



1er CERTIFICADO DE ADICION

Ref. Ie A 5341-Spa.

255920

Memoria Descriptiva

sobre:

"Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 246.470, concedida en 10-2-1959, por: "Procedimiento para la obtención de colorantes".

=====

Solicitante: **FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en Leverkusen-Bayerwerk, Alemania.**

=====

El objeto de la patente principal es un procedimiento para la obtención de nuevos colorantes, que consiste, en que según procedimientos conocidos, en los colorantes se introduce por lo menos una vez la siguiente agrupación:

5.





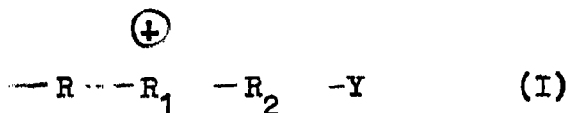
En la fórmula general R significa un resto alquilénico, arilénico o cicloalquilénico, R₂ un resto alquilénico, R₁ un átomo de nitrógeno, oxígeno o de azufre, X representa, en caso de significar R₁ un átomo de oxígeno o azufre, un par de electrones, y, en el caso de que R₁ signifique un átomo de nitrógeno, hidrógeno o un sustituyente alifático o cicloalifático, que puede ser componente de un anillo heterocíclico, e Y un sustituyente a disociar como ión negativo.

5.

10.

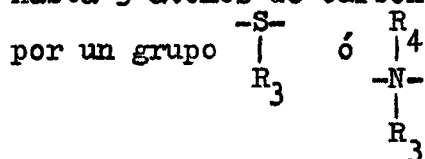
Se ha descubierto, que asimismo se obtienen valiosos colorantes nuevos, si, según los procedimientos conocidos, en los colorantes por lo menos, se introduce una vez la siguiente agrupación:

15.



En esta fórmula significan R un resto alquilénico o arilénico o cicloalquilénico, R₂ un resto alquilénico con hasta 3 átomos de carbono entre los restos R₁ e Y, R₁ está

20.



donde R₃ y R₄ representan sustituyentes alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos o aralifáticos, que puede ser componente de un anillo heterocíclico, e Y significa un resto disociable como ión negativo.

25.

Para el procedimiento se pueden emplear colorantes de las más distintas clases de composición, por ejemplo, colorantes azoicos, azométínicos, antraquinónicos,

255920

- 3 -

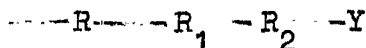


trifenilometánicos, oxacínicos y azaporfínicos.

La introducción de por lo menos uno de los sustituyentes arriba definidos de la fórmula:

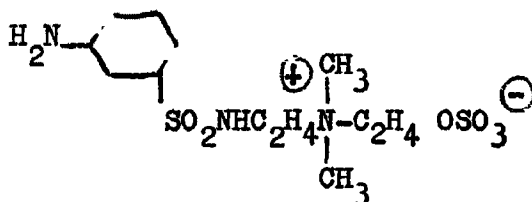
⊕

5.



en estos colorantes se efectúa según procedimientos conocidos, por ejemplo, reaccionando cloruros del ácido sulfónico o carbónico o carbónico de colorante con componentes, por ejemplo, con la sal interna del semiéster del ácido sulfúrico del 3-amino-benzol-1-sulfonilo-amino-etilo-β-β-dimetilo-(β-oxaetilo)-amónico

10.



15.

que ya contienen la agrupación (I) o reuniendo un colorante, que contenga grupos de cloruro del ácido sulfónico o carbónico con componentes, por ejemplo, con cloruro 3-amino-benzol-1-sulfonilo-amiloetilo-β-β-dimetilo-(β-oxaetilo)-amónico, de los cuales la agrupación (I) se puede obtener por esterización ulterior del grupo hidroxílico alifático con por ejemplo ácido sulfúrico, ácido fosfórico, o con compuestos sulfonílicos. En caso de que Y represente en la agrupación (I) un átomo de halógeno, se pueden reaccionar los cloruros del ácido sulfónico o carbónico de colorante con compuestos de ω-halógeno, que corresponden al grupo (I)

20.

25.



por ejemplo con cloruro 4-aminobenzol-1-sulfonilo-amino-etilo-3-dimetilo-(β-cloro-etilo)-amónico.

Las reacciones se pueden, como es natural, variar muy ampliamente. Así se puede efectuar la introducción de la agrupación (I) en los colorantes también en varias etapas de procedimiento, reaccionando por ejemplo el compuesto clorometílico del colorante con amina β-hidroxietilo-metílica, tratando en forma usual con agentes de cuaternización, tales como sulfato dimetílico, sulfato dietílico, sulton butánico, cloruro etílico, cloruro bencílico y similares, en agente acuoso u orgánico, y esterizando los grupos hidroxílicos finales a continuación con ácido sulfúrico, ácido fosfórico o compuestos sulfonílicos.

5.

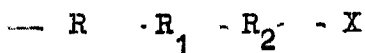
10.

15.

Si para la obtención de los nuevos colorantes se parte primeramente de los productos previos de los colorantes, y ya en estos se introduce, según uno de los procedimientos arriba descritos, la agrupación:



20.

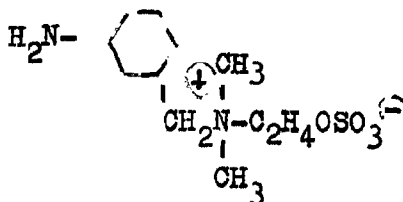


entonces los productos previos así sustituidos se pueden transformar en los correspondientes colorantes, tal como en la obtención de los colorantes azoicos, por diazoación y/o copulación. Los colorantes azoicos se pueden obtener según este procedimiento, por ejemplo, por copulación de la cantidad molecular de la sal interna del semiéster del ácido sulfúrico diazoado del amonio 3-aminobencilo-N-β

25.



-hidroxietilo-N,N-dimetílico



5.

con ácido 2-hidroxinaftalina-3,6-disulfónico o un ácido 1-fenilo-3-metilo-5-pirazolon-2'-sulfónico.

También se puede proceder formando previamente la mencionada agrupación en los productos previos del colorante y desarrollar definitivamente la agrupación (I) y después de la transformación de los productos previos del colorante. Así se puede, por ejemplo, por copulación de sulfato metílico de amonio 3-aminobencilo-N-β-hidroxietilo-N,N-dimetílico con 1-fenilo-3-metilo-pirazolona-(5), obtener un colorante monoazoico que, en la agrupación (I), aún no contiene el resto Y. Este resto se puede introducir ulteriormente por transformación, por ejemplo, esterización del grupo hidroxílico alifático según uno de los procedimientos antes mencionados, por ejemplo, por tratamiento con el producto de reacción de ácido clorosulfónico y piridina.

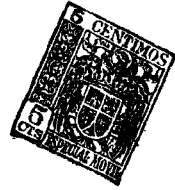
10.

15.

20.

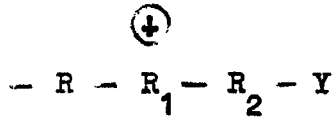
Según otra variante del procedimiento de obtención se pueden dejar reaccionar aminas terciarias adecuadas sobre las amidas β-cloroetílicas del ácido sulfónico de colorante y después, en forma usual, introducir el resto Y. Se obtiene así, por ejemplo, del amida β-cloroetílica del ácido 4-aminobenzolsulfónico y

25.

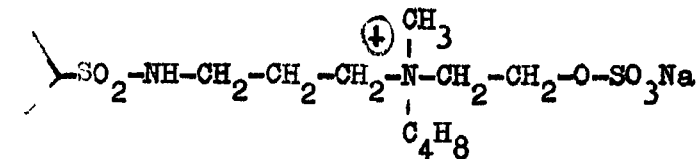
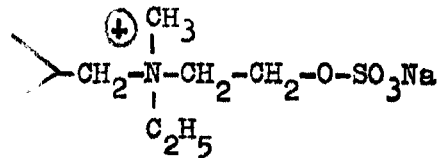
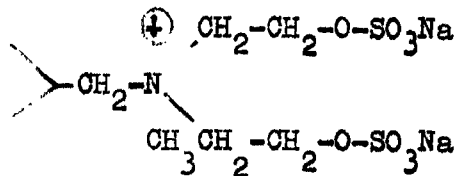
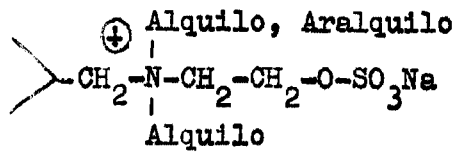


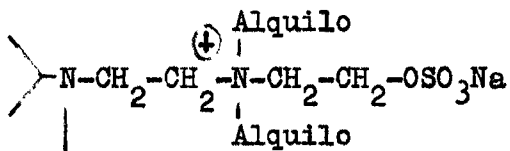
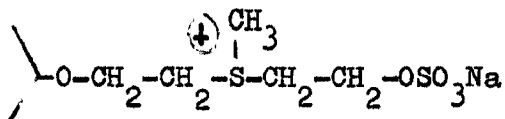
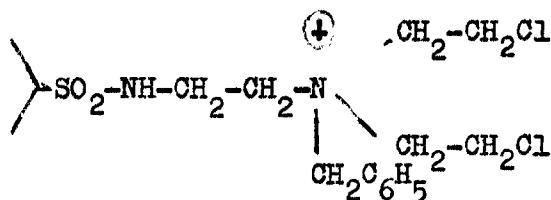
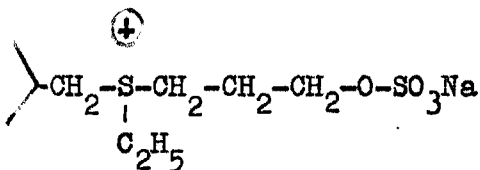
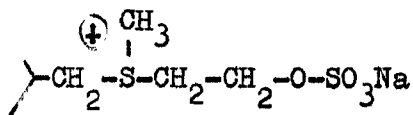
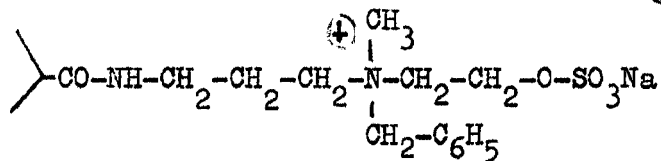
1-fenilo-3-metilo-5-pirazolona un colorante monoazoico, que se puede transformar en la sal amónica cuaternaria y a continuación, con ácido sulfúrico, en un colorante con la agrupación (I).

5. De los procedimientos de obtención arriba mencionados se obtienen numerosas posibilidades de unión de la agrupación

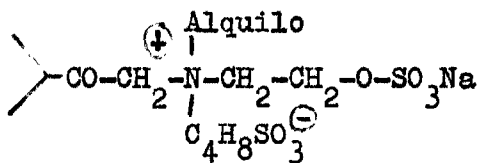
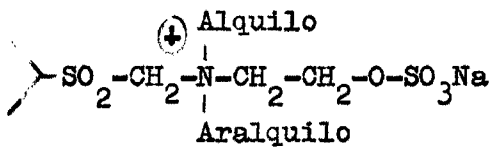


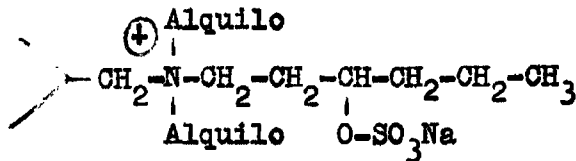
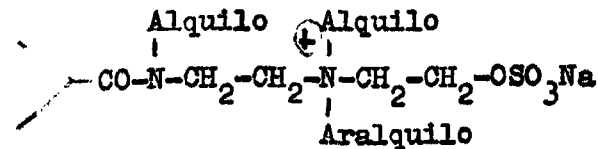
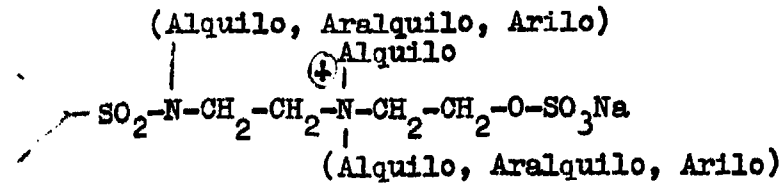
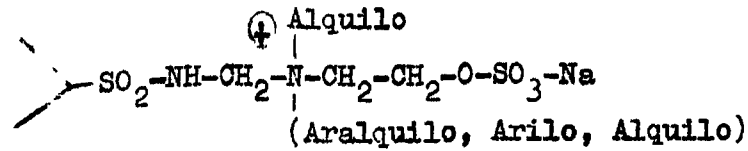
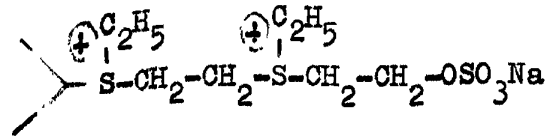
10. a los sistemas de anillo aromático o heterocíclicos del colorante. Algunas de estas posibilidades están indicadas a continuación:





(H, Alquilo, Aralquilo, Arilo)



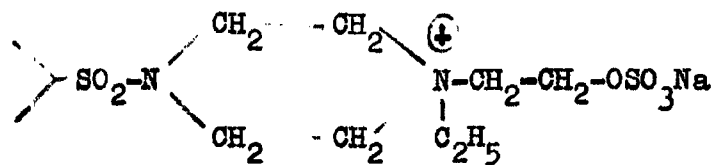
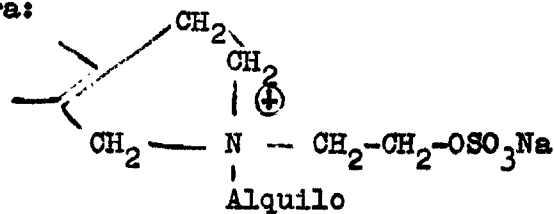


Los restos en los cuales el sustituyente R_3 representa en la definición $\begin{array}{c} R_4 \\ | \\ N \\ | \\ R_3 \end{array}$ resp. $\begin{array}{c} S \\ | \\ R_3 \end{array}$ es un

sustituyente y componente de un anillo heterocíclico, pueden estar constituidos por ejemplo de la siguiente

5.

manera:





sulfonamida, carbonamida, sulfónico y similares.

Los nuevos colorantes son adecuados para el teñido y estampación de materiales que contenga grupos hidroxílicos, especialmente para el teñido y estampación de fibras y tejidos de celulosa nativa y regenerada.

5. Sobre estos materiales se obtienen teñidos resp. estampaciones destacadamente sólidas al lavado y a la ebullición, si los colorantes se aplican sobre el material a teñir y el material a teñir se somete a los efectos de
10. medios ligadores de ácido, preferentemente a temperatura más elevada. Para teñir se emplean los colorantes preferentemente en una solución acuosa que se puede mezclar con materias de reacción alcalina, tal como hidróxido de alcali o carbonato de alcali o con compuesto que se
15. transformen en materias de reacción alcalina, tal como bicarbonato de alcali. A la solución se le pueden agregar otros materiales auxiliares, que, sin embargo, no deberán reaccionar en forma indeseada con los colorantes. Tales aditivos son por ejemplo substancias tensioactivas, tal
20. como sulfatos alcalinos o productos auxiliares del tinte que eviten la migración del colorante, tal como úrea (para mejorar la solubilidad y la fijación de los colorantes) o medios de espesamiento indiferentes, tal como emulsiones de aceite-agua, tragant, almidón, alginato o celulosa
25. metílica.

Las soluciones o pastas así obtenidas se aplican sobre el material a teñir, por ejemplo por aplicación en el foulard o por estampación y calentando a continuación durante algún tiempo a temperatura más elevada, preferente-



mente 40 - 150°C. El calentamiento se puede realizar en el hotflue, en el vaporizador, en cilindros calentados o por introducción en baños de sal concentrados calentados, tanto por sí solo, como también en cualquier secuencia consecutiva.

5.

Al emplearse una flota de estampación o teñido sin alcali se efectúa a continuación una pasada de la mercancía seca a través de una solución de reacción alcalina a la que se adiciona sal común o sal de Glauber.

10.

La adición de sal evita aquí una migración del colorante de la fibra. Efectuada la fijación se enjuaga el material teñido en caliente y si la finalidad del material teñido lo exige, a continuación se saponiza, con lo que se retiran los restos del colorante no fijados suficientemente.

15.

Se obtienen teñidos excelentemente sólidos al mojado.

Para la estampación de materiales, que contenga grupos hidroxílicos, se emplea una pasta de estampación de la solución del colorante, un medio de espesamiento, tal como alginato sódico y un compuesto de reacción alcalina o que el calentar disocie alcali, tal como carbonato sódico, carbonato potásico ó bicarbonato sódico y el material estampado se enjuaga y, en caso dado, se saponiza a continuación.

20.

Los materiales que contenga grupos amídicos, tales como lana, seda y similares, así como fibras de origen sintético se pueden teñir igualmente con los nuevos colorantes. Al procedimiento de teñido se le agrega a continuación un lavado en flota acuosa neutra o alcalina.

25.



EJEMPLO 1 -

255920

- a) 210 g. de amina 3-nitrobencilo-N-(β)-oxaetilo-N-metílica se disuelven en 1000 ml. de benzol, a temperatura de ambiente se mezcla con sulfato dimetílico y a continuación se calienta al reflujo durante 5 horas. Cristaliza así el sulfato metílico del amonio nitrobencilo-N-(β)-oxaetilo-N,N-dimetílico. Se aspira, se lava ulteriormente con benzol y el producto se introduce entonces, a 50°, en porciones en una suspensión de 300 g de harina de hierro en 1200 ml de agua y 60 g. de acetato sódico. Terminada la reducción se pone triacenoalcalino, se filtra del hidróxido de hierro precipitado y la solución acuosa del compuesto amínico se emplea para las ulteriores reacciones.
- b) 0,4 mol. del cloruro de amonio 3-aminobencilo-N-(β)-oxaetilo-N,N-dimetílico obtenido según a), se diazoan y enfriando con hielo se agrega a una solución acuosa sosa-alcalina de 0,1 mol. del producto de condensación de 1 mol. de cloruro Ni-ftalocianina-3-tetrasulfónico y 4 mol. de 1-(4'-aminofenilo)-3-metilo-pirazolona-5. La precipitación verde, que se presenta al principio, se vuelve a disolver según progresa la reacción. Terminada la copulación se precipita como sal el colorante tetracisazóico, se seca en vacío y el colorante se introduce en la triple cantidad en volumen de monohidrato de ácido sulfúrico. Después de agitar durante tres hasta cuatro horas se vierte sobre hielo, se aspira el semi-éster del ácido sulfúrico insoluble del colorante y se lava libre de ácido con agua. Después se suspende en colorante en agua, se le da con sosa cáustica diluida un valor pH de

25 59 20



6 y con cloruro potásico se precipita en forma de sal.
c) 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 úrea. La solución se aplica sobre algodón o celulosa regenerada y el tejido impregnado se calienta durante 10 minutos a 110° C. A continuación se enjuaga y se saponifica hirviendo. Se obtiene un teñido verde muy sólido al mojado.

5.

EJEMPLO 2 -

10.

0,1 mol. de cloruro de amonio 3-aminobencilo-N-(β)-oxaetilo-N,N-dimetílico diazoado se agregan enfriando con hielo, con un valor pH de 9 - 10, a una solución sosa-alcalina de 0,1 mol. de ácido 2-oxinaftalina-3,6-disulfónico. Terminada la copulación se precipita el colorante de color naranja como sal y se seca en vacío.

15.

El colorante se puede transformar con monohidrato de ácido sulfúrico o ácido clorosulfónico/piridina en el correspondiente semi-éster del ácido sulfúrico y, como descrito en el ejemplo 1 c) se fija sobre celulosa nativa y regenerada. Se obtiene un teñido de color naranja con buena solidez a los disolventes.

20.

EJEMPLO 3 -

0,1 mol. de 1-(2'-sulfofenilo)-3-metilo-pirazolo-na-5 se disuelven sosa-alcalinamente en 300 ml. de agua y manteniendo la reacción alcalina se mezcla con 0,1 mol. de cloruro de amonio 3-aminobencilo-N-(β)-oxaetilo-N,N-dimetílico diazoado. Se sigue agitando durante 1 hora, entonces se aspira el colorante monoazoico amarillo, se seca en vacío y se esteriza en forma usual.

25.



2 g. de este colorante se disuelven en 100 ml. de agua y bajo adición de 4 g. de carbonato sódico, 0,5 g. de aceite rojo turquesa y 10 g. de úrea y se aplica sobre algodón. Después de un secado intermedio a 60° C se

5. calienta el tejido durante 5 minutos a 140°C y entonces se saponifica hirviendo. Se obtiene un tefido amarillo con muy buena solidez al lavado y a los disolventes.

EJEMPLO 4 -

10. a) 0,2 mol. del producto de condensación de 1 mol. de cloruro Ni-ftalocianina-3-tetrasulfónico y 4 mol. de 1-(4'-aminofenilo)-3-metilo-pirazolona-5 se disuelven sosa-alcalínicamente en 5000 ml. de agua y a 0 - 5° se mezcla con 0,8 mol. de ácido 1-amino-4-metilobenzol-3-sulfónico diazoado. Terminada la copulación se precipita
15. en forma de sal en colorante tetracisazoico, se le prensa exactamente y se seca en vacío a 60° C. Después se introduce el producto obtenido a 35-40° C en 800 ml. de ácido clorosulfónico, se agita hasta que todo esté disuelto y, según la medida del consumo, se gotean
20. ulteriormente 300 ml. de cloruro tionílico. Después de otras 2 - 3 horas a esta temperatura se vierte la solución de reacción sobre hielo, se aspira el sulfocloruro obtenido en forma cristalina y se le lava con agua de hielo neutro al congo.
25. Como componente diazoico se emplea ácido 1-amino-2-metoxibenzol-5-sulfónico o ácido 1-aminobenzol-3-sulfónico, entonces se obtienen igualmente los correspondientes cloruros del ácido sulfónico de colorante.
30. b) 0,2 mol. de un tetrasulfocloruro obtenido según el procedimiento a) se introducen enfriando con hielo en una solución alcalina de 1,6 mol. de hidróxido de amonio



3-aminobencilo-N-(3)-oxaetilo-N,N-dimetílico en 3000 ml. de agua. Agregando sosa cáustica diluida se mantiene el valor pH entre 9,5 - 10. La condensación ha terminado tan pronto como cese el consumo de alcali. El producto de condensación verde se precipita como sal con poco cloruro potásico, se prensa y nuevamente se disuelve en agua.

Después de secar se introduce el colorante a 15-20° C en tres a cuatro veces su cantidad en volumen de monohidrato de ácido sulfúrico, se agita durante algunas horas a temperatura de ambiente y se vierte entonces sobre hielo. Se precipita así en forma cristalina el semi-éster del ácido sulfúrico verde del colorante. Se le aspira, se lava libre de ácido con cloruro potásico y se seca en vacío.

c) 0,2 g del colorante, así obtenido se disuelven en 10 ml. de una solución que contiene 60 g de bicarbonato sódico, 50 g. de aceite rojo turquesa y 100 g. de úrea por litro de agua, y se aplica sobre retor de algodón. Después de un breve secado intermedio a 60° C se vaporiza durante 10 minutos a 103° C en vapor seco. Después se enjuaga el tejido y se saponifica hirviendo. Se obtienen teñidos verdes muy sólidos a la luz, al lavado y a los disolventes.

EJEMPLO 5 -

a) 270 g. de aniluro acético (2 mol.) se introducen a 10-20° C en 680 ml. de ácido clorosulfónico. A continuación se calienta durante dos horas a 60° C, la fusión se vierte sobre hielo y el residuo incoloro cristalino se lava neutro con agua de hielo. Después se disuelve el cloruro

25 59 20



del ácido 4-acetiloaminobenzol-1-sulfónico en 3000 ml. de acetona y se gotea a 0 - 5°C a una solución de 440 g. de clorohidrato cloroetiloamínico en 3500 ml. de agua.

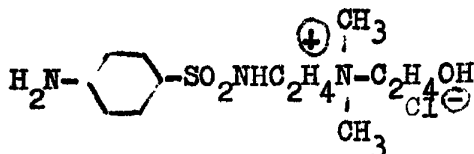
Mediante la adición parcial de 520 g. de carbonato sódico

- 5. se mantiene constante el valor pH 9,2. Se agita a continuación durante 2 horas a 40°C. En el transcurso de la reacción se precipita la amida β-cloroetílica del ácido 4-acetilo-aminobenzol-1-sulfónico en cristales incoloros (P.F. 177°C); este se puede disolver y precipitar de mucha agua.

10. 100 g de amida β-cloroetílica del ácido 4-acetiloaminobenzol-1-sulfónico (0,36 mol.) se calientan en 350 ml. de amina N,N-dimetilo-etanólica a 90°C.

Después de 1 hora se ha formado una solución clara. Se calienta durante otras 4 horas a 120°C y entonces se

- 15. destila el amina en exceso a 40°C/2 Torr. Se neutraliza entonces con ácido clorhídrico y se calienta con otros 500 ml. de ácido clorhídrico al 10% durante 2 horas hasta hervir. De esta manera, se disocia cuantitativamente el grupo acetílico formándose el cloruro de amonio 4-aminobenzol-1-sulfonilaminoetilo-N,N-dimetilo-N-β-oxaetílico



25.

b) 215 ml. de una solución clorhídrica de cloruro de amonio 4-aminobenzol-1-sulfonilo-aminoetilo-N,N-dimetilo-N-β-oxaetílico (0,1 mol) obtenida, según el procedimiento



- a) se diazoan y a 0 - 3^o C se vierten a una solución sosa-alcalina de 16 g. de 1-fenilo-3-metilo-pirazolona-5 en 500 ml. de agua. De esta manera, se precipita inmediatamente el producto de copulación amarillo. Este se aspira, se suspende para su limpieza nuevamente en agua y se vuelve a aspirar. Después de secar se esteriza el colorante en monohidrato de ácido sulfúrico o ácido clorosulfónico/ piridina.
- 5.
- c) 20 g. de este colorante se disuelven en 290 ml. de agua con 40 g. de sosa cáustica al 33% bajo adición de 100 g. de úrea y 50 g. de aceite rojo turquesa y se introduce en 500 g. de un espesamiento usual de emulsión de alginato o aceite-agua. Con esta pasta de estampación se estampa un tejido de algodón o celulosa regenerada, a 60^o C se seca intermedicamente y se vaporiza durante 10 minutos en vapor neutro seco o se condensa durante 1 minutos en el secador de cilindros a 140^oC. A continuación se enjuaga y se saponifica hirviendo. Se obtiene un tejido amarillo muy sólido al hervor.
- 10.
- 15.
20. EJEMPLO 6 -
- 0,012 mol. del producto de condensación de 4 mol. de 1-(3'-aminofenilo)-3-metilo-pirazolona-5 y 1 mol. de cloruro Ni-ftalocianina-3-tetrasulfónico se disuelven en 500 ml. de agua y 12 ml. de sosa cáustica conc. y a 0^o se mezcla con 0,05 mol. de cloruro de amonio 4-amino-benzol-1-sulfonilo-aminoetilo-N,N-dimetilo-N- β -oxaetílico diazoado. El producto de copulación insoluble se aspira, se seca en vacío y el colorante se transforma según uno de los procedimiento descritos en el semiéster del ácido
- 25.



sulfúrico. El colorante esterizado se puede aplicar de solución bicarbonato, sosa o sodio-alcalina, por estampación o impregnación, sobre algodón nativo o regenerado. Se obtienen teñidos verdes de muy buena solidez al mojado.

5. EJEMPLO 7 -

0,1 mol. de cloruro de amonio 4-aminobenzol-1-sulfoniloaminoetilo-N,N-dimetilo-N- β -oxaetílico diazoado se reunen, enfriando con hielo, con una solución sosa-alcalina de 38,5 g. de la sal sódica del ácido 2-oxinaftalina-3,6-disulfónico en 250 ml. de agua. Se sigue agitando durante 1 hora y se filtra. El residuo se seca en vacío y después se esterifica en forma usual con la triple cantidad en volumen (5,4 veces la cantidad en peso) de monohidrato del ácido sulfúrico. El colorante da, fijado en presencia de alcali, teñidos de color naranja con buena solidez al hervor.

15. EJEMPLO 8 -

A una solución sosa-alcalina de 27,4 g. de 1-(4'-sulfofenilo)-3-metilo-pirazolona-5 en 150 ml. de agua se le agregan a 0° C 0,1 mol. de cloruro de amonio 4-aminobenzol-1-sulfoniloaminoetilo-N,N-dimetilo-N- β -oxaetílico diazoado. Se aspira, se seca, se esteriza en forma usual y el colorante se aplica de flota alcalina sobre algodón. Se obtiene un teñido amarillo con muy buena solidez al disolvente.

20. EJEMPLO 9 -

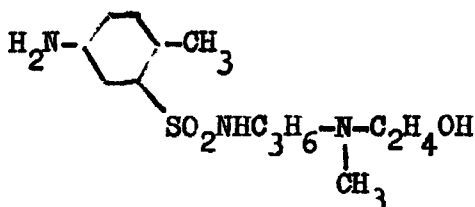
25. a) 471 g de cloruro del ácido 1-metilo-4-nitrobenzol-2-sulfónico se disuelven en 500 ml. de acetona y enfriando se introduce en 290 g. de N-metilo-N-oxaetilo-propilendiamina-



(1,3) en 250 ml. de acetona y 100 ml. de agua. Aquí la temperatura puede subir a 35-40° C. Se sigue agitando durante 3 horas y con 206 g de carbonato sódico disueltos en agua se mantiene el valor pH en 9,6. Después se filtra

- 5. de las sales inorgánicas y el filtrado se concentra en vacío por evaporación. 1 mol. del amida γ -(N-metilo-N- β -oxaetiloamino)-propílica del ácido 1-metilo-4-nitrobenzol-2-sulfónico se disuelve en 500 ml. de agua, con ácido clorhídrico se ajusta el valor pH a 8 y después de agregar
- 10. 60 g. de acetato sódico se reduce con 200 g. de harina de hierro a 50°C. Después de tres a cuatro horas ha terminado la reacción. Se diluye con 1200 ml. de agua se pone sosa-alcalino y se filtra del hidróxido de hierro.
- b) 0,1 mol. del compuesto amínico formado de la fórmula

15.



se diazoan y a 0° C se agrega a una solución sosa-alcalina de 1-fenilo-3-metilo-pirazolona-5. Terminada la copulación

- 20. se aspira y se seca en vacío. Después se disuelve el colorante en acetona, se filtra de la sosa adherente y el filtrado se calienta después de agregar 60 g. de sulfato dimetílico a temperatura de ambiente durante 5 horas al reflujo. Al evaporar el disolvente se precipita la sal amónica
- 25. cuartaria del colorante en forma cristalina. Esta se aspira y se lava ulteriormente con poca acetona. Después se introduce el colorante en tres veces su cantidad de volumen de monohidrato del ácido sulfúrico, se agita durante 3 horas y el semi-éster del ácido sulfúrico se



elabora en la forma usual. El colorante se puede aplicar en presencia de alcalis sobre algodón y celulosa regenerada. Se obtiene un teñido amarillo con buena solidez al mojado y al disolvente.

5. EJEMPLO 10 -

- 0,2 mol. de colorante monoazoico de ácido 1-amino-4-metilbenzol-3-sulfónico diazoado y 1-(4'-sulfofenilo)-3-metilo-pirazolona-5 se sulfoclorizan en forma usual con ácido clorosulfónico/cloruro tionílico y enfriando con hielo se introduce en una solución de 130 g de N,N-dioxietilpropileno-diamina-(1,3) en 1000 ml. de agua. Se agita durante dos horas a temperatura de ambiente, se calienta dos horas a 60°C y el producto de condensación amarillo se precipita como sal. Después se cuaterniza de acuerdo con el ejemplo 9b con la cantidad calculada de sulfato dimetílico, se esteriza con monohidrato del ácido sulfúrico y se elabora en la forma usual. Se obtiene un colorante que se puede aplicar como solución alcalina o pasta de estampación sobre algodón, celulosa regenerada y fibras nativas. Los teñidos amarillos obtenidos de esta manera se caracterizan por muy buena solidez al hervor.
- 10.
- 15.
- 20.

EJEMPLO 11 -

- a) 200 g. del producto de condensación de 1 mol. de cloruro Cu-ftalocianina-3-trisulfónico y 3 mol. de N-metilo-N-oxaetilo-propilendiamina-(1,3) se introducen a temperatura de ambiente en 900 ml. de sulfato dimetílico. Bajo autocalentamiento se obtiene un producto de reacción bien soluble en agua. Se diluye con 1500 ml. de benzol y el colorante insoluble se aspira, se lava el residuo con acetona y en la
- 25.



forma usual se le transforma en el semi-éster del ácido sulfúrico.

La reacción de cuaternación se puede efectuar igual de bien de suspensión acuosa o benzólica del producto de condensación con algo más de la cantidad calculada de sulfato dimetílico.

5.

Por la estampación de retor con una pasta de estampación, que se obtiene agitando una solución de 20 g de este colorante y 100 g. de úrea en 250 g. de agua y 50 g. de sosa cáustica (38^oBé) en 580 g. de espesamiento de alginato, secado de la estampación a 80°C y fijación a 140°C en el plazo de 10 minutos en el cilindro de calandra se obtiene, después de saponizar hirviendo, una impresión muy sólida al mojado, azul turquesa de buena solidez a la luz.

10.

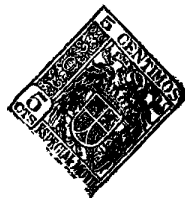
15.

b) Si en el procedimiento a) de este ejemplo se emplea un producto de condensación de 1 mol. de cloruro tetrafenilo-Cu-ftalocianina-tetrasulfónico y 4 mol. de N,N-dioxi-etilopropileno-diamina-(1,3), entonces se obtiene un colorante verde tirando a azul.

20.

Una solución de 20 g. de este colorante en 330 ml. de agua y 50 g de sosa cáustica (38^o Bé) se introduce agitando, después de la adición de 100 g. de úrea, en 500 g. de espesamiento de alginato, que contiene 30 g. de substancia seca por 1 kg. El retor de algodón estampado con esta pasta de estampación se seca a 80^o C y la estampación se revela mediante ulterior vaporización a 105^o C en 10 minutos. Después de enjuagar y saponizar hirviendo se obtiene una estampación verde, tirando a azul, muy sólida a la luz y al disolvente.

25.



- Si en este ejemplo (a y b) en lugar de sulfato dimetílico se emplea sulfato dietílico, cloruro metílico, cloruro etílico, hidrina cloroetilénica, hidrina epiclórica, sulton butánico o cloruro bencílico, entonces se obtienen igualmente, en caso dado empleando temperaturas más elevadas, los correspondientes productos de cuaternación que, después de esterización a continuación con monohidrato del ácido sulfúrico o ácido clorosulfónico/piridina según uno de los procedimientos descritos, de soluciones alcalinas o pastas de estampación dan, sobre fibras vegetales, valiosos teñidos o estampaciones verdes hasta verdes tirando a azul.
- 5.
- 10.

EJEMPLO 12 -

- 20 g de amida β -cloroetílica del ácido CuPc-3-tetrasulfónico se calientan en amina N-metilo-N,N-dioxietílica en exceso a 130°C. Se obtiene un compuesto de buena solubilidad en agua que se aísla precipitando como sal y se puede esterizar con monohidrato del ácido sulfúrico. La fijación sobre algodón o celulosa se efectúa en la forma usual.
- 15.
- 20.
- 25.

NOTA

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las mejoras anteriormente indica-

25 59 20



das 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 Alemania con fecha 28 de marzo

5. de 1.959, nº F 28069 IVb/22a, 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 1er Certificado de Adición en España: "Mejoras introducidas en el objeto de la patente

10. principal nº 246.470, concedida en 10 de febrero de 1.959, por "Procedimiento para la obtención de colorantes"; caracterizándose por lo siguiente:

1ª.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 246.470, concedida en 10 de febrero de 1.959, por: "Procedimiento para la obtención de colorantes, caracterizados porque en los colorantes, según procedimientos conocidos, se introduce por lo menos una vez la agrupación:



donde R significa un resto alquilénico, arilénico o cicloalquilénico y R₂ un resto alquilénico con hasta 3 átomos de carbono entre los restos R₁ e Y, R₁ es un grupo ---S--- ó $\text{---N}^{\oplus}\text{---}$ donde R₃ y R₄ representan sustituyentes

25. alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos o aralifáticos, que pueden ser componentes de un anillo heterocíclico y donde Y está por un sustituyente dissociable como ión negativo.



2ª.- Mejoras, según la reivindicación 1ª, caracterizadas, porque en los productos previos del colorante se introduce por lo menos una vez la agrupación



donde R significa un resto alquilénico, cicloalquilénico o arilénico y R₂ un resto alquilénico con hasta 3 átomos de carbono entre los restos R₁ e Y, R₁ representa un grupo $\begin{matrix} \text{--S--} \\ | \\ \text{R}_3 \end{matrix}$ ó $\begin{matrix} \text{R}_4 \\ | \\ \text{--N--} \\ | \\ \text{R}_3 \end{matrix}$ donde R₃ y R₄ significan sustituyentes

10. alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos o aralifáticos que pueden ser componente de un anillo heterocíclico, y donde Y está por un sustituyente disociable como ión negativo,

15. y los productos previos a continuación se transforman en colorantes.

3ª.- Mejoras, según las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizadas porque en los colorantes o productos previos de los colorantes, primeramente se introduce una agrupación de la fórmula:



donde R significa un resto alquilénico, cicloalquilénico o arilénico y R₂ un resto alquilénico con hasta 3 átomos de carbono entre los restos R₁ y OH, R₁ representa un

25. grupo $\begin{matrix} \text{--S--} \\ | \\ \text{R}_3 \end{matrix}$ ó $\begin{matrix} \text{R}_4 \\ | \\ \text{--N--} \\ | \\ \text{R}_3 \end{matrix}$ donde R₃ y R₄ significan sustituyentes

alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos o aralifáticos que



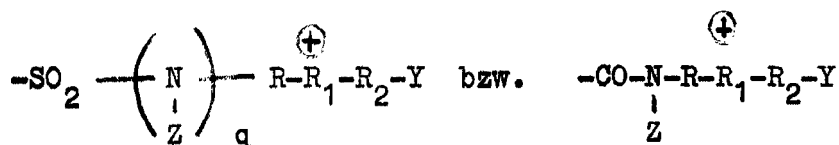
pueden ser componente de un anillo heterocíclico.

En caso dado, los productos previos de colorante se transforman en colorantes y finalmente los grupos hidroxílicos alifáticamente ligados se transforman en agrupaciones de éster, preferentemente en grupos de semiéster del ácido sulfúrico.

5.

4^a.- Mejoras, según las reivindicaciones 1^a y 2^a, caracterizadas porque en los colorantes que contienen grupos de ácido sulfónico o ácido carbónico, o productos previos de colorante los grupos ácido sulfónico o ácido carbónico se transforman en agrupaciones de las fórmulas:

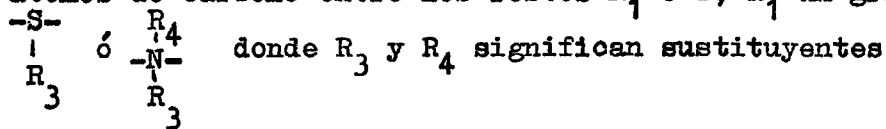
10.



donde Z representa hidrógeno, un resto alquílico, aralquílico, cicloalquílico o arílico, que también puede ser componente de un anillo heterocíclico, q significa la cifra 0 ó 1, R es un grupo arilénico, alquilénico o cicloalquilénico y R₂ un resto alquilénico con hasta 3 átomos de carbono entre los restos R₁ e Y, R₁ un grupo

15.

20.



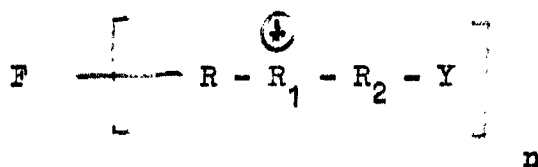
alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos o aralifáticos que pueden ser componente de un anillo heterocíclico, y donde Y está por un sustituyente dissociable como ión negativo y,

25.

en caso dado, los productos previos de colorante se transforman en colorante.

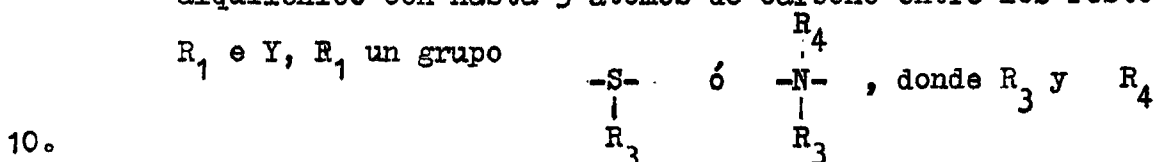


5^a.- Mejoras, según reivindicaciones anteriores, caracterizadas porque en los colorantes se introduce una agrupación de la fórmula:



5.

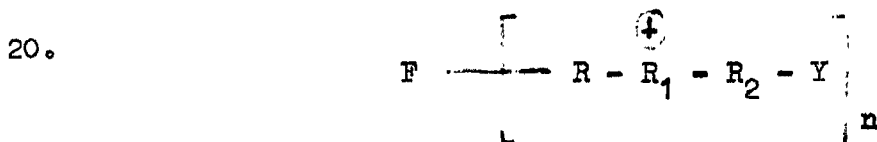
donde F significa el resto de un colorante, R un resto arilénico, alquilénico o cicloalquilénico y R₂ un resto alquilénico con hasta 3 átomos de carbono entre los restos R₁ e Y, R₁ un grupo



significan sustituyentes alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos o aralifáticos que pueden ser componente de un anillo heterocíclico, y donde Y está por un sustituyente disociable como ión negativo y n significa un número entero.

15.

6^a.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal n^o 246.470, concedida en 10 de febrero de 1.959, por: "Procedimiento para la obtención de colorantes", caracterizadas porque sobre el material a teñir se aplican colorantes de la fórmula:



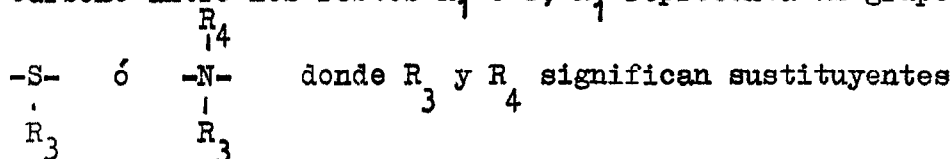
donde F significa el resto de un colorante y n un número entero, y R un resto alquilénico, cicloalquilénico o arilénico y R₂ un resto alquilénico con hasta 3 átomos de

25.

25 59 20



carbono entre los restos R₁ e Y, R₁ representa un grupo



alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos, o aralifáticos,

5. que pueden ser componente de un anillo heterocíclico y donde Y está por un sustituyente dissociable como ión negativo, y medios ligadores de ácido, y el material así tratado, preferentemente en medio alcalino, se somete a los efectos de temperatura más elevada.

10. 7^a.- Mejoras, según la reivindicación 6^a, caracterizadas porque, primeramente, el material a teñir se trata previamente con medios ligadores de ácido, a continuación se aplica el colorante y finalmente se trata a temperatura más elevada.

15. 8^a.- Mejoras, según la reivindicación 6^a, caracterizadas porque el colorante y el medio ligador de ácido se aplican simultáneamente.

20. 9^a.- Mejoras, según la reivindicación 6^a, caracterizadas porque, primeramente, se aplica el colorante y a continuación se trata en presencia de un medio ligador de ácido a temperatura más elevada.

10^a.- Mejoras, según las reivindicaciones 6^a y 9^a, caracterizadas porque al proceso de fijación se pospone un lavado en flota neutra o alcalina.

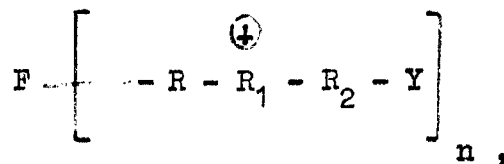
25. 11^a.- Mejoras, según las reivindicaciones 6^a - 9^a, caracterizadas porque al teñir o estampar se emplea simultáneamente úrea.

11^a.- Mejoras, según las reivindicaciones 6^a - 9^a,

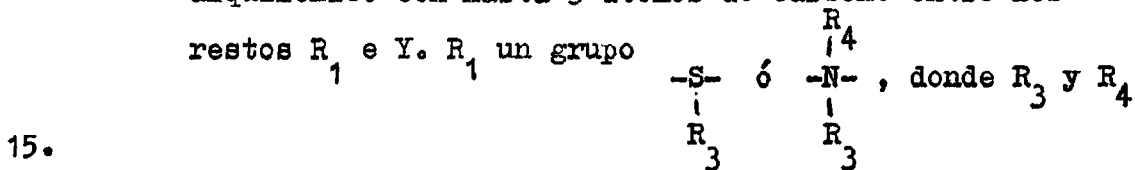


caracterizadas porque al teñir o estampar se emple simultáneamente úrea.

5. 12ª.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 246.470, concedida en 10 de febrero de 1.959, por: procedimiento para la obtención de colorantes, caracterizadas por un contenido en colorantes de la fórmula:



donde F significa el resto de un colorante, R un resto arilénico, alquilénico o cicloalquilénico y R₂ un resto alquilénico con hasta 3 átomos de carbono entre los restos R₁ e Y. R₁ un grupo



significan sustituyentes alifáticos, aromáticos, o aralifáticos que pueden ser componente de un anillo heterocíclico, y donde Y está por un sustituyente disociable como ión negativo y n significa un número entero.

20. 13ª.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 246.470, concedida en 10 de febrero de 1.959, por: "Procedimiento para la obtención de colorantes"; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria.

25. Esta memoria consta de veintiocho hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

FARBENFABRIKEN BAYER, A.G.