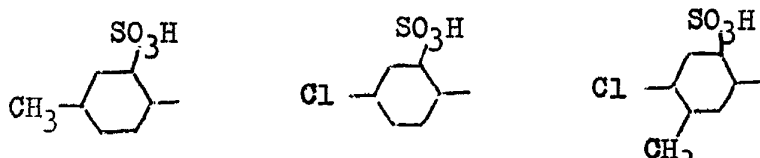
Especialmente valiosos son los componentes de diazoación, cuyos restos corresponden a la fórmula



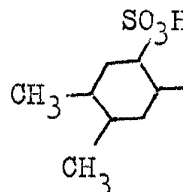
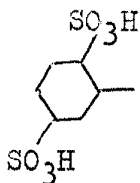
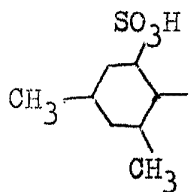
25.

donde el núcleo benzólico Z puede llevar ulteriores sustituyentes, por ejemplo

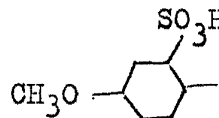
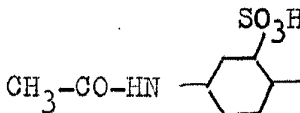
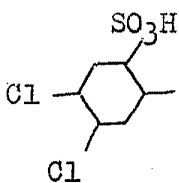
30.



252762

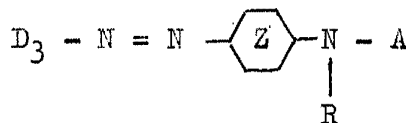


5.



10.

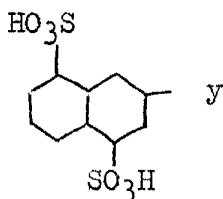
3) Los colorantes de la fórmula general



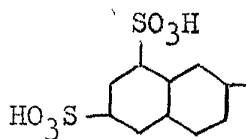
15.

donde A y R tienen el significado arriba indicado,
 D₃ significa el radical de un componente de diazoación
 con por lo menos un grupo ácido, que lo haga soluble en
 agua y, en caso dado, ulteriores sustituyentes, tal como
 grupos azoicos, especialmente los restos

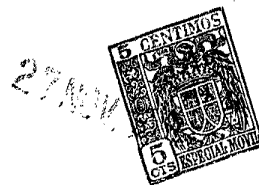
25



y



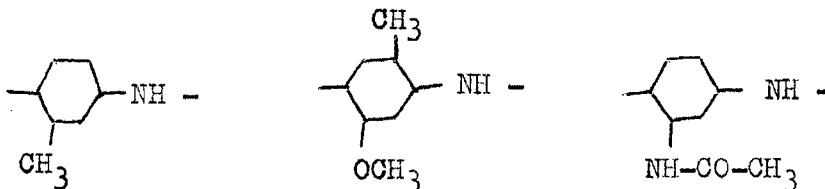
30.



y el núcleo benzólico Z puede estar ulteriormente sustituido, por ejemplo

253762

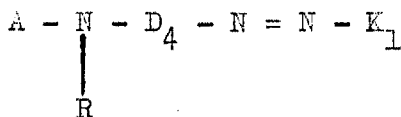
5.



10.

4) Los colorantes monoazoicos con por lo menos dos grupos ácidos, que lo hagan solubles en agua, de la fórmula general

15.

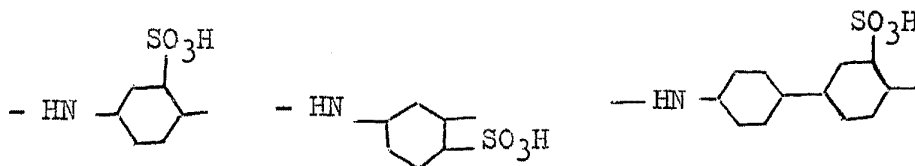


donde A y R tienen los significados arriba indicados,

D_4 significa el resto de un componente de diazoado

20.

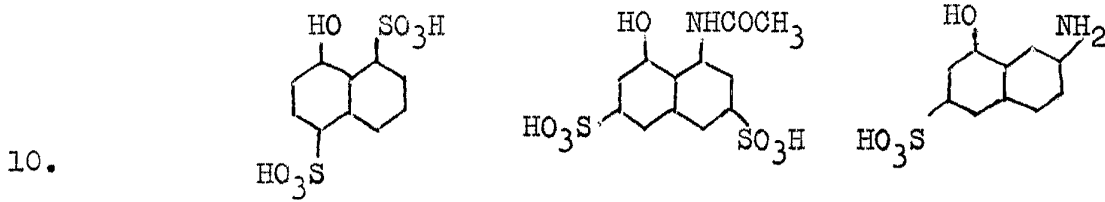
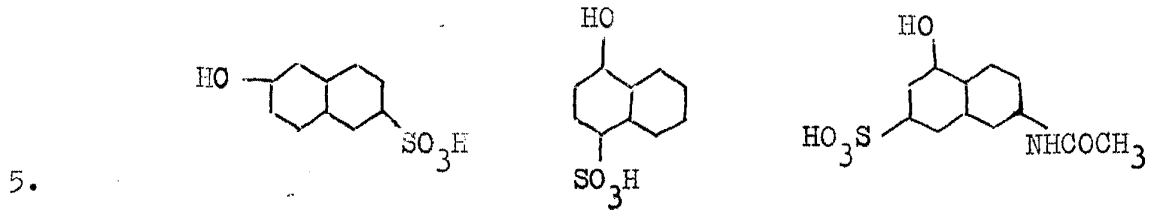
tal como por ejemplo



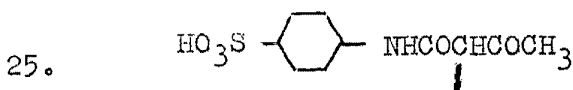
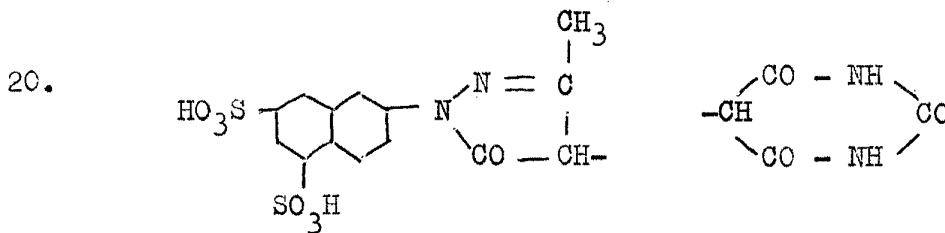
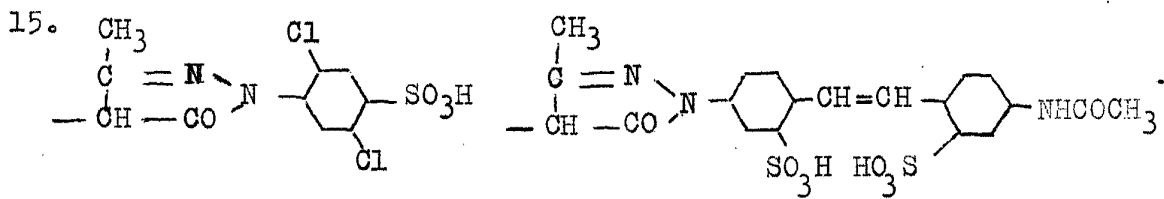
25.

y K_1 el resto de un ácido hidroxinaftalinosulfónico, en caso dado, ulteriormente sustituido, tal como por ejemplo

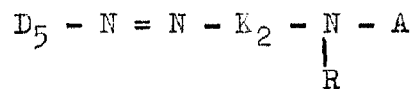
30.



ó un compuesto cetometilénico, tal como por ejemplo



5) Los colorantes de la fórmula general



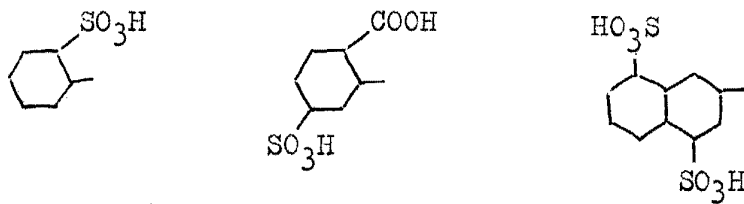
30.



donde A y R tienen el significado arriba indicado,

D₅ significa el radical de un componente de diazoado que por lo menos contine un grupo ácido sulfónico y, en caso dado, un grupo azoico por ejemplo

5.



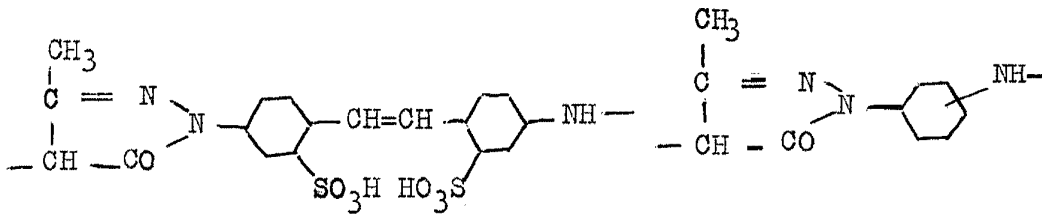
10.



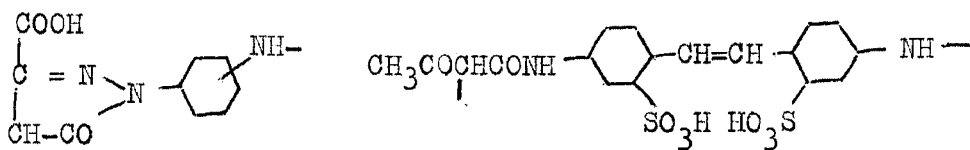
15.

y R₂ el resto de un componente de acoplamiento copulativo en posición adyacente a un grupo cetónico enolizable, tal como por ejemplo

20.



25.



30.



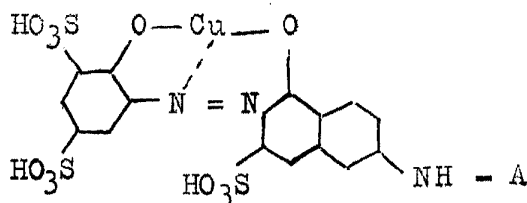
6) Los compuestos de metal complejo de colorantes monoazoicos con por lo menos dos grupos ácidos, que los hagan solubles, y por lo menos un resto $\text{CH}_3\text{-COI=CH-CO-}$ ligado a través de un puente de nitrógeno.

5. Como átomos de metal entran en consideración cromo, cobalto, níquel, ante todo, sin embargo, cobre.

10. Como componente de diazoado para la síntesis de tales colorantes, entran en consideración, entre otros, los 2-amino-1-hidroxibenzoles, las 2-amino-1-hidroxi- y 1-amino-2-hidroxinaftalinas y los ácidos 2-aminobenzol-1-carbónicos, mientras que como componente de copulación se pueden emplear, por ejemplo, las 1-(amino)-arilo-5-pirazolonas y los ácidos aminohidroxinaftalin-sulfónicos.

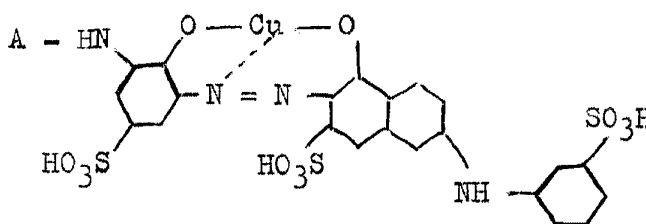
15. El radical $\text{CH}_3\text{-COI=CH-CO-}$ puede aquí estar ligado al componente de copulación, tal como, por ejemplo, en la siguiente combinación

20.



o también el componente de diazoado, por ejemplo

25.



30.

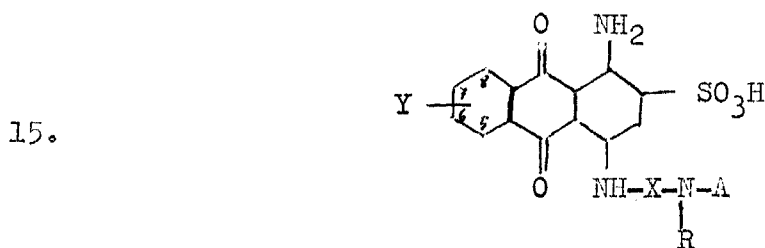


Naturalmente no solo se pueden preparar complejos metálicos 1:1 sino también complejos 2:1. Estos últimos reciben como átomos de metal preferentemente cromo o cobalto.

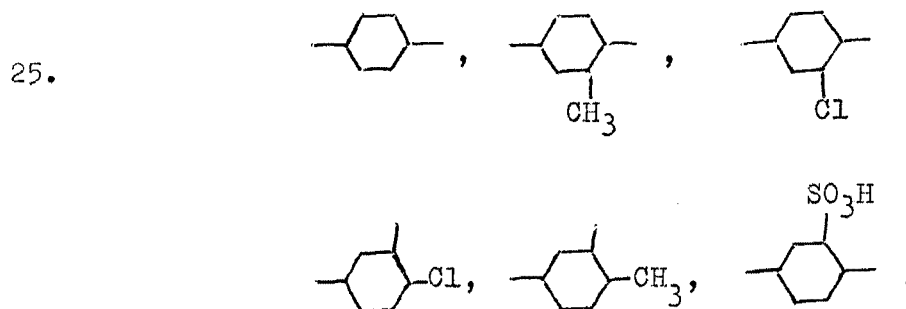
5. II. Colorantes antraquinónicos

Las aminoantraquinonas, que se emplean, poseen por lo menos dos grupos ácido sulfónicos. Su grupo amínico condensable está unido con el radical antraquinónico, por ejemplo, a través de un núcleo aromático.

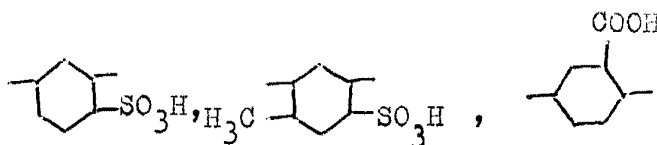
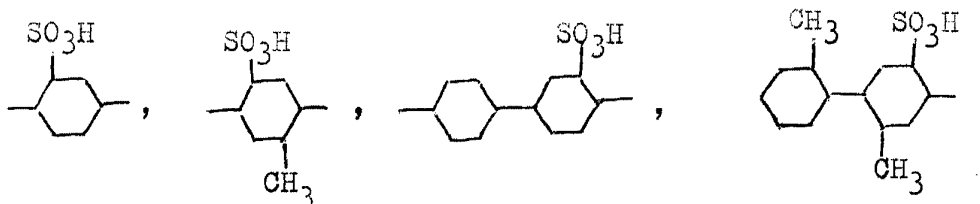
10. Los colorantes antraquinónicos tienen por ejemplo la siguiente fórmula general:



donde A y R tienen los significados arriba indicados,
20. X significa un miembro puente que puede llevar grupos que lo hagan soluble en agua, por ejemplo



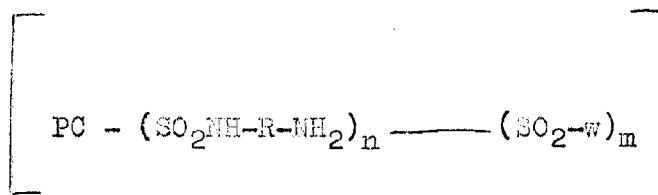
30.



Y hidrógeno, halógeno ó un grupo ácido sulfónico, pudiendo estar el átomo de halógeno en una de las posiciones 6 ó 7 y el grupo ácido sulfónico en una de las posiciones 5, 6, 7 ó 8.

15. III. Colorantes ftalocianínicos

En los colorantes aminoftalocianínicos a condensar con cloruro del ácido β -clorocrotónico se trata, por ejemplo, de los productos de la fórmula general



25. Aquí significa PC el radical de una ftalocianina y R un resto alifático, cicloalifático ó aromático, bivalente, mientras que n está por una de las cifras 1, 2 ó 3; m significa una de las cifras 1, 2 ó 3 y w -OH ó -NH₂.

30. Estos colorantes aminoftalocianínicos se



- obtienen, según métodos conocidos, por reacción de ftalocianinas, que en las posiciones 3 ó 4 de los núcleos benzólicos contienen grupos de cloruro de ácido sulfónico, con diaminas alifáticas, cicloalifáticas o aromáticas adecuadas ó con monocaminas alifáticas, cicloalifáticas o aromáticas, que auestren un sustituyente transformable en el grupo amínico. Aquí se obtienen, en la mayoría de los casos, mezclas de distintas etapas de condensación.
- 5.
10. La reacción de los compuestos, que contienen un grupo amínico y que se emplean como productos iniciales, o los colorantes solubles en agua, se efectua con cloruro del ácido β -clorocrotónico en medio acuoso, enfriando bien, en presencia de agentes
15. ligadores de ácido, tales como carbonato sódico, hidróxido sódico, hidróxido de berio, hidróxido de calcio o acetato sódico.
- La acilización se puede naturalmente efectuar también en disolventes orgánicos.
20. Para la acilización en medio acuoso se disuelve el cloruro del ácido carbónico empleado ventajosamente en dos a cinco veces su cantidad de benzol, clorobenzol, benzol metílico, benzol dimetílico o acetona y esta solución se gotea en la solución acuosa del cuerpo que
25. lleve el grupo amínico a una temperatura de por ejemplo 0 hasta 20° C, preferentemente de unos 2 - 3° C en presencia de agente ligador de ácido.
- Terminada la condensación o el acoplamiento se precipitan, en forma de sal, los colorantes de
30. reacción terminados, de su solución o suspensión, en

253762

- 16 -



caso dado anteriormente neutralizada con cloruro sódico o potásico o bien se precipitan con ácido, a continuación se aspiran, se lavan y se secan.

- Los colorantes de reacción según la invención, que llevan por lo menos un resto del ácido β -clorocrotónico, son adecuados para el teñido, imprimación e impresión de fibras de origen vegetal y animal, de fibras de celulosa regenerada, de fibras de caseína, de fibras celulósicas animalizadas, de fibras poliamídicas sintéticas, así como de mezclas de estas fibras y de cuero. Los teñidos obtenidos, en caso dado sometidos a un tratamiento ulterior alcalino, a temperatura más elevada, y saponificados a continuación poseen buena solidez a la luz, lavado, batanado y sudor así como al lavado y hervor en sosa.

En los siguientes ejemplos las partes significan partes en peso, los porcentajes porcentos en peso y las temperaturas se indican en grados Celsio.

Ejemplo 1

20. 47,8 partes de ácido 2-amino-5-hidroxinaftalina-7-sulfónico se disuelven en 800 partes de agua, agregando solución de hidróxido sódico acuosa al 30% con un valor pH de 6. Se agregan 100 partes de acetato sódico cristalizado y se enfría a 0-3° agregando hielo
25. finamente partido. En la solución, enfriada desde el exterior con hielo y agua, se gotea en el transcurso de unos 30 minutos una solución de 40 partes de cloruro del ácido β -clorocrotónico en 100 partes de acetona libre de agua. Simultáneamente se mantiene el valor
30. pH en aproximadamente 6 - 7 goteando una solución acuosa



de carbonato sódico al 20%. El producto de reacción se disuelve bien en agua y se puede aislar mediante precipitación en forma de sal. La solución de reacción se puede emplear también directamente para la copulación

5. después de haberse, mediante adición de poco ácido clorhídrico, ajustado el valor pH a 4.

Para la obtención del colorante se diazoan directamente, en forma usual, 34,6 partes de ácido 1-aminobenzol-2-sulfónico. La suspensión diazoica se vierte en la solución del componente de copulación. A continuación se ajusta el valor pH a aprox. 5 vertiendo una solución acuosa de acetato sódico al 50%. El colorante se separa totalmente al día siguiente mediante la adición de cloruro sódico y después de filtra. El colorante secado a unos 60°, y molido a continuación, es un polvo de color naranja.

10.

15.

Ejemplo 2

94 partes de ácido 1,3-diaminobenzol-6-sulfónico se disuelven neutro en 1500 partes de agua, agregando una solución acuosa de hidróxido sódico al 30%. Se enfría con hielo a 0-3°, se agregan 200 partes de acetato sódico cristalizado y agitando muy bien se gotea en aprox. 30 minutos una solución de 100 partes de cloruro del ácido β -clorocrotónico en 200 partes de acetona libre de agua. Simultáneamente se mantiene el valor pH en aprox. 6 goteando una solución acuosa de carbonato sódico al 20%. Terminada la reacción se pone ácido al congo con ácido clorhídrico conc. y el producto de reacción cristalizado se filtra después de

20.

25.

30.



La cantidad de material de filtrado en vacío del ácido 1-amino-3-(β -clorocrotonilamino)-benzol-6-sulfónico, correspondiente a 29,1 partes de material seco, se suspende en 500 partes de agua y con hielo se enfría a 0-5°. Se agregan 30 partes de ácido clorhídrico al 30 % y se diazoa directamente mediante adición lenta de una solución de nitrito sódico 4-n. La suspensión diazoica se vierte lentamente a una solución neutra de 32,3 partes de ácido 1-(2',5'-dicloro)-fenilo-3-acetilo-5-pirazolon-4'-sulfónico en 300 partes de agua. Goteando una solución acuosa de carbonato sódico al 20 % se ajusta el valor pH a aprox. 7. Después de agitar durante la noche se separa el colorante totalmente con cloruro sódico, se filtra y en vacío se seca a unos 70°. El colorante molido es un polvo amarillo que, en agua, se disuelve con color amarillo.

En forma completamente análoga se puede acilar, en lugar del ácido 1,3-diaminobenzol-6-sulfónico, el ácido 1,4-diaminobenzol-6-sulfónico con el cloruro del ácido β -clorocrotonico. El colorante obtenido por diazoado y copulación en ácido 1-(2',5'-dicloro)-fenilo-3-acetilo-5-pirazolona-4'-sulfónico dá una impresión amarilla, tirando a rojo, con excelente solidez a la luz y al tratamiento en húmedo.

25. Ejemplo 3

24,5 partes del colorante ácido 1-amino-4-(4'-amino)-benzilamino-entraquinona-2,7-disulfónico se disuelven neutro en 1000 partes de agua y unas 15 partes de solución de hidróxido sódico al 30 %. Se enfría con hielo a 0°. Agitando fuertemente se gotean en unos 40

253762



- 19 -

- minutos 20 partes de cloruro del ácido β -clorocrotónico, que se diluyó con 100 partes de acetona libre de agua. Goteando cuidadosamente solución acuosa de hidróxido sódico al 30 % se mantiene el colorante disuelto durante
5. la acilización, la temperatura se mantiene a 0° mediante la adición de hielo. Terminada la acilización se separa el colorante mediante la adición de cloruro sódico. Se filtra y se seca en vacío a unos 60°. El polvo oscuro obtenido se disuelve en agua con color azul. Imprimando
10. fibras de celulosa con una solución acuosa de este colorante y ulterior tratamiento térmico, en presencia de un agente de reacción alcalina, se obtienen tejidos azules sólidos a la luz y al tratamiento en húmedo.

Ejemplo 4

15. 57,6 partes de ftalocianina de cobre se introducen en 270 partes de ácido clorosulfónico y la solución se calienta durante 3 horas a 140-145°. Después de enfriar a temperatura de ambiente se vierte sobre una mezcla de hielo-agua, la precipitación se filtra
20. a 0° y se lava ulteriormente con ácido clorohidrogénico diluido, frío como el hielo. La torta de prensado se agita con 300 partes de hielo y 300 partes de agua y a continuación se ajusta a un valor pH de 5 mediante la adición de sosa cáustica diluida. A continuación se
25. esparcen 15 partes de 1-amino-4-acetilaminobenzol y la solución se calienta lentamente a 45-50°, manteniéndose, mediante adición de sosa cáustica diluida, el valor pH a 5,0-5,5. Después de 3 horas se pone la solución ligeramente alcalina mediante adición de sosa cáustica y se
30. calienta durante 1 hora a 80°. A esta temperatura se

253762

- 20 -



agregan 200 partes de ácido clorhídrico al 30 % y la mezcla se mantiene a 70-80° hasta que el grupo acetílico esté totalmente dissociado. Después se filtra el compuesto amínico libre precipitado y se lava ulteriormente con ácido clorhídrico diluido.

5.

La torta de filtrado se disuelve neutro en 1000 partes de agua, después de agregar solución acuosa de hidróxido sódico al 30 %. La solución se enfría con hielo a 0°. Agitando fuertemente se gotean en unos 40

10.

minutos 30 partes de cloruro del ácido β -clorocrotónico que se diluyó con 100 partes de acetona libre de agua.

Goteando cuidadosamente solución acuosa de hidróxido sódico al 30 % se mantiene el colorante diluido durante la acilización. La temperatura se mantiene a 0° mediante

15.

la adición de hielo. Terminada la acilización se separa el colorante mediante la adición de cloruro sódico. El colorante filtrado se seca y después se muele. Es un polvo azul oscuro que, en agua se disuelve con color azul turquesa.

20.

Satén de algodón se imprime con una pasta de estampación de la siguiente composición:

30 partes del colorante obtenido según los
datos de arriba,

100 partes de úrea,

25.

490 partes de agua,

350 partes de un espesamiento de alginato
sódico al 4 %.

30 partes de carbonato sódico

1000 partes

30.

253762

- 21 -



- El material textil secado se vaporiza durante 10 hasta 15 minutos a 102 hasta 104° y a continuación se enjuaga a fondo en frío y caliente. Después de saponificar hirviendo y volver a enjuagar de nuevo y secar se obtiene un tejido brillante azul turquesa de buena solidez al mojado y a la luz.
- 5.

Ejemplo 5

- 42,1 partes del colorante ácido 2-(4'-amino-2'-metilo)-fenilo-azonaftalina-4,8-disulfónico se disuelven neutro en 1200 partes de agua, mediante adición de solución de hidróxido sódico al 30 %. a la solución se le agrega 54,5 partes de acetato sódico cristalizado y después se enfría con hielo a 0-5°.
- 10.
- Agitando muy fuertemente se gotea en aprox. 1 hora una solución de 27 partes de cloruro del ácido β -cloro-crotónico y 50 partes de clorobenzol. Terminada la condensación se pone ligeramente alcalino con carbonato sódico y el colorante se precipita, como sal, mediante la adición de cloruro sódico. El colorante filtrado se seca y se muele. Es un polvo amarillo que en agua se disuelve con color amarillo.
- 15.
- 20.

- Satén de algodón se trata al foulard con una solución al 3 % neutra, fría o caliente, del colorante obtenido según los datos de arriba con un efecto de exprimido de un 75 % aprox. El material así impregnado se enrolla y se seca. Para la fijación se pasa el material textil durante aprx. 1 hora por un baño de revelado de 80-90° de temperatura, que contiene 250 partes de sulfato sódico ó 250 partes de cloruro sódico y 15 partes de fosfato trisódico por cada 1000 partes de solución.
- 25.
- 30.



- La proporción de flota, seleccionada para la fijación, es de unos 1:15 hasta 1:50. En lugar de fosfato trisódico, el baño de revelado puede contener también 2 cm³/L de sosa cáustica al 30 % ó 40 g/L de carbonato sódico. El
5. material así tratado se enjuaga a fondo con agua fría, a continuación se saponifica hirviendo durante 20 minutos, se vuelve a enjuagar y después se seca. El tejido amarillo tirando a rojo, así obtenido, es excelentemente sólido al tratamiento/húmedo, a la luz en
10. y a la ebullición con sosa, además se caracteriza por su aptitud para el apresto inarrugable.

Ejemplo 6

- 43,8 partes del colorante aminoazoico, obtenido por el acoplamiento de ácido de 1-amino-4-nitrobenzol diazoado con ácido 1-amino-8-hidroxinaftalina-3,6-disulfónico y reducción del grupo nitro con sodio sulfúrico, se disuelven en 400 partes de agua con sosa cáustica al 30 %. La solución se enfría con hielo desde el exterior a 0°. En el plazo de unos 60 minutos se
15. 20. gotea una solución de 25 partes de cloruro del ácido β -clorocrotonico en 100 partes de acetona y simultáneamente se mantiene el valor pH a 7 con bicarbonato potásico. El colorante acilado se precipita y se filtra directamente. La pasta de colorante obtenida se disuelve neutro
25. en 500 partes de agua y la solución se enfría a 5°. A la solución se agrega la suspensión del compuesto diazoico de 29,0 partes de ácido 1-amino-3-(β -cloro)-crotonilo-aminobenzol-6-sulfónico y a continuación aún acetato sódico cristalizado, de manera que el valor pH suba a
30. aprox. 6. Al día siguiente se calienta a 60° y el



colorante disazoico se aisla directamente por filtración. Secado en un polvo negro.

Fibras de celulosa se tiñen por el procedimiento de extracción, según la concentración de colorante empleado, en tonalidades verde gris hasta negras. El rendimiento en colorante fijado alcanza prácticamente el 100 %. Los teñidos son sólidos a la ebullición con sosa, sólidos al lavado, al sudor y a la luz.

10. Un colorante similar se obtiene, si para el acoplamiento ácido se emplea ácido 1-amino-4-nitrobenzol-2-sulfónico en lugar de 1-amino-4-nitrobenzol. También igual de valiosos son los colorantes diazoicos que se obtienen en forma completamente análoga por acoplamiento de 2 moléculas de ácido 1-amino-3-(β -cloro)-crotonilo-aminobenzol-6-sulfónico diazoado con 1 molécula de ácido 1-amino-8-hidroxi-naftalina-3,6- ó 4,6-disulfónico.
- 15.

Ejemplo 7

- La cantidad de material de filtrado en vacío, correspondiente a 29,1 partes de material seco, del ácido 1-amino-3-(β -clorocrotonilamino)-benzol-6-sulfónico, obtenido según el ejemplo 2, se suspende en 500 partes de agua y con hielo se enfría a 0-5°. Se agregan 30 partes de ácido clorhídrico al 30 % y se diazoa directamente mediante lenta adición de una solución de nitrito sódico 4-n. El compuesto diazoado se filtra y lentamente se introduce en una solución neutra de 30,4 partes de ácido 1-hidroxinaftalina-4,7-disulfónico. Después de agregar bicarbonato sódico se ajusta alcalino el valor pH de la masa de acoplamiento.
- 20.
- 25.

30. El colorante formado se precipita mediante



adición de cloruro sódico y después se filtra. Después de secar y moler se obtiene un polvo rojo.

- 1,5 partes del colorante, obtenido según los datos de arriba, se disuelven en 3000 partes de agua desendurecida de 40%, en este baño se introducen 100 partes de satén de algodón mercerizado, después de agregar 75 partes de sulfato sódico calcinado se calienta en el plazo de 15 minutos a 90° y a continuación se agregan otras 75 partes de sulfato sódico calcinado y 60 partes de carbonato sódico calcinado. Después de seguir tñiendo durante 1 hora a 90° se enjuaga el material en frío y caliente, se saponifica hirviendo durante 10-20 minutos con una solución de 2 g/l de sulfato de éter alquilopoliglicólico, después se vuelve a enjuagar bien y finalmente se seca. Se obtiene así un tejido escarlata sólido a la luz y a los tratamientos en húmedo.

Ejemplo 8

- 32 partes de ácido 1-amino-8-hidroxinaftalina-3,6-disulfónico se disuelven en 100 partes de agua mediante la adición de solución de hidróxido sódico con un valor pH de 6,5. A la solución se agregan 100 partes de hielo partido y 50 partes de acetato sódico cristalizado y, después en el transcurso de 30 minutos, se gotea una solución de 20 partes de cloruro del ácido β -cloro-crotónico y 80 partes de acetona libre de agua. Simultáneamente se mantiene en valor pH en aprox. 6, mediante goteo de una solución de carbonato sódico acuoso al 20 %. El producto de condensación se precipita parcialmente en forma cristalina y se puede separar totalmente con sal común, El producto se filtra.



Para la obtención de colorante de diazoan directamente, en la forma usual, 17,3 partes de ácido 1-aminobenzol-2-sulfónico y la suspensión obtenida se deja fluir en la solución fría del material del filtrado en vacío en 400 partes de agua.

A continuación se ajusta, mediante adición de acetato sódico cristalizado, el valor pH a 5 hasta 6. El colorante se aísla mediante precipitación en forma de sal y filtración, después se seca y se muele. Es un polvo rojo. Un tejido de algodón mercerizado se imprime con una pasta de estampación de la siguiente composición:

20 partes del colorante obtenido según los
datos de arriba,
100 partes de úrea,
15. 360 partes de agua
500 partes de espesamiento tragant al 6%,
20 partes de carbonato sódico

1000 partes

El tejido se seca y se vaporiza durante 10 minutos. A continuación se enjuaga en frío e hirviendo, y se seca. Se obtiene una estampación rojo vivo con excelente solidez al tratamiento en húmedo.

Reemplazándose ácido 1-amino-4-metilbenzol-2-sulfónico en lugar de ácido 1-aminobenzol-2-sulfónico se obtiene un colorante con el que se obtienen impresiones rojo vivo, tirando algo a azul.

En forma totalmente análoga se puede acilar, en lugar del ácido 1-amino-8-hidroxinaftalina-3,6-disulfónico, el ácido 1-amino-8-hidroxi-naftalina-



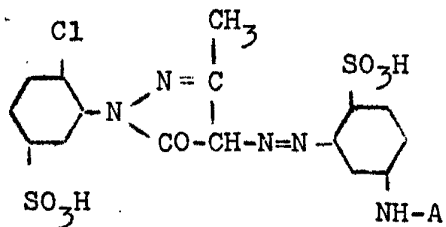
4,5-disulfónico con cloruro del ácido β -clorocrotónico.
El colorante obtenido de ello con ácido 1-aminobenzol-
2-sulfónico disozado dá una estampación escarlata con
excelente solidez a la luz y al tratamiento en húmedo.

La siguiente tabla contiene otros colorantes
que se obtienen según el procedimiento descrito en los
ejemplos 1 a 8. En esta tabla, A representa el radical
 β -clorocrotonílico, y FC el radical de la ftalocianina
de cobre.

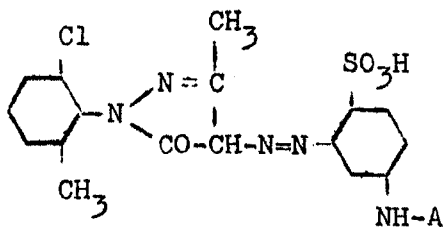
27 NOV



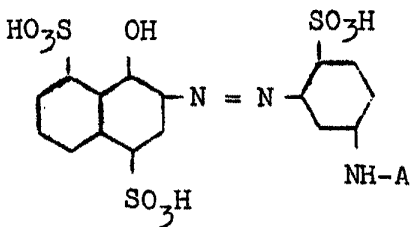
9



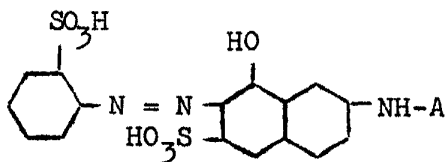
10

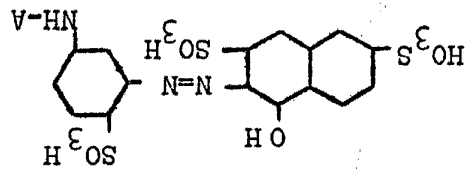


11

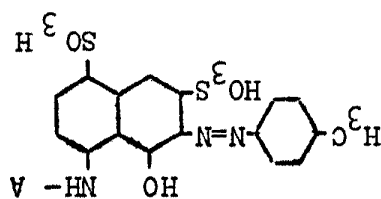


12

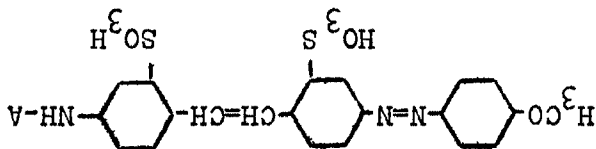




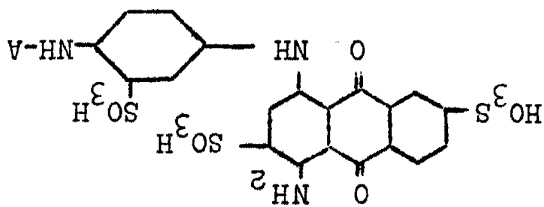
16



15

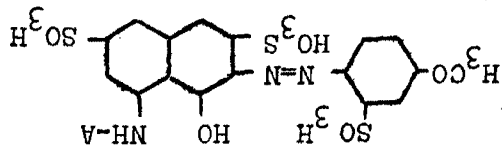


14

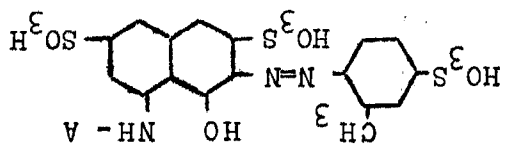


13

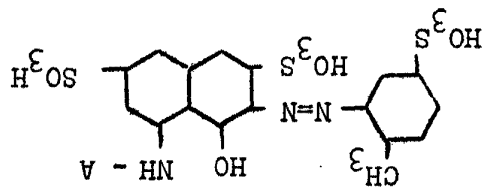




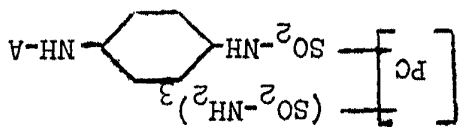
21



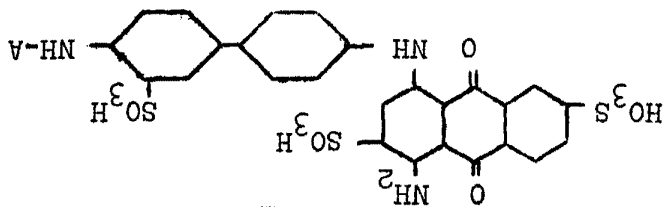
20



19

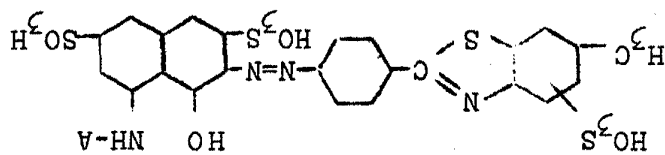


18

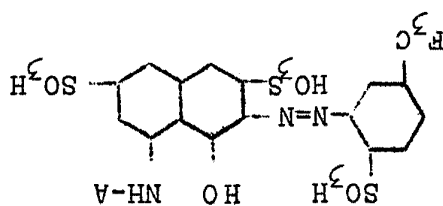


17

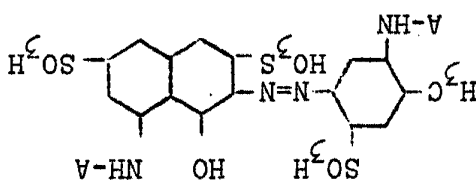




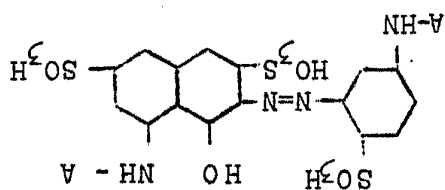
26



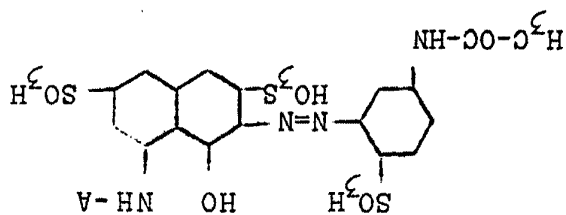
25



24



23



22



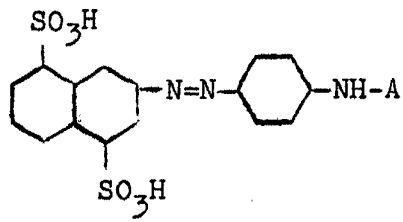
20162

27/12

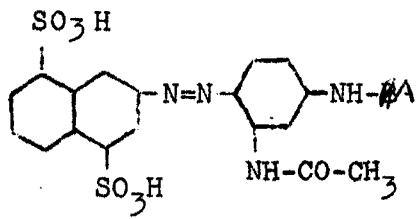
253762



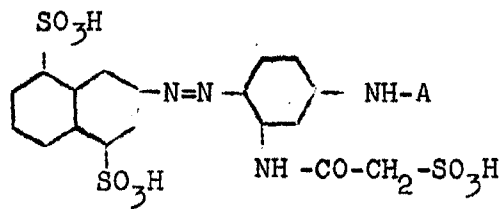
27



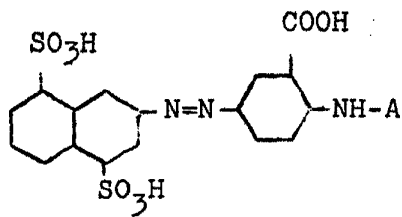
28



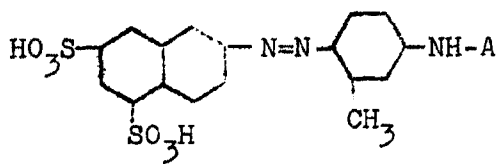
29

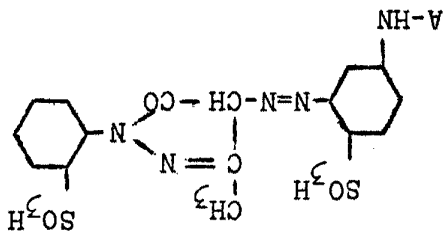
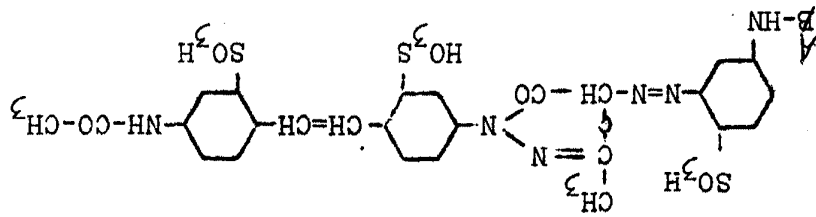
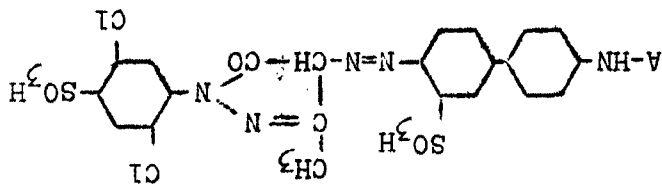
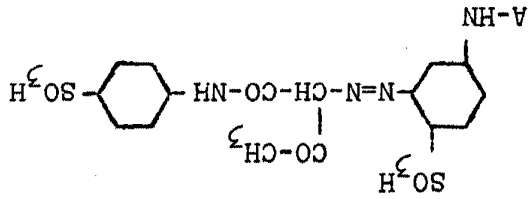
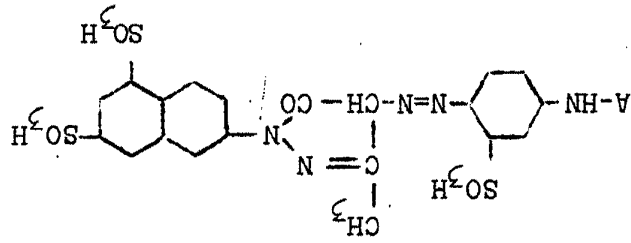


30



31

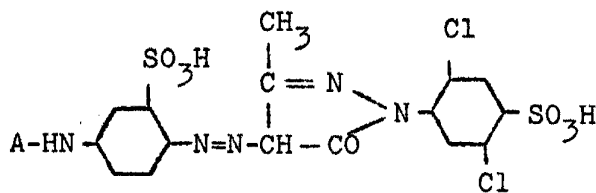




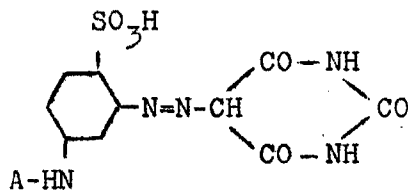
253762



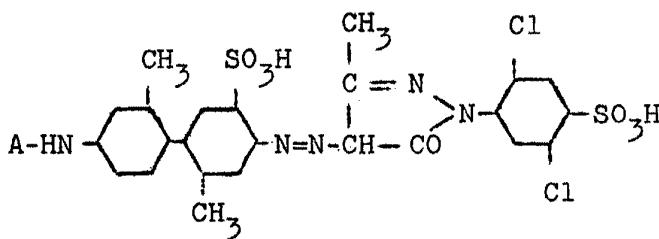
37



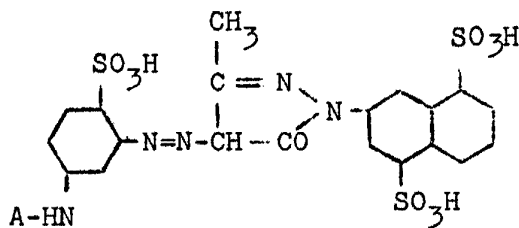
38



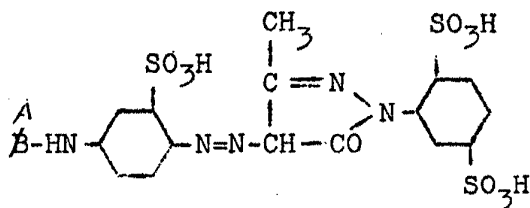
39



40

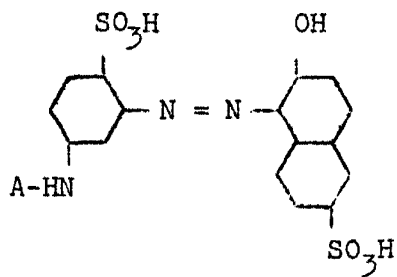


41

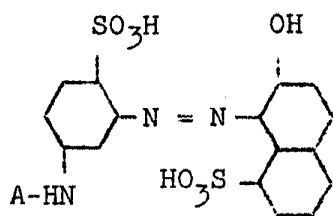




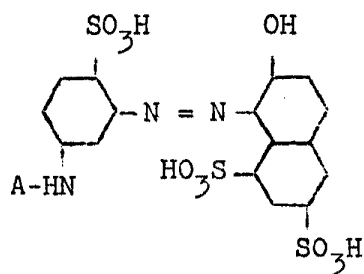
42



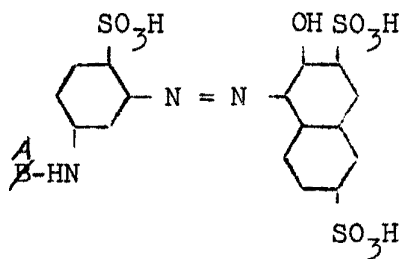
43



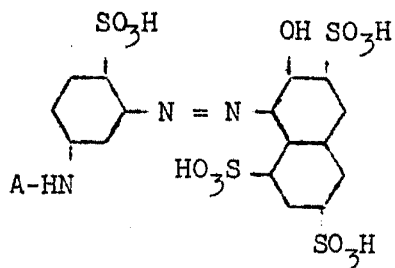
44



45

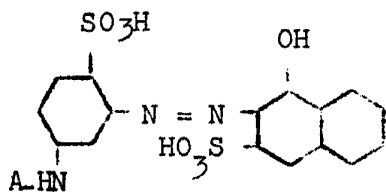


46

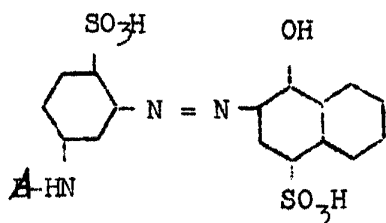




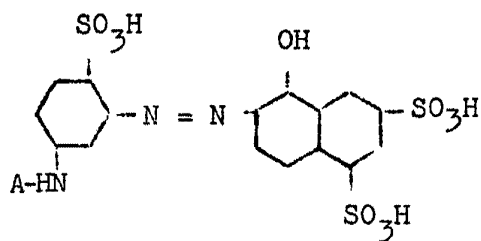
47



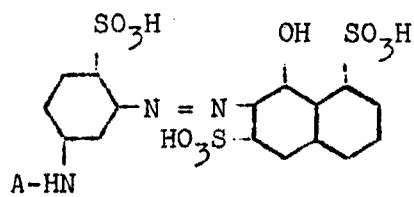
48



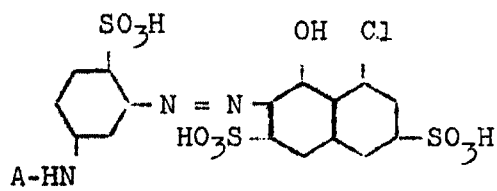
49



50

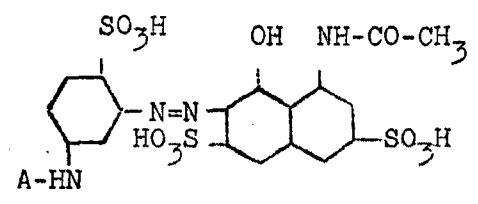


51

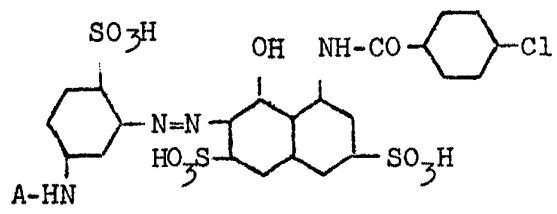




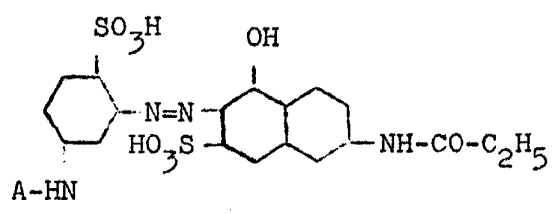
52



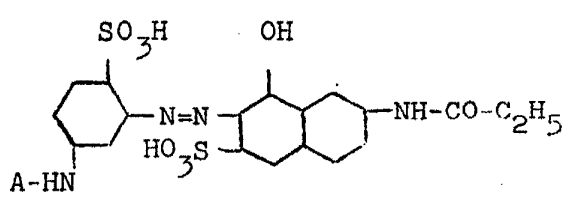
53



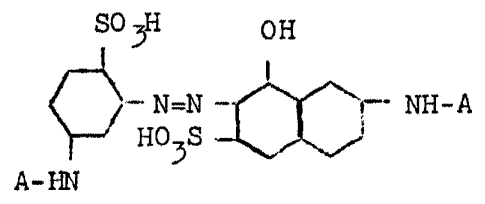
54



55



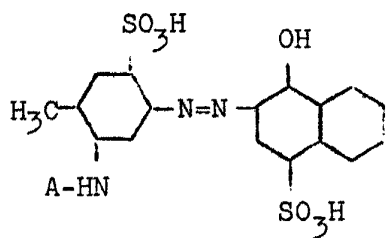
56



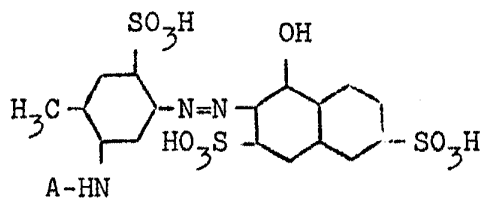


33787

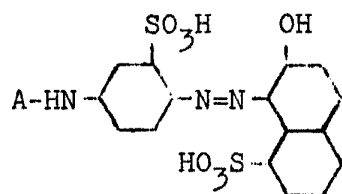
57



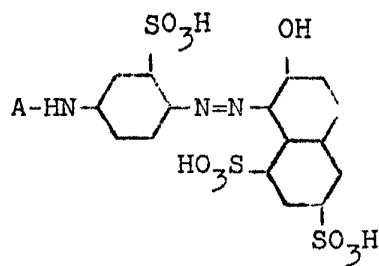
58



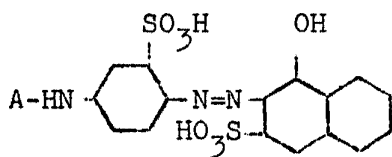
59



60



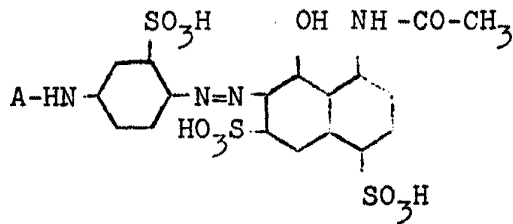
61



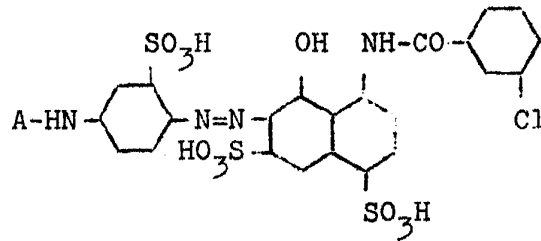


333782

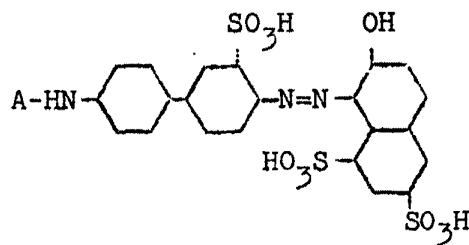
62



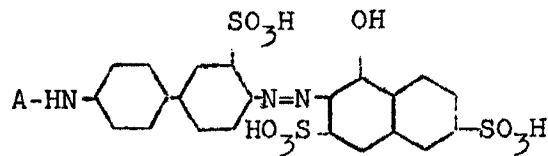
63



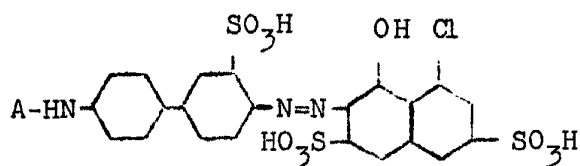
64

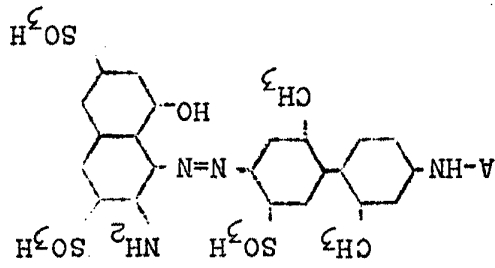


65

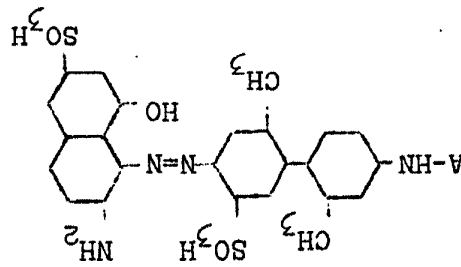


66

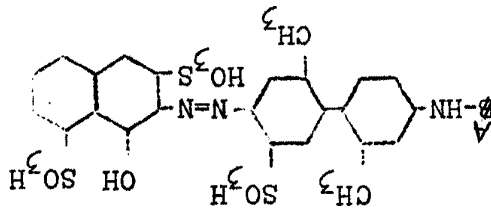




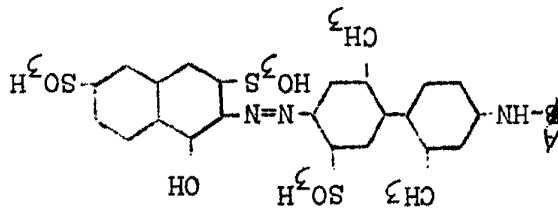
71



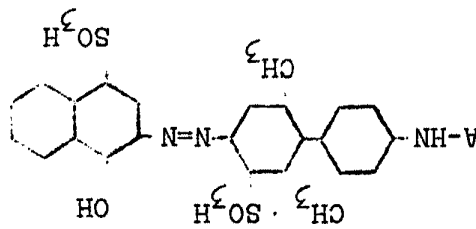
70



69



68



67

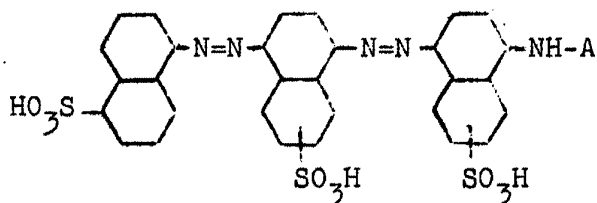
253762



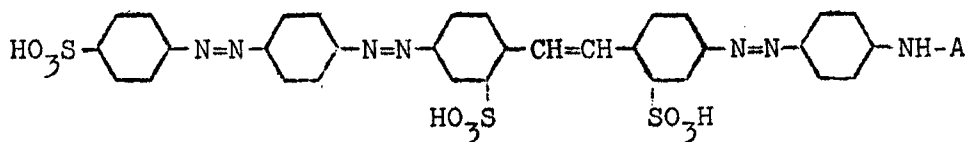


253762

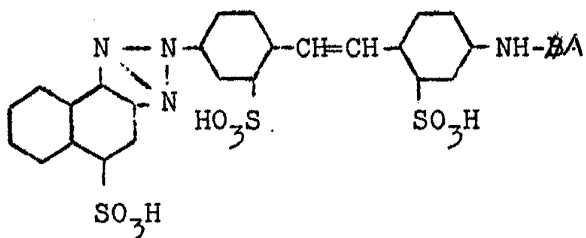
72



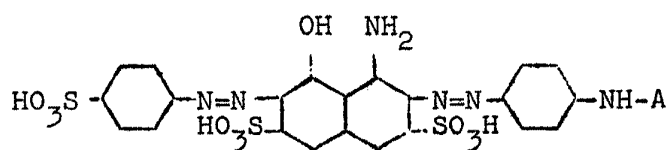
73



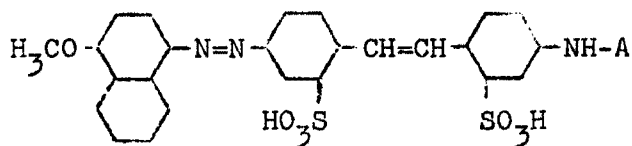
74

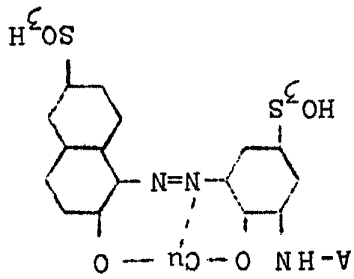


75

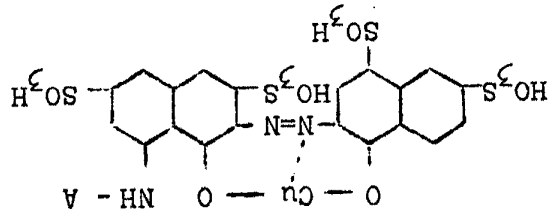


76

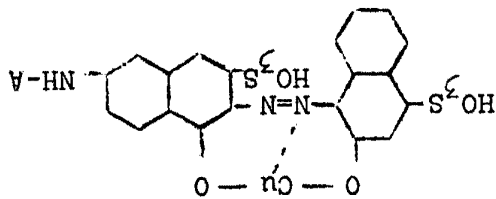




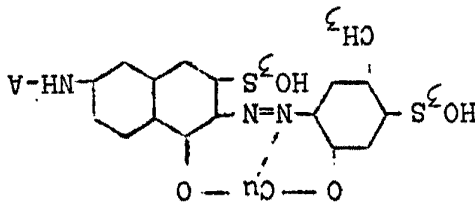
81



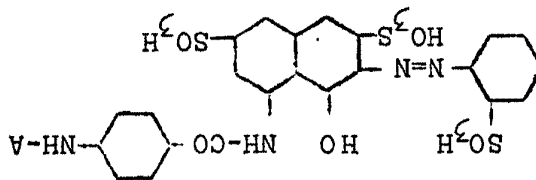
80



79



78



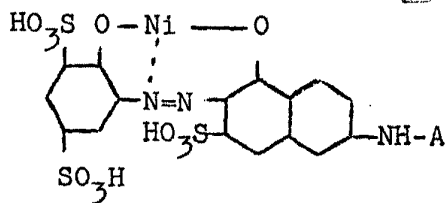
77



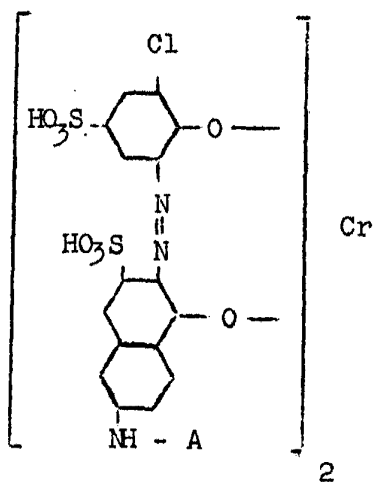


233

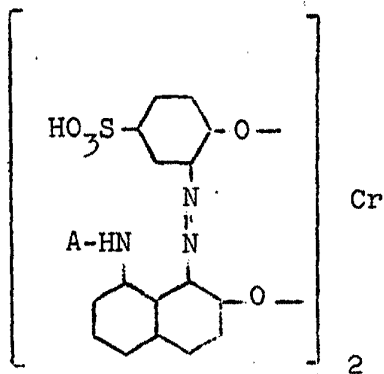
82



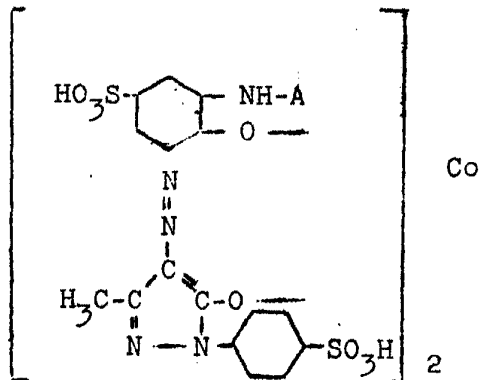
83

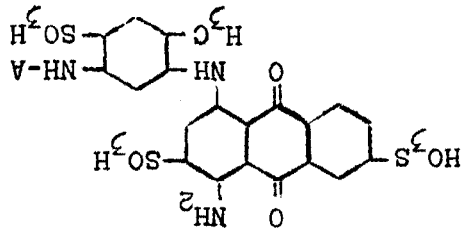


84

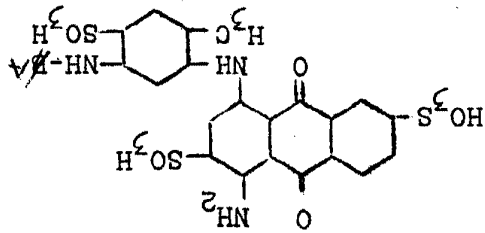


85

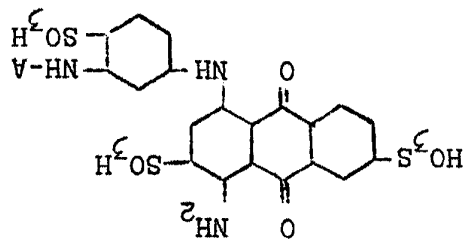




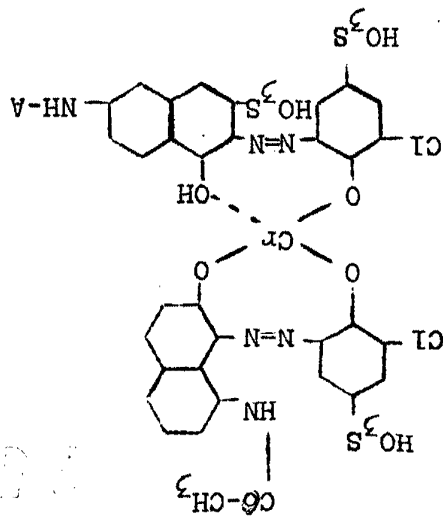
68



88



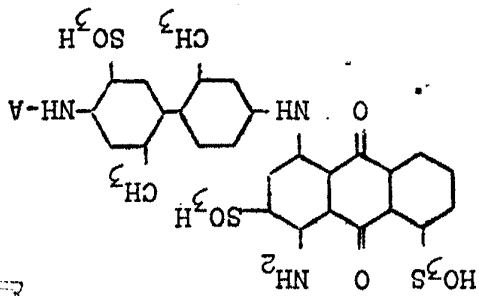
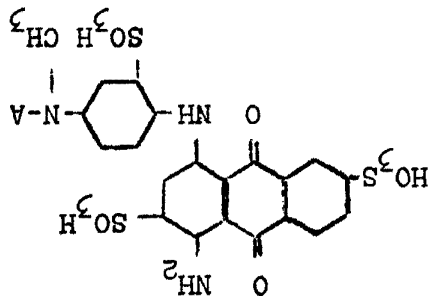
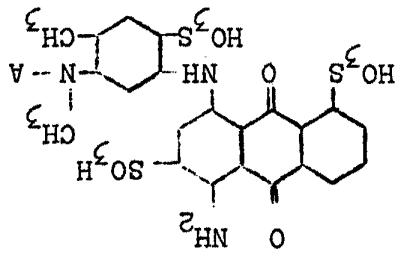
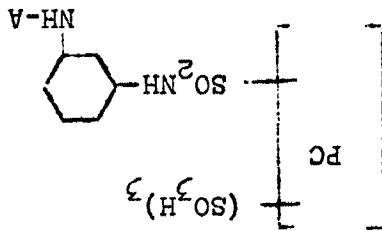
87



86

3376





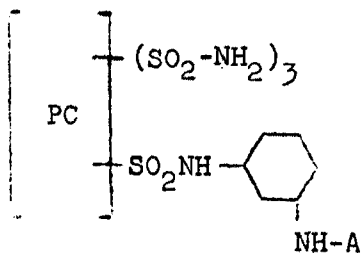
25376



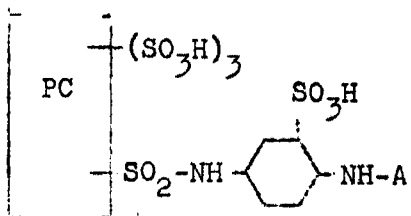
23376
27 NOV 1950



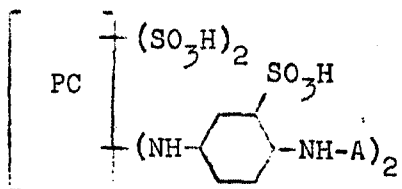
94



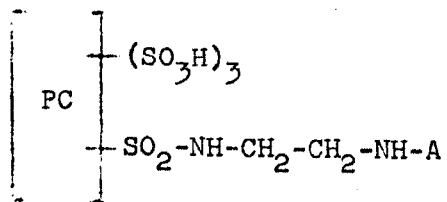
95



96



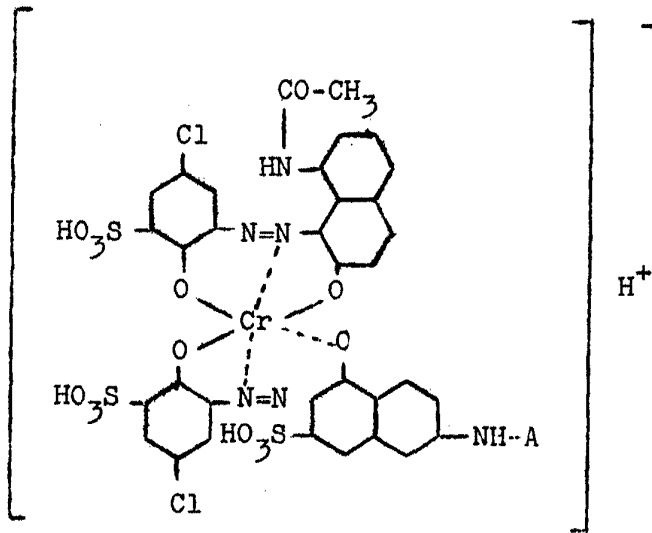
97



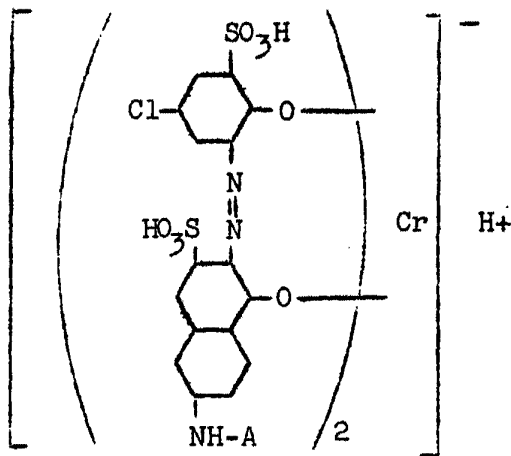
253762



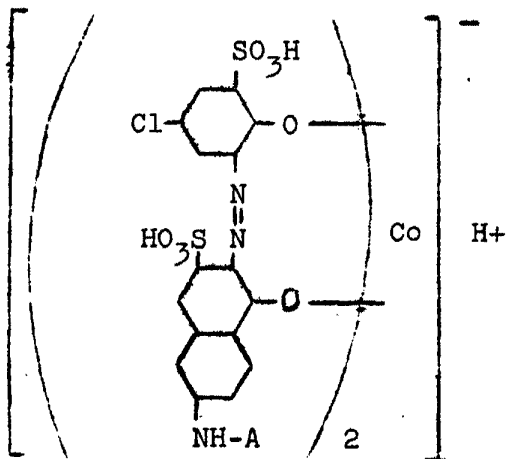
98



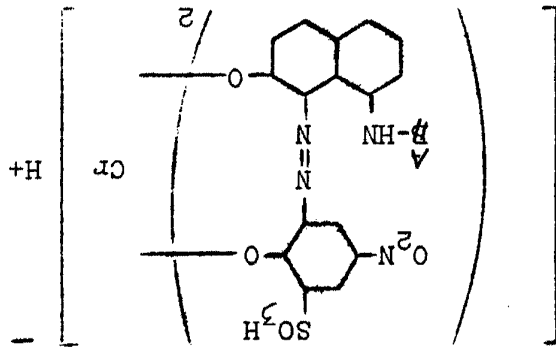
99



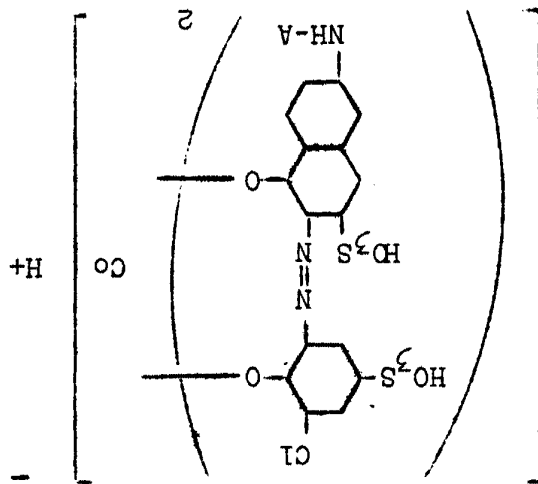
100



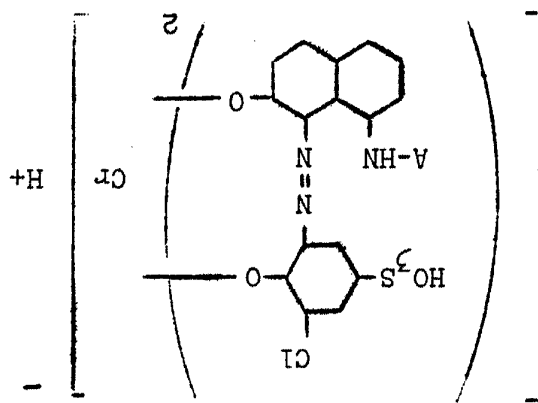
103



102



101

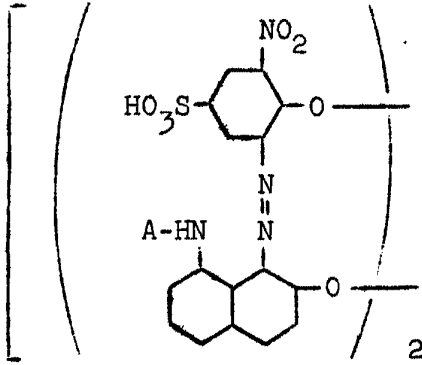


253762



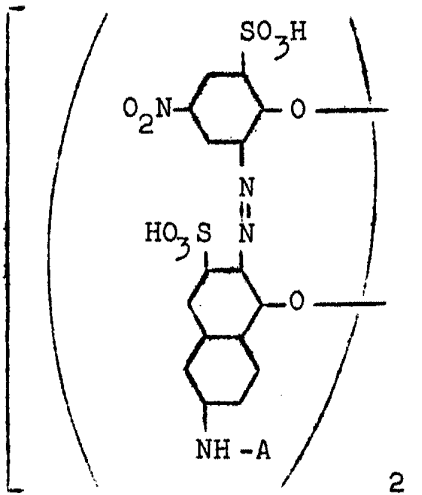
253762

104



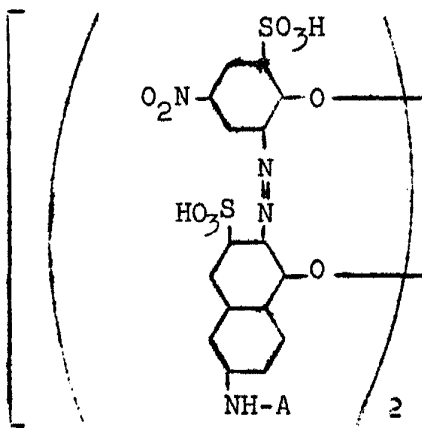
Cr H+

105



Cr H+

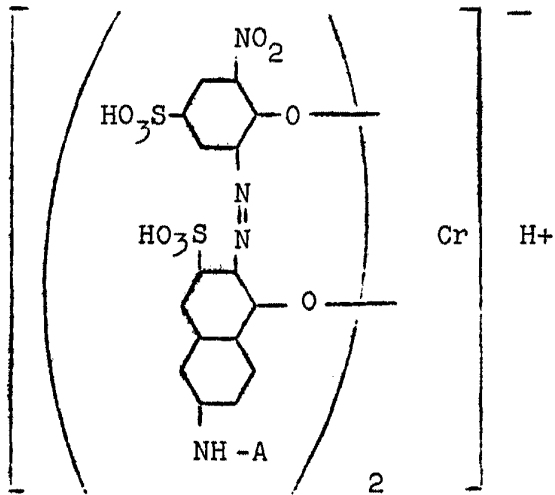
106



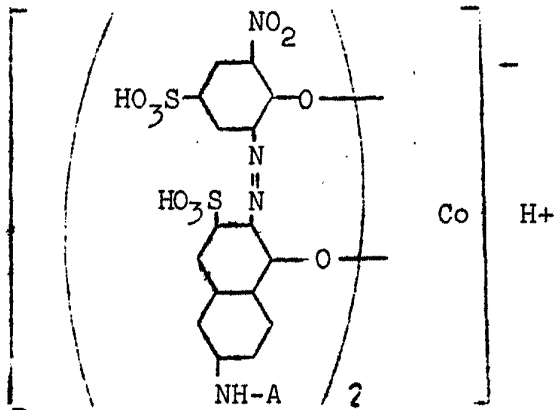
Co H+



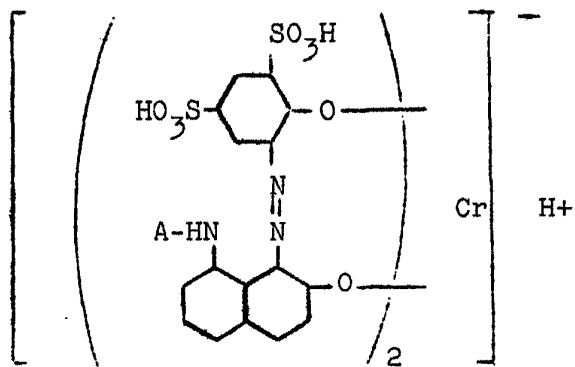
107

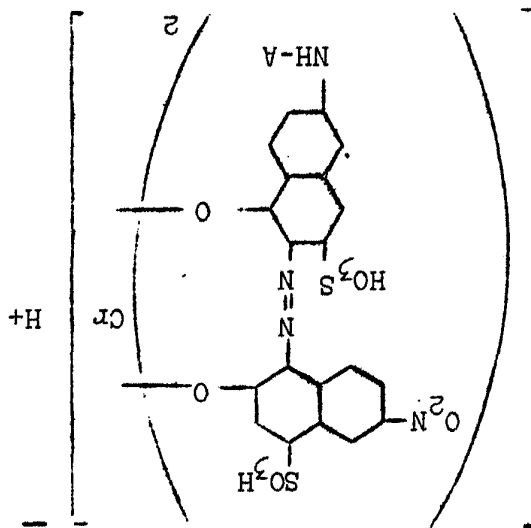
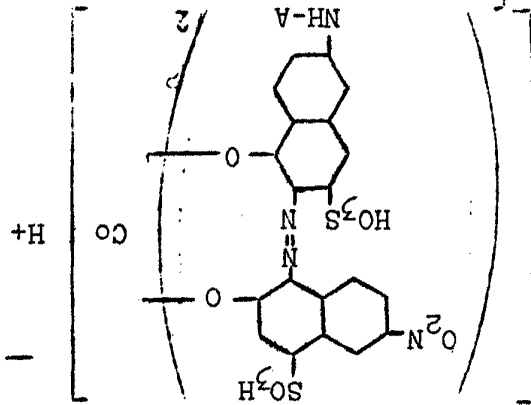
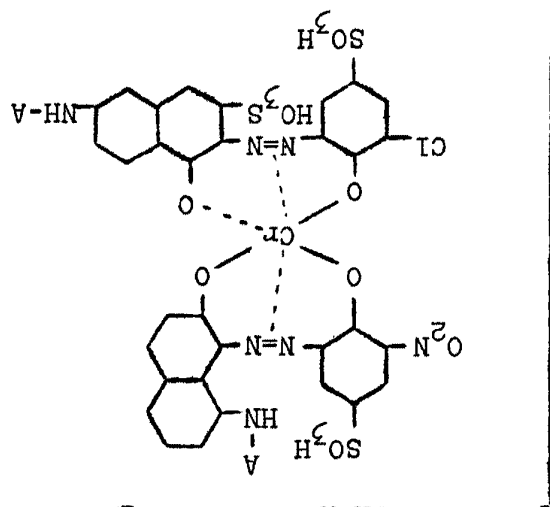


103



109



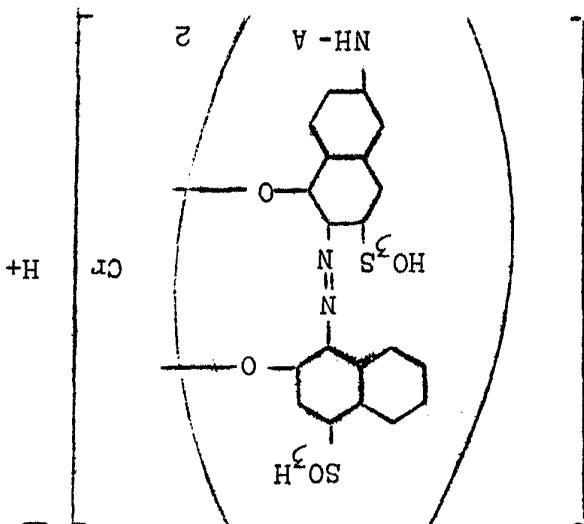
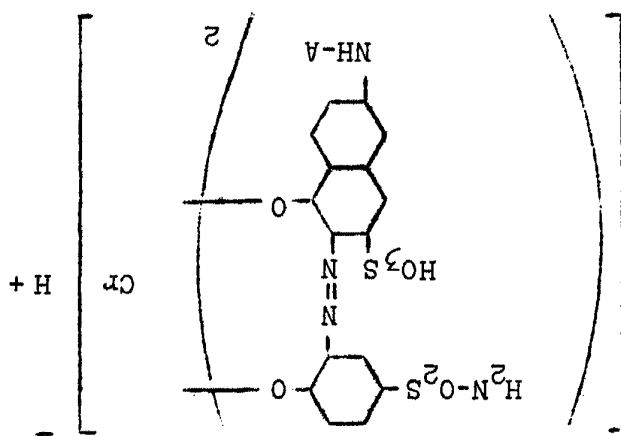


H+

H+

H+

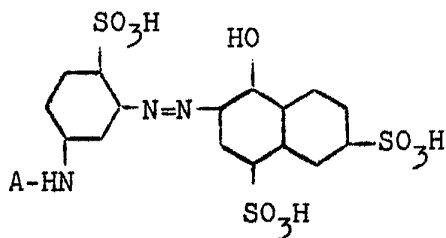




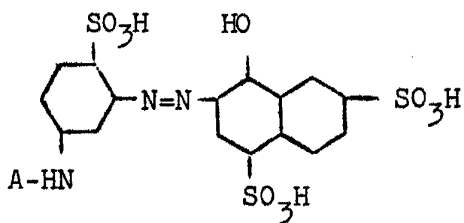


253777

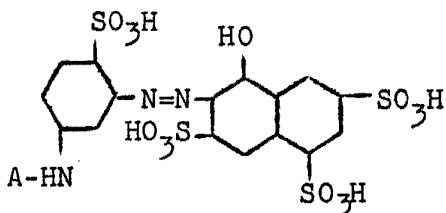
115



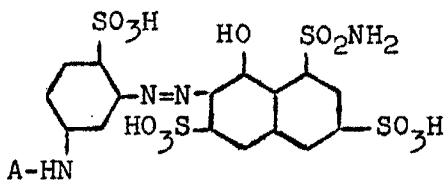
116

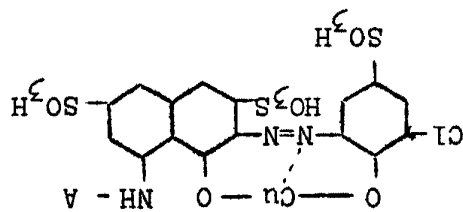


117

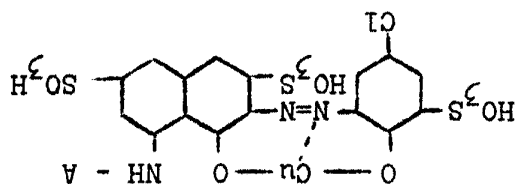


118

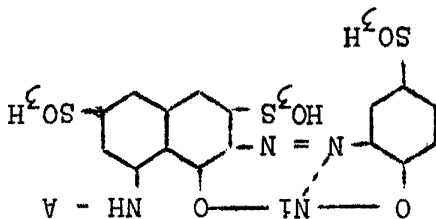




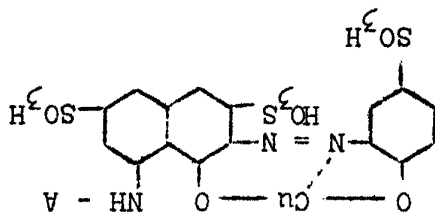
122



121



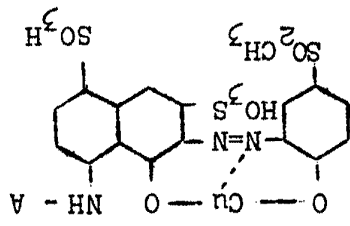
120



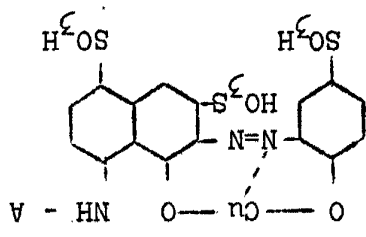
119

253762

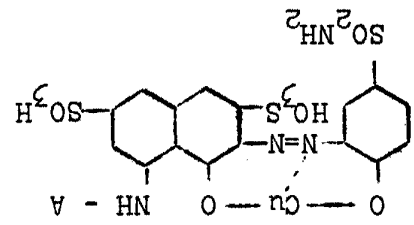




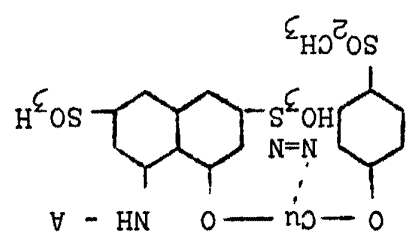
126



125

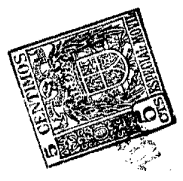


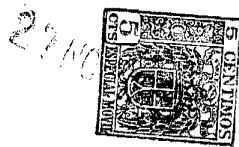
124



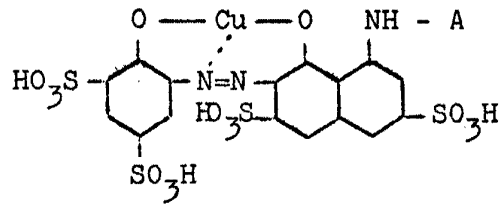
123

253762

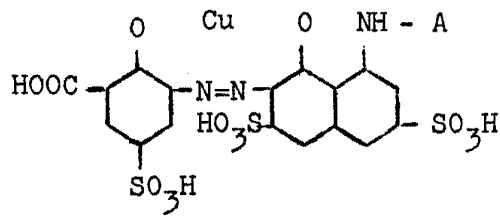




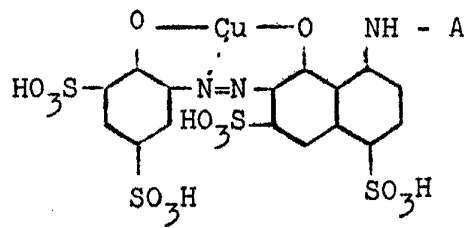
127



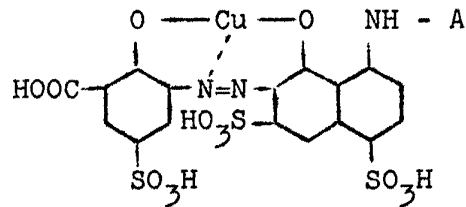
128

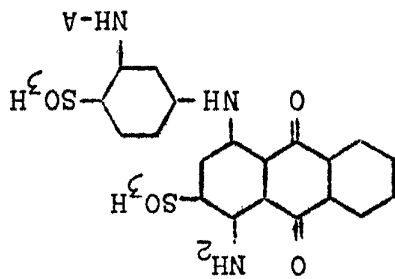


129

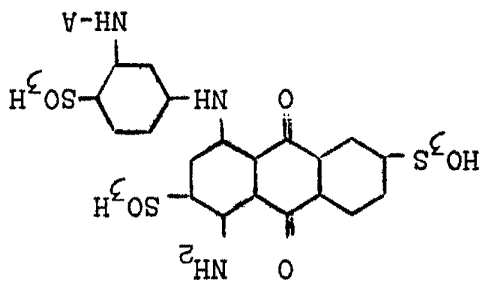


130





132



131

253762





Las tinturas obtenidas con los colorantes
9 a 132 presentan los matices siguientes:

	<u>Número del colorante</u>	<u>Matices</u>
5.	9	amarillo tirando a verde
	10	idem.
	11	rojo
	12	rojo tirando a amarillo
	13	azul
10.	14	amarillo tirando a rojo
	15	rojo tirando a azul
	16	naranja tirando a rojo
	17	azul
15.	18	azul turquesa
	19	rojo tirando a azul
	20	idem
	21	idem
	22	rojo tirando a azul
	23	idem
20.	24	rubí
	25	rojo
	26	violeta
	27	amarillo
	28	amarillo tirando a rojo
25.	29	idem
	30.	idem
	31	amarillo tirando a rojo
	32	amarillo tirando a verde
	33	amarillo
30.	34	naranja tirando a amarillo



	<u>Número del colorente</u>	<u>Matiz</u>
	35	amarillo tirando a verde
	36	amarillo tirando a rojo
	37	amarillo oro
5.	38	amarillo tirando a verde
	39	idem
	40	amarillo
	41	amarillo tirando a rojo
	42	naranja
10.	43	idem
	44	idem
	45	idem
	46	rojo naranja
	47	naranja
15.	48	rojo naranja
	49	rojo tirando a amarillo
	50	rojo
	51	escarlata
	52	rojo tirando a azul
20.	53	idem
	54	naranja
	55	rojo tirando a amarillo
	56	idem
	57	escarlata
25.	58	rojo
	59	idem
	60	idem
	61	idem
	62	burdeos
30.	63	idem



	<u>Número del colorante</u>	<u>latiz</u>
	64	rojo
	65	rojo tirando a azul
5.	66	idem
	67	escarlata
	68	rojo
	69	idem
	70	idem
10.	71	idem
	72	marrón rojizo
	73	naranja tirando a marrón
	74	amarillo tirando a verde
	75	verde oscuro
15.	76	amarillo tirando a rojo
	77	rojo
	78	rojo violeta
	79	azul violeta
	80	violeta
20.	81	rojo azulado
	82	marrón rojizo
	83	azul marino tirando a rojo
	84	gris
	85	verde oliva
25.	86	azul marino tirando a rojo
	87	azul tirando a rojo
	88	idem
	89	idem
	90	azul
30.	91	idem



	<u>Número del colorante</u>	<u>Matiz</u>
	92	azul tirando a rojo
	93	azul turquesa
5.	94	idem
	95	idem
	96	idem
	97	idem
	98	azul marino tirando a rojo
10.	99	azul marino
	100	violeta tirando a marrón
	101	gris
	102	violeta tirando a marrón
	103	gris tirando a verde
15.	104	gris
	105	azul marino tirando a rojo
	106	marrón
	107	azul marino tirando a rojo
	108	violeta tirando a marrón
20.	109	gris
	110	azul marino
	111	violeta tirando a marrón
	112	azul marino tirando a rojo
	113	azul marino
25.	114	azul marino tirando a rojo
	115	rojo tirando a amarillo
	116	idem
	117	naranja rojizo
	118	rojo
30.	119	violeta



	<u>Número del colorante</u>	<u>Matiz</u>
	120	violeta tirando a rojo
	121	violeta tirando a marrón
5.	122	violeta
	123	violeta tirando a rojo
	124	violeta
	125	violeta tirando a rojo
	126	idem
10.	127	violeta
	128	idem
	129	violeta tirando a rojo
	130	idem
	131	azul
15.	132	azul tirando a rojo

N O T A

Describe 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 se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Suiza con fecha 28 de Noviembre de 1958 nº

20. acogiéndose por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España:

25.

30. "Procedimiento para la obtención de colorantes reactivos";



caracterizándose por lo siguiente:

- 1.^a.- Procedimiento para la obtención de colorantes reactivos, caracterizado, porque los colorantes orgánicos, que, por lo menos, poseen un grupo que los hace solubles en agua y por lo menos un átomo de hidrógeno intercambiable, ó los compuestos orgánicos que poseen un átomo de hidrógeno intercambiable y además, por lo menos, un sustituyente que los capacite para la formación de colorantes, se reaccionan con, por lo menos, una molécula de un derivado del ácido β -clorocrotónico, preferentemente del cloruro del ácido β -clorocrotónico, y los productos de reacción obtenidos, si contienen radicales de compuestos orgánicos con sustituyentes que los capaciten para la formación de colorantes, se transforman, por reacción adecuada, en colorantes solubles en agua.
- 5.
- 10.
- 15.

- 2.^a.- Procedimiento según la reivindicación 1.^a caracterizado, porque los colorantes orgánicos solubles en agua, que por lo menos contengan un grupo amínico, se reaccionan con cloruro del ácido β -clorocrotónico.
- 20.

- 3.^a.- Procedimiento según la reivindicación 3.^a caracterizado porque los colorantes amino-mono- y poliazóicos se reaccionan con cloruro del ácido β -clorocrotónico.
- 25.

- 4.^a.- Procedimiento según la reivindicación 4.^a, caracterizado porque los colorantes amino-mono- y poliazóicos, que contienen átomos de metal ligados coordinativamente, se reaccionan con cloruro del ácido β -clorocrotónico.
- 30.



5.
5^a.- Procedimiento según la reivindicación 5^a, caracterizado porque los colorantes amino-amino- y poliazóicos, que muestran átomos de cromo, cobalto, níquel o cobre ligados coordinativamente, se reaccionan con cloruro del ácido β -clorocrotónico.
10.
6^a.- Procedimiento según la reivindicación 3^a, caracterizado porque los colorantes amino-antraquinónicos se reaccionan con cloruro del ácido β -clorocrotónico.
15.
7^a.- Procedimiento según la reivindicación 3^a, caracterizado porque los colorantes ftalocianínicos, que por lo menos contienen un grupo amínico, se reaccionan con cloruro del ácido β -clorocrotónico.
20.
8^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque para la transformación de los productos de reacción, que contienen radicales de compuestos orgánicos con sustituyentes, que los capacitan para la formación de colorantes, en los colorantes se efectúa un acoplamiento azoico.
25.
9^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque para la transformación de los productos de reacción, que contienen radicales de compuestos orgánicos con sustituyentes, que lo capacitan para la formación de colorantes, en los colorantes se efectúa una condensación.
30.
10^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque la reacción de los productos de reacción que contengan radicales de compuestos orgánicos con sustituyentes que los capaciten para la formación de colorantes, se efectúa en colorantes



27/10/59
253762

sobre la fibra.

11.º.- Procedimiento para la obtención de colorantes reactivos, tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria.

Esta memoria consta de sesenta y cuatro hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 27/10/1959

SANDOZ, A.G.

J. GOMEZ ACEBO Y MODEP
R.P.