



10010

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACIÓN DE DERIVADOS DE COLO  
RANTES POLIHIDROXILADOS ESTABLES", a favor de la firma sui-  
za CIBA Sociéte Anonyme, domiciliada en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a nuevos derivados  
de colorantes, valiosos, estables, las más de las veces solu-  
bles en álcalis acuosos y/o en agua, que contienen un colo-  
rante orgánico químicamente enlazado con los grupos oxi de  
5. una cadena polihidroxilada de alto peso molecular, o bien  
un producto intermedio de azocolorante, apropiado para la  
formación de colorante. Ante todo, se refiere a tales deri-  
vados de polisacáridos, como éteres celulósicos que presen-  
tan un elevado contenido en colorante, es decir de encima  
10. de 5% y, preferentemente de entre 1 y 300% de colorante quí-



733010

micamente combinado, referido a la porción de compuesto polihidroxiado.

- Los derivados según la invención pueden ser preparados transponiendo materiales polihidroxiados hidrosolubles,
5. o solubles en álcalis acuosos, con colorantes orgánicos, o bien con productos intermedios de azocolorante apropiados para la formación de colorantes que pueden reaccionar con los grupos oxi de los materiales polihidroxiados empleados bajo formación de un enlace covalente, en medio acuoso y en
10. presencia de fijadores de ácidos y transformando, eventualmente después de la eliminación eventual de porciones de formadores de colorante no enlazadas, estos últimos, ante todo mediante copulación, o bien diazotación y copulación, en colorante.
15. Como materiales polihidroxiados que en ello pueden ser utilizados como materias de partida, han de entenderse polímeros naturales, artificiales o totalmente sintéticos, ante todo, compuestos polímeros exentos de nitrógeno, como los éteres celulósicos que son solubles en agua y/o álcali,
20. es decir tales éteres que son solubles por ejemplo en lejía de sosa al 1-8%, como metil- o etiléter celulósico, éter oxitílico, carboxialkilcelulosa, particularmente la carboximetilcelulosa, los monoésteres sulfúricos de la oxietilcelulosa, el producto de transposición a base de celulosa y ácido clorometilfosfínico, alcohol polivinílico, los polisacáridos solubles, como el almidón soluble, dextrina, almidón-glicolato sódico, pectinas, alginatos, particularmente alginato sódico, goma arábiga, guarana, y similares materias mucilaginosas vegetales que contienen una cadena polihidroxiada, o que consisten de tales cadenas.
- 30.

Como colorantes orgánicos, o bien formadores de co-



256010

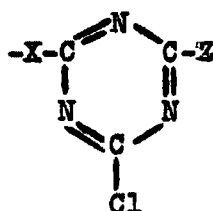
- lorantes, que pueden reaccionar con los grupos oxo de los mencionados materiales polihidroxilados bajo formación de un enlace químico covalente, son utilizados en el presente procedimiento ventajosamente los que son solubles en agua,
5. como por ejemplo colorantes orgánicos o componentes diazoicos, o bien de copulación, que presentan, además de la agrupación apta para reaccionar, grupos carboxilo o, particularmente, grupos de ácido sulfónico. Como agrupación apta para reaccionar han de mencionarse al efecto, los grupos epoxi,
10. grupos etilenimino, grupos de isocianato, grupos de aril éster carbámico, la agrupación de amida de ácido propiólico, grupos acrilamino, grupos vinilsulfonilo y, particularmente, los sustituyentes lábiles que son fácilmente dissociables con arrastre del par de electrones de formación, como por ejemplo
15. grupos de éster sulfúrico en enlace alifático y, ante todo, grupos sulfonilo en enlace alifático y átomos de halógeno, particularmente un átomo de cloro en enlace alifático. Estos sustituyentes lábiles, convenientemente, se encuentran en posición gamma o beta de un radical alifático
20. que está enlazado directamente, o por un grupo amino, sulfonilo, o de amida de ácido sulfónico, con la molécula de colorante; con los colorantes que entran en consideración que contienen como sustituyentes lábiles átomos de halógeno, estos átomos de halógeno sustituíbles pueden encontrarse, asimismo, en un radical acilo alifático, vg. en un radical
25. acetilo, o en posición beta, o bien en posición alfa y beta, de un radical propionilo o, preferiblemente, en un radical heterocíclico, por ejemplo en un anillo de pirimidina, pero ante todo, en un anillo de triazina. Los colorantes y formadores de colorantes contienen convenientemente la agrupación
- 30.



256010

ción de fórmula

(1)



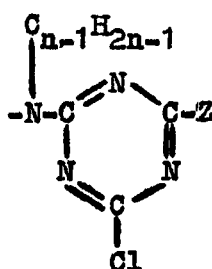
en la que significan

X un puente de nitrógeno, y

Z un grupo amino, preferentemente substituído, un grupo  
 5. oxi o mercapto substituído, o un átomo de cloro, o un  
 grupo alkilo, arilo o aralkilo.

De interés particular es el empleo de colorantes que  
 contienen la agrupación de fórmula

(2)



10.

en la que n significa un número entero por valor de a lo  
 sumo 4, y Z tienen la significación indicada.

Para el presente procedimiento entran en cuenta los  
 colorantes orgánicos más diversos, por ejemplo colorantes de  
 oxiazina, colorantes de trifenilmetano, colorantes de xante



no, nitrocolorantes, colorantes de acridona, colorantes de perinona, pero particularmente colorantes azoicos, de antraquinona y de ftalocianina.

5. De la serie de los azocolorantes se indica a título de ejemplo los colorantes dis- o trisazoicos, pero particularmente colorantes monoazoicos. Tales colorantes son conocidos por su mayor parte.

10. De la serie de los colorantes de antraquinona se indican particularmente los colorantes que se derivan del ácido 1,4-diaminoantraquinon-2-sulfónico. La preparación de tales y de otros colorantes de antraquinona está descrita en la memoria de patente española nº 237.533. Como colorantes de ftalocianina apropiados se indica particularmente aquellos que se derivan de sulfonamidas de ftalocianina que
15. presentan por lo menos dos grupos de ácido sulfónico libres en la molécula y que contienen en por lo menos un radical de sulfonamida un grupo que presenta por lo menos un átomo de halógeno lábil. La preparación de colorantes de esta naturaleza está descrita en la memoria de patente española nº
20. 237.160.

Formadores de colorante que contienen los grupos o bien agrupaciones aptos para reaccionar indicados, también son conocidos por su mayor parte.

25. La transposición según el invento de los colorantes aptos para reaccionar (los llamados colorantes reactivos), o bien de los formadores de colorantes, con los materiales polihidroxiados mencionados tiene lugar en solución acuosa, convenientemente en presencia de fijadores de ácidos inorgánicos, como bicarbonatos alcalinos, carbonatos alcalinos,
30. fosfatos alcalinos o, ante todo, hidróxidos alcalinos, o



- bien sus mezclas. En muchos casos se muestra como conveniente dejar hincharse los materiales polihidroxilados, primero, en la solución o suspensión de los colorantes reactivos, o formadores de colorante, durante algún tiempo, y adicionar entonces bajo agitación lejía al medio reaccional. La reacción es llevada a cabo, preferentemente, en frío, a temperatura ambiente, o a temperatura moderadamente aumentada, es decir por ejemplo a 20-40°. De este modo se logra preparar derivados con contenido más alto en colorante, es decir, derivados que contienen más que 5 y hasta 100% (calculado sobre el peso en seco de los materiales polihidroxilados empleados, o más aún. Según los compuestos reactivos seleccionados puede requerir la reacción más o menos tiempo; pero por regla general se puede lograr ya al cabo de una hora con colorantes que reaccionan bien, después de unas cuantas horas con los colorantes más inertes, un elevado grado de transposición.

- Los productos formados pueden ser segregados después de terminada la reacción, por ejemplo mediante adición de alcohol o por neutralización, y aislados mediante filtración de la mezcla reaccional. En el caso de que se haya empleado formadores de colorante, son transformados en colorantes preferentemente después de lavado a fondo, para eliminar las porciones no fijadas químicamente, con arreglo a métodos de por sí conocidos mediante condensación o copulación o bien diazotación y copulación. Esta preparación de derivados de colores por constitución de los colorantes, después de fijación de un componente en los materiales polihidroxilados, ofrece, en comparación con el método, según el cual son llevados a reacción colorantes acabados, la ventaja de que, por



una parte, es más fácil eliminar las porciones no fijadas de las materias de partida, obteniéndose por lo tanto productos más homogéneos, y por la otra, que se llega así a derivados de colores que presentan un contenido en colorante más elevado que los derivados obtenidos mediante transposición directa con el colorante respectivo.

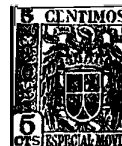
5. Los derivados de colores obtenidos según el procedimiento son colorantes polihidroxilados, prácticamente de alto peso molecular, que contienen restos de colorante químicamente combinados en grupos oxí de una cadena polímera, representando, por consiguiente, colorantes polihidroxilados.

10. No obstante, también los colorantes polihidroxilados según la invención que no son solubles en agua, mediante correspondiente trituración, o bien desmenuzamiento por molinos de bolas o de oscilamiento o en los llamados ("Attritor mills") "molinos de desgaste por fricción" o por molinos aún más eficaces, en presencia de un medio, como agua o alcohol, en el cual los colorantes polihidroxilados a lo sumo se hinchan, pero no son solubles, pueden ser llevados a una finísima forma, las más de las veces amorfa, que hace posible su empleo por ejemplo para la tintura de hilaturas de masas de viscosa.

15. En la tintura de hilatura de vg. viscosa o seda artificial de cobre, los colorantes según la invención, aunque se trate de derivados hidrosolubles, producen tinturas sólidas al lavado que en contraposición a las tinturas de pigmento usuales han conservado transparencia y brillantez. (evitación del llamado efecto de "brillo pringoso").

20. Los colorantes obtenidos según la invención, además pueden ser utilizados como pigmentos, o para teñir resinas

30.



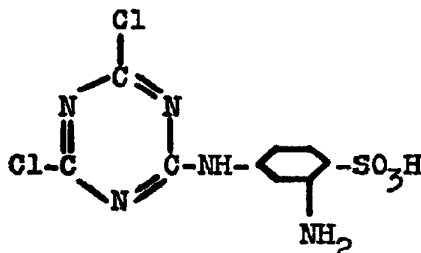
753010

- artificiales y fibras de vidrio en las que las más de las ve  
ces presentan una eminente adherencia. Con creciente conte  
nido en colorante, varían las propiedades y se obtiene pro  
ductos que las más de las veces son solubles en agua y/o ál  
calis acuosos, bajo formación de soluciones viscosas de ca  
rácter coloidal. Pueden utilizarse para la elaboración de  
productos moldeados de colores, particularmente fibras, ho  
jas o esponjas, o para el teñido de diversos materiales que  
entonces se distinguen, frente a los materiales teñidos con  
colorantes usuales que dan tinturas transparentes, por soli  
deces más buenas, particularmente por mejores solideces a  
la humedad, con plena conservación de la transparencia y  
brillantez.

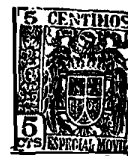
- En los ejemplos siguientes, en tanto que no se indi  
que otra cosa, las partes significan partes en peso, los por  
centajes tantos por ciento en peso, y las temperaturas es  
tán indicadas en grados Celsius.

E J E M P L O 1

- 10 partes de metilcelulosa soluble en álcali, son  
hinchadas durante 30 minutos en una suspensión de 1 parte  
del compuesto de fórmula



en 220 partes de agua; entonces son adicionadas paulatinamen



258010

te 160 partes de lejía de sosa al 15%. Al cabo de una hora de agitación a temperatura ambiente la solución reaccional es neutralizada con ácido clorhídrico 2-n, la masa precipitada es separada por filtración y lavada a fondo.

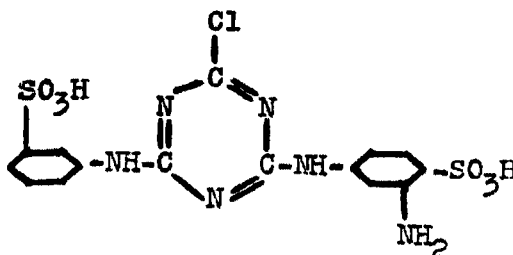
5. La masa obtenida es incorporada en 200 partes de agua que contienen 5 partes de ácido clorhídrico concentrado y diazotada con solución de nitrito sódico 0,2-n a 0-10° hasta que se manifiesta la reacción a yoduro potásico-almidón; entonces es separado por filtración y lavado en frío.

10. El producto así diazotado entonces es introducido en una solución a base de 4 partes de ácido 1-(2'-clorofenil)-3-metil-5-pirazolon-5'-sulfónico y 5 partes de acetato sódico en 300 partes de agua; al cabo de una hora queda terminada la copulación. La mezcla de copulación es filtrada y el producto aislado es lavado a fondo en frío y en caliente.

El producto así obtenido de coloración amarilla oscura es soluble en lejía de sosa al 6-8%.

#### EJEMPLO 2

20. 10 partes de oxietilcelulosa soluble en álcali son hinchadas durante 30 minutos en una suspensión de 4,12 partes del compuesto de fórmula



en 180 partes de agua; entonces son añadidas lentamente 220

# 256010

partes de lejía de sosa al 15%. Después de 20 horas de agitación a temperatura ambiente es neutralizada la mezcla reaccional con ácido clorhídrico, siendo aislada la masa precipitada mediante filtración, y lavada a fondo.

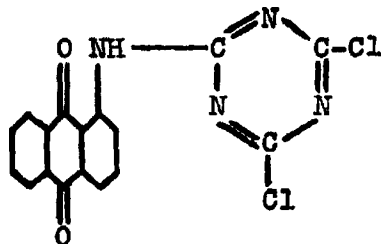
5. La masa obtenida es incorporada en 200 partes de agua que contienen 5 partes de ácido clorhídrico concentrado, y titulada con solución de nitrito sódico 0,2-n a 0-10° hasta que se presente reacción de yoduro potásico-almidón; entonces es separada por filtración y lavada en frío.

10. El producto diazotado es incorporada a una solución a base de 4 partes de ácido 1-(2'-clorofenil)-3-metil-5-pirazolon-5'-sulfónico y 5 partes de acetato sódico en 300 partes de agua; y al cabo de una hora es separado por filtración y lavado a fondo en frío y caliente, y secado.

15. El producto obtenido contiene 22 partes de colorante amarillo por 100 partes de material celulósico, siendo soluble en lejía de sosa al 6-8%.

## E J E M P L O 3

10 partes de una oxietilcelulosa soluble en álcali son hinchadas durante 30 minutos en una suspensión de 1 parte del colorante siguiente de fórmula

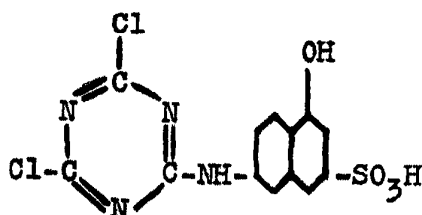




- en 110 partes de agua; entonces son agregadas despacio 80 partes de lejía de sosa al 15% y 1 parte de hidrosulfito só dico. Al cabo de una hora de agitación es incorporada la solución reaccional en 2000 partes de agua; la masa precipi
5. tada es aislada mediante filtración y lavada durante tanto tiempo con solución de hidrosulfite (1 g/l de hidrosulfite) alcalina a la sosa (2 g/l de sosa), hasta que la solución que va saliendo esté incolora. A continuación es lavado con mucha agua.
10. Se obtiene un producto teñido de amarillo oscuro que es soluble en lejía de sosa al 6-8%.

E J E M P L O 4

- 5 partes de una oxietilcelulosa soluble en álcali son hinchadas durante 30 minutos en una suspensión de 1 parte del
15. compuesto de fórmula



- en 110 partes de agua; entonces se añade paulatinamente 80 partes de lejía de sosa al 15%. Después de una hora de agi
20. tación a temperatura ambiente la solución reaccional es neu tralizada con ácido clorhídrico 2-n, filtrada y la masa así obtenida es lavada a fondo.

La masa obtenida es tratada durante una hora en 200 partes de una solución fría al 3% de un diazocompuesto esta

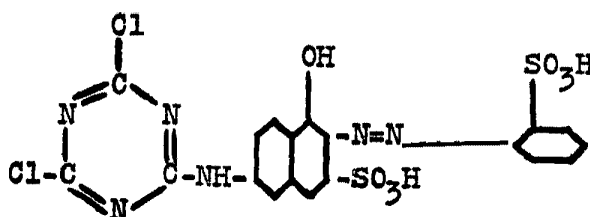


bilizado con cloruro de cinc de m-cloro-anilina, separada por filtración, lavada en frío y en caliente, y secada.

Resulta una masa teñida de rojo oscuro que es soluble en lejía de sosa al 6-8%.

5. E J E M P L O 5

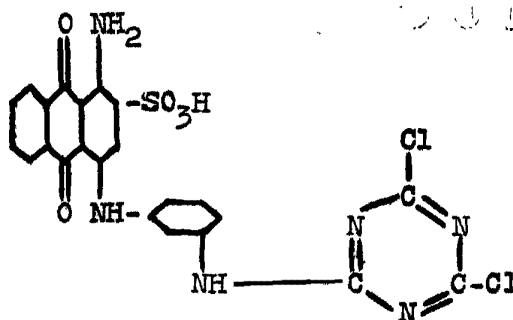
10 partes de una oxietilcelulosa soluble en álcali son hinchadas durante 30 minutos en una solución de 1 parte del colorante de fórmula



10. en 110 partes de agua; entonces son agregadas lentamente 80 partes de lejía de sosa al 15%. Después de una hora de agitación a temperatura ambiente la solución reaccional es neutralizada con ácido clorhídrico, la masa precipitada es separada por filtración y lavada a fondo en frío y en caliente, y secada.

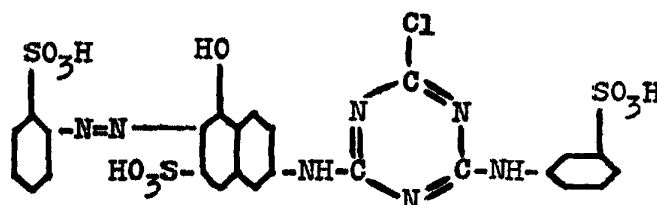
15. Resulta una masa de un color anaranjado oscuro que es soluble en solución de hidróxido sódico al 6-8%.

Una preparación teñida de color azul oscuro es obtenida, si la transposición es efectuada con el colorante de fórmula

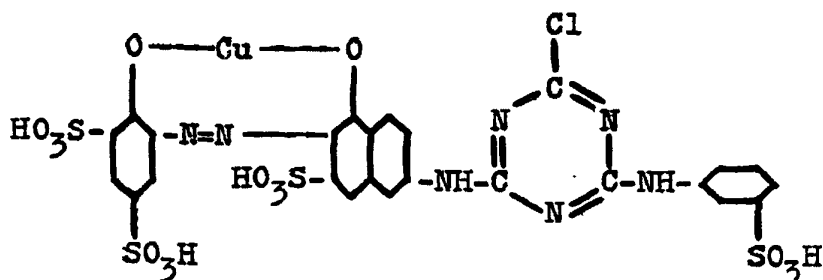


E J E M P L O 6

10 partes de una oxietilcelulosa soluble en álcali son hinchadas durante 30 minutos en una solución de 1 parte del colorante de fórmula

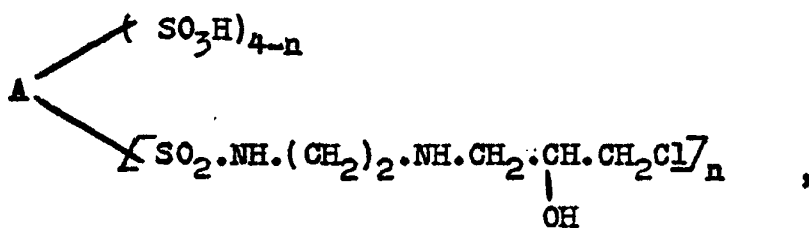


5. en 110 partes de agua; entonces son agregadas lentamente 80 partes de lejía de sosa al 15%. Después de 12 horas de agitación a temperatura ambiente es neutralizada la solución reaccional con ácido clorhídrico, siendo aislada la masa precipitada y lavada a fondo en frío y caliente, y secada.
10. Se obtiene una masa de color anaranjado oscuro.  
Se obtiene una preparación de color rubí oscuro, si la transposición es llevada a cabo con el colorante de fórmula



Una preparación azul es obtenida con empleo del monoéster sulfúrico de la beta-oxietilmonoamida del ácido ftalocianina-de-cobre-3,4',4'',4'''-tetrasulfónico.

5. Una preparación azul es obtenida, si se lleva a cabo la transposición con el colorante obtenible a base del ácido ftalocianina-de-cobre-3,4',4'',4'''-tetrasulfónico de fórmula



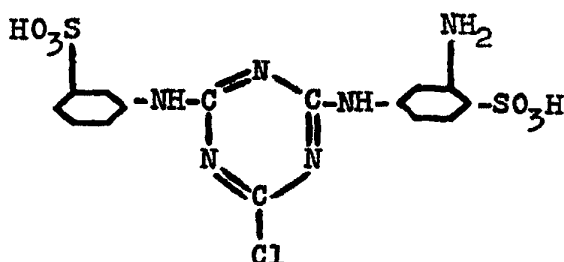
en la que A significa el radical de la ftalocianina de cobre y n 1 o 2.

10. Los productos antes citados son solubles en lejía de sosa al 6-8%.

Preparaciones similares son obtenidas con las correspondientes mono- y diamidas del ácido ftalocianina-de-cobre-3,3',3'',3'''-tetrasulfónico.

15. EJEMPLO 7

4,72 partes del compuesto de fórmula



- son trituradas con 60 partes de agua y mezcladas con 10 partes de metilcelulosa soluble en álcali. Después de hinchadas durante una hora son bien mezcladas 50 partes de cloruro sódico y 15 partes en volumen de lejía de sosa al 15% en volumen con la mezcla reaccional. Después de haber estado en reposo durante 20 horas el producto reaccional es desmenuzado, incorporado en 1000 partes de agua, neutralizado con ácido clorhídrico 2-n y mezclado con 200 partes de solución de cloruro sódico saturada. El material celulósico precipitado es separado por filtración y lavado a fondo con solución de cloruro sódico al 5-10%:
- 5.
- 10.

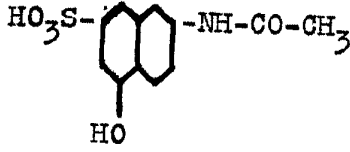
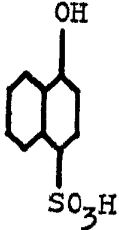
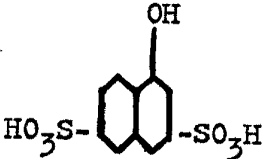
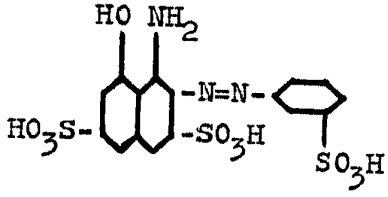
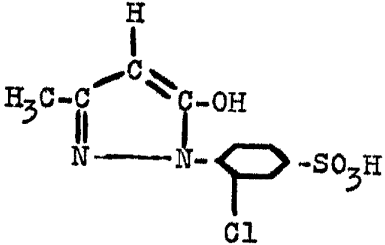
- La torta de filtración obtenida es incorporada finamente dispersada, en 200 partes de solución de cloruro sódico al 10% que contienen 3 partes de ácido clorhídrico concentrado, y tratada a 0-10° con solución de nitrito sódico 2-n hasta la manifestación de la reacción de yoduro potásico-almidón; entonces es ajustado al pH 7-8 con bicarbonato sódico y añadida una solución de 3 partes de ácido 1-benzoil amino-8-oxinaftalin-3,6-disulfónico y 10 partes de bicarbonato sódico en 200 partes de agua. Al cabo de 5 horas es separado por filtración, lavado incoloro con solución de cloruro sódico al 5-10%, y secado. Resulta un colorante rojo.
- 15.
- 20.

Si se emplea en lugar de ácido 1-benzoil amino-8-oxinaftalin-3,6-disulfónico otros componentes de copulación, en



193010

tonces son obtenidos otros colorantes, como por ejemplo :

	Componente de copulación	Color
1		anaranjado
2		anaranjado rojizo
3		anaranjado rojizo
4		azul oscuro
5		amarillo +



256010

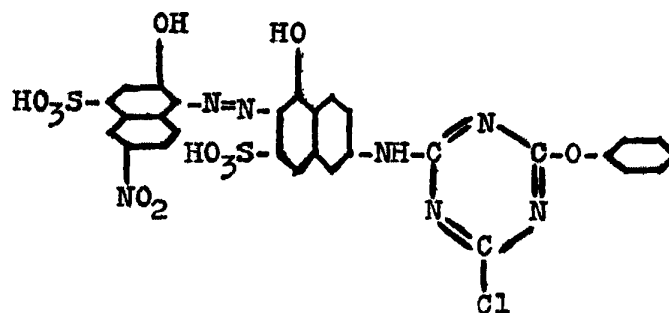
	Componente de copulación	Color
6		amarillo
7	<p>2/3</p> <p>y</p> <p>1/3</p>	verde

El producto marcado + es soluble en lejía de sosa al 6-8%. Los demás colorantes relacionados arriba pueden ser transformados mediante trituration en húmedo en alcohol en una forma las más de las veces amorfa que es soluble en agua y en álcalis acuosos.

5.

E J E M P L O 8

5 partes del compuesto de complejo de cromo 1:2 que contienen en enlace complejo un átomo de cromo con dos moléculas del colorante de fórmula





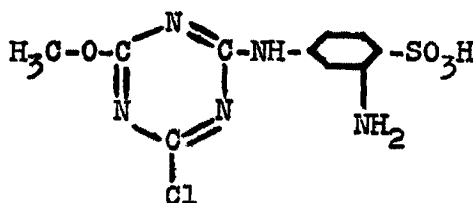
256010

- son suspendidas en 60 partes de agua; entonces son incorporadas 10 partes de metilcelulosa soluble en álcali. Después de un hinchado de una hora son bien mezcladas con la masa hinchada 20 partes de cloruro sódico y 15 partes en volumen de lejía de sosa al 15% en volumen. Al cabo de 20 horas de tiempo reaccional la masa sólida es desmenuzada, suspendida en el aparato mezclador en 50 partes de agua, neutralizada con ácido clorhídrico 2-n y mezcladas con 150 partes de solución de cloruro sódico saturada. La masa precipitada es separada por filtración y lavada a fondo con solución de cloruro sódico al 5-10%.

Resulta una masa negra grisácea. (Por lejía de sosa al 15% en volumen es entendida una lejía que presenta por litro de lejía 150g de NaOH).

15. EJEMPLO 9

3,3 partes del compuesto de fórmula



- son suspendidas en 50 partes de agua; entonces son incorporadas 10 partes de metilcelulosa soluble en álcali. Después de una hora de hinchado son mezcladas bien con la masa hinchada 20 partes de cloruro sódico y 15 partes en volumen de lejía de sosa al 15% en volumen. Después de 20 horas de tiempo reaccional la masa sólida es desmenuzada, suspendida

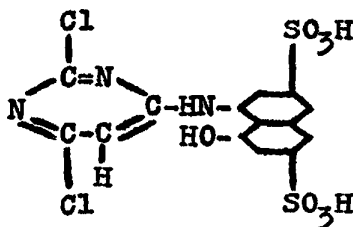


en el aparato mezclador en 50 partes de agua, siendo neutra lizadas con ácido clorhídrico 2-n y mezclada con 150 partes de solución de cloruro sódico saturada. La masa precipitada es separada por filtración y lavada a fondo con solución de cloruro sódico al 5-10%.

5. La torta de filtración es incorporada finamente dispersada en 200 partes de solución de cloruro sódico al 10% que contienen 3 partes de ácido clorhídrico concentrado, y tratada a 0-10° con solución de nitrito sódico 2-n hasta que se presenta la reacción de yoduro potásico-almidón; entonces es ajustado con bicarbonato sódico al pH 7-8 y agregada una solución de 1,3 partes de ácido 1-benzoilamino-8-oxinaftalin-3,6-disulfónico y 5 partes de bicarbonato sódico en 200 partes de agua. Al cabo de 5 horas se separa por filtración se lava incoloro con solución de cloruro sódico al 5-10% y se seca. Resulta una masa de coloración roja.

E J E M P L O 10

4,67 partes del compuesto de fórmula supuesta



20. (obtenido por condensación de 2,4,6-tricloropirimidina con ácido 1-amino-8-oxinaftalin-3,6-disulfónico) son disueltas en 60 partes de agua; entonces son incorporadas 10 partes de metilcelulosa soluble en álcali. Después de una hora de hin

250010



chado son bien mezcladas con la masa hinchada 20 partes de cloruro sódico y 15 partes en volumen de lejía de sosa al 15% en volumen. Después de 20 horas de tiempo reaccional la masa sólida es desmenuzada, suspendida en el aparato mezclador en 500 partes de agua, neutralizada con ácido clorhídrico 2-n y mezclada con 150 partes de solución de cloruro sódico saturado. La masa reaccional precipitada es separada por filtración y lavada a fondo con solución de cloruro sódico al 5-10%.

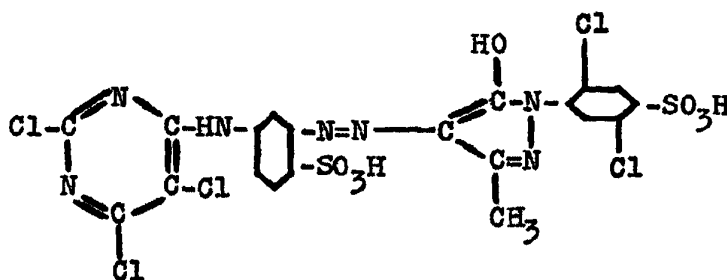
La masa obtenida es tratada durante 4 horas en una solución fría de 10 partes de diazocompuesto de m-cloroanilina, estabilizado con cloruro de cinc en 400 partes de agua; entonces son adicionadas 100 partes de solución de cloruro sódico saturada; el producto precipitado es separado por filtración y lavado a fondo con solución de cloruro sódico al 5-10%.

Resulta una masa teñida de rojo oscuro.

Una masa de color rojo oscuro es obtenida igualmente, si se utiliza en lugar del compuesto de fórmula indicada el correspondiente compuesto de tricloropirimidina.

E J E M P L O 11

5 partes del colorante de fórmula supuesta



(obtenido por condensación de 2,4,5,6-tetracloropirimidina



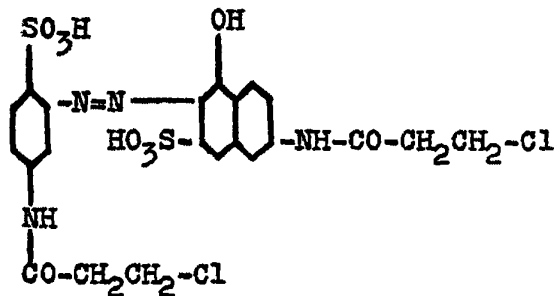
con el colorante de aminoazopirazolona)  
son suspendidas en 60 partes de agua; entonces son incorpo-  
radas 10 partes de metilcelulosa soluble en álcali. Después  
de una hora de hinchado son mezcladas bien con la masa hin-

- 5. chada 20 partes de cloruro sódico y 15 partes en volumen de lejía de sosa al 15% en volumen. Después de 20 horas de tiempo reaccional la masa sólida es desmenuzada, suspendida en el aparato mezclador en 500 partes de agua, neutralizada con ácido clorhídrico 2-n y mezclada con 150 partes de solución de cloruro sódico saturada. La masa reaccional precipitada es separada por filtración y lavada a fondo con solución de cloruro sódico al 5-10%.

Resulta una masa teñida de amarillo.

E J E M P L O 12

- 15. 5 partes del colorante de fórmula



son suspendidas en 60 partes de agua; entonces son incorpo-  
radas 20 partes de metilcelulosa soluble en álcali. Después  
de una hora de hinchado son bien mezcladas con la masa hin-

- 20. chada 20 partes de cloruro sódico y 15 partes en volumen de lejía de sosa al 15% en volumen. Al cabo de 20 horas de tiempo reaccional la masa sólida es desmenuzada, suspendida



2 3010

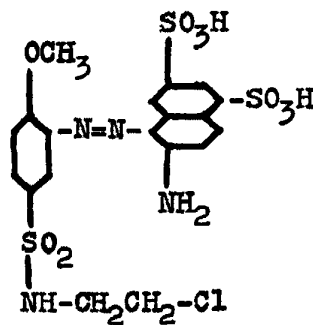
en el aparato mezclador en 500 partes de agua, neutralizada con ácido clorhídrico 2-n y mezclada con 150 partes de solución de cloruro sódico saturada. La masa precipitada es separada por filtración y lavada a fondo con solución de cloruro sódico a 5-10%.

5.

Resulta una masa teñida de color anaranjado oscuro.

E J E M P L O 13

5 partes del colorante de fórmula



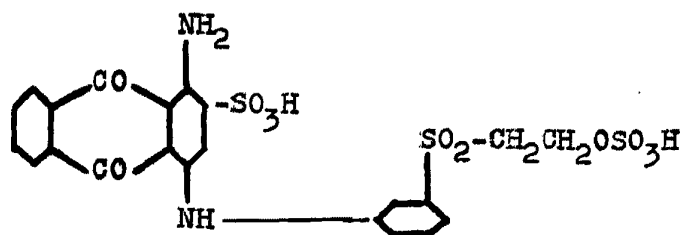
10. son suspendidas en 60 partes de agua; entonces son incorporadas 20 partes de metilcelulosa soluble en álcali. Después de una hora de hinchado son bien mezcladas con la masa hinchada 20 partes de cloruro sódico y 15 partes en volumen de lejía de sosa al 15% en volumen. Después de 20 horas de tiempo de reacción la masa sólida es desmenuzada, suspendida en el aparato mezclador en 500 partes de agua, neutralizada con ácido clorhídrico 2-n y mezclada con 150 partes de solución de cloruro sódico saturado. La masa precipitada es separada por filtración y lavada a fondo con solución de cloruro sódico al 5-10%.
- 15.
20. Resulta una masa teñida de amarillo rojizo.



256010

EJEMPLO 14

5 partes de colorante de fórmula

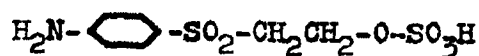


- son suspendidas en 60 partes de agua; entonces son incorporadas 20 partes de metilcelulosa soluble en álcali. Después de una hora de hinchado son bien mezcladas con la masa hinchada 20 partes de cloruro sódico y 15 partes en volumen de lejía de sosa al 15% en volumen. Al cabo de 20 horas de tiempo reaccional la masa sólida es desmenuzada, suspendida en el aparato mezclador en 500 partes de agua, neutralizada con ácido clorhídrico 2-n, y mezclada con 150 partes de solución de cloruro sódico saturada. La masa precipitada es filtrada y lavada a fondo con solución de cloruro sódico al 5-10%.

Resulta una masa teñida de azul oscuro.

15. EJEMPLO 15

2,7 partes del compuesto de fórmula



son suspendidas en 60 partes de agua; entonces son incorpo-

256010

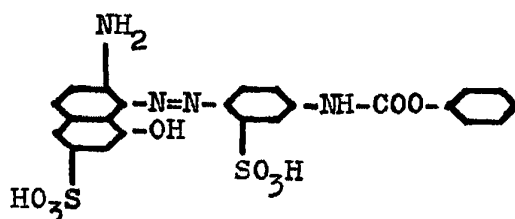


- radas 10 partes de metilcelulosa soluble en álcali. Al cabo de una hora de hinchado son bien mezcladas con la masa hinchada 20 partes de cloruro sódico y 15 partes en volumen de lejía de sosa al 15% en volumen. Después de 20 horas de tiempo reaccional la masa sólida es desmenuzada, suspendida en el aparato mezclador en 500 partes de agua, neutralizada con ácido clorhídrico 2-n, y mezclada con 150 partes de solución de cloruro sódico saturada. La masa precipitada es filtrada y lavada a fondo con solución de cloruro sódico al 5-10%.

- La torta de filtración obtenida es introducida finamente dispersada en 200 partes de solución de cloruro sódico al 10% que contienen 3 partes de ácido clorhídrico concentrado y tratada a 0-10° con solución de nitrito sódico 0,2-n hasta que se manifiesta una reacción permanente de yoduro potásico-almidón; entonces es ajustado al pH 7-8 mediante bicarbonato sódico y adicionada una solución de 1,8 partes de ácido 1-oxinaftalin-4-sulfónico y 7 partes de bicarbonato sódico en 200 partes de agua. Después de 5 horas se separa por filtración, se lava incoloro con solución de cloruro sódico al 5-10% y se seca. Resulta una masa teñida de rojo oscuro.

E J E M P L O 16

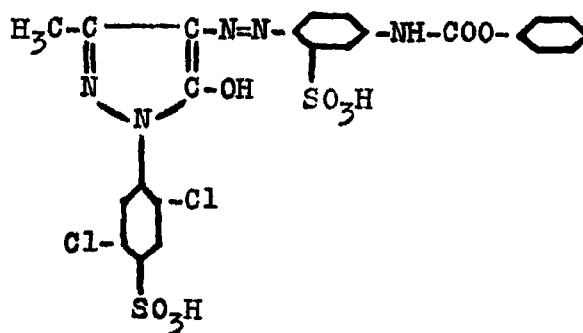
5 partes del colorante de fórmula





- son suspendidas en 60 partes de agua; entonces se incorpora 10 partes de metilcelulosa soluble en álcali. Después del hinchado durante la noche se mezclan 20 partes de cloruro sódico con la mezcla reaccional. Se adiciona paulatinamente en el transcurso de 3 horas 15 partes en volumen de lejía de sosa al 15% en volumen y se mezcla bien con la masa reaccional. Al cabo de ulteriores dos horas la masa es desmenuzada, suspendida en el aparato mezclador en 500 partes de agua, neutralizada con ácido clorhídrico 2-n y mezcladas con 150 partes de solución de cloruro sódico saturada. La masa precipitada es separada por filtración, y lavada a fondo con solución de cloruro sódico al 5-10%. Resulta una masa teñida de rojo oscuro.

Si se transpone 5 partes del colorante de fórmula



con arreglo a la prescripción operatoria anterior, entonces resulta una masa teñida de amarillo oscuro.

E J E M P L O 17

5 partes del colorante de fórmula

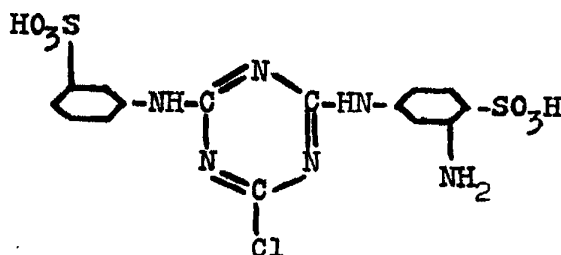




- 10 partes de metilcelulosa soluble en álcali. Después de una hora de hinchado se mezcla bien con la masa hinchada 20 partes de cloruro sódico y 15 partes en volumen de lejía de sosa al 15% en volumen. Al cabo de 20 horas de tiempo reaccional la masa sólida es desmenuzada, suspendida en el aparato mezclador en 500 partes de agua, neutralizada con ácido clorhídrico 2-n, y mezclada con 150 partes de solución de cloruro sódico saturada. La masa precipitada es separada por filtración y lavada a fondo con solución de cloruro sódico al 5-10%. Resulta una masa teñida de amarillo oscuro.

E J E M P L O 19

- 20 partes de una carboximetilcelulosa (Renose SF) hidrosoluble de baja viscosidad son incorporadas en 60 partes de agua y disueltas; entonces se amasa en la masa viscosa así obtenida 4,72 partes del compuesto de fórmula



- y se mezcla bien con la masa 15 partes en volumen de lejía de sosa al 15% en volumen. Después de 22 horas se termina la elaboración del modo siguiente :
- La masa reaccional tenaz es desmenuzada, mezclada con 250 partes de agua y tratada con un agitador rápido hasta que se origina una masa homogénea. Bajo rápida agitación



- es precipitada entonces la masa celulósica con 80 partes de ácido clorhídrico 2-n y separada por filtración. La torta de filtración es lavada a fondo con agua clorhídrica (1 parte en volumen de ácido clorhídrico concentrado por 100 partes en volumen de agua). La torta de filtración seguidamente es desmenuzada, mezclada con 100 partes de agua y 20 partes de ácido clorhídrico 2-n y diazotada a 0-10° con solución de nitrito sódico 0,2-n hasta que se presente la reacción de yoduro potásico-almidón. Entonces la mezcla reaccional es neutralizada por adición de bicarbonato sódico sólido y mezclada con una solución a base de 2,5 partes de ácido 1-benzoilamino-8-oxinaftalin-3,6-disulfónico y 3 partes de bicarbonato sódico en 150 partes de agua. Al cabo de 3 a 4 horas ha quedado terminada la copulación. El compuesto de colorante celulósico formado es precipitado mediante adición de 100 partes de ácido clorhídrico 2-n, separado por filtración y lavado con agua ácida al congo. La torta de filtración es disuelta en 200 ml de alcohol al 80% y la solución es neutralizada por adición de lejía de sosa al 15%, a cuyo efecto se precipita el compuesto de colorante celulósico; es aislado mediante filtración y lavado posteriormente con alcohol.

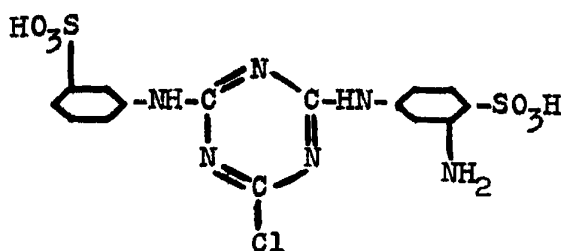
Se obtiene una masa hidrosoluble de intensa coloración roja.

25. EJEMPLO 20

22 partes de una carboximetilcelulosa (Renose V extra) viscosa, hidrosoluble, son incorporadas en 60 partes de agua; entonces se amasa en la masa viscosa 4,72 partes del compuesto de fórmula

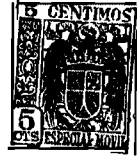


270110



Con la masa son bien mezcladas 15 partes en volumen de lejía de sosa al 15% en volumen. Después de 22 horas se termina la elaboración como sigue :

5. La masa reaccional tenaz es desmenuzada, mezclada con 500 partes de agua y tratada con un agitador rápido, hasta que se origina una masa homogénea. Bajo agitación rápida son adicionadas a la masa celulósica 90 partes de ácido clorhídrico 2-n, y la mezcla reaccional es separada por filtración. La torta de filtración es lavada a fondo con
10. agua clorhídrica (1 parte en volumen de ácido clorhídrico concentrado por 100 partes en volumen de agua), seguidamente desmenuzada, mezclada con 200 partes de agua y 20 partes de ácido clorhídrico 2-n, y diazotada a 0-10° con solución de nitrito sódico 0,2-n hasta que se presenta la reacción
15. de yoduro potásico-almidón. Mediante adición de bicarbonato sódico sólido es neutralizada la masa reaccional; entonces se mezcla con una solución de 5 partes de bicarbonato sódico y 1,7 partes de ácido 2-acetilamino-5-oxinaftalin-7-sulfónico en 200 partes de agua. Al cabo de 3 a 4 horas queda
20. terminada la copulación. El compuesto de colorante celulósico formado es precipitado por adición de 100 partes de ácido clorhídrico 2-n, separado por filtración y lavado con agua ácida al congo. La torta de filtración es desmenuzada, suspendida en 200 ml de alcohol al 80%, y la masa celulósica



258013

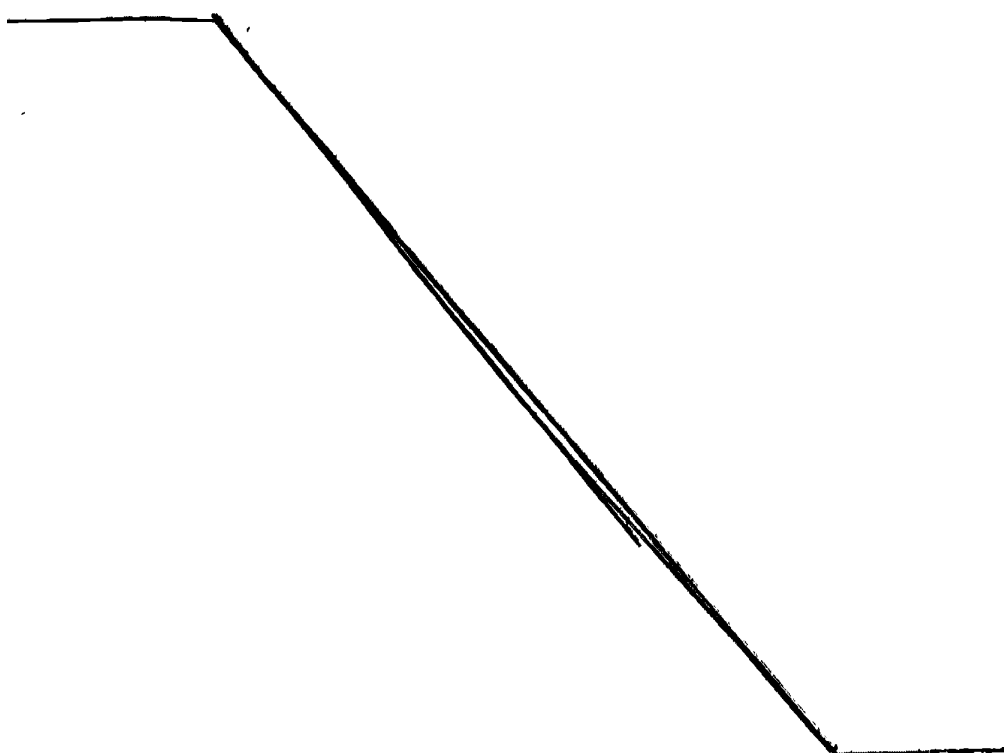
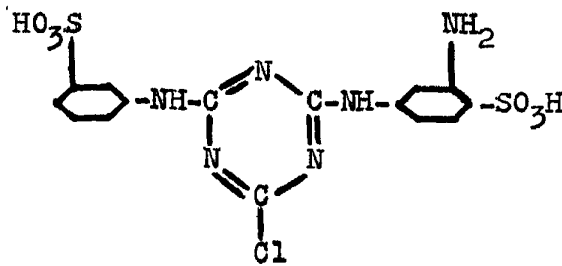
ca es neutralizada mediante adición de lejía de sosa al 15%. El producto obtenido es separado por filtración y lavado posteriormente con alcohol, y secado.

Se obtiene una masa altamente viscosa hidrosoluble que presenta una coloración intensamente anaranjada.

5.

E J E M P L O 21

4, 72 partes del compuesto de fórmula





256010

- son amasadas con 60 partes de agua; entonces son mezcladas 20 partes de carboximetilcelulosa. Al cabo de dos horas son bien mezcladas con la masa 10 partes de cloruro sódico y 14 partes en volumen de lejía de sosa al 15%. Después de
5. 20 horas se termina la elaboración de la manera siguiente :
- La masa tenaz es desmenuzada, mezclada con 250 partes de agua y tratada con un agitador rápido hasta que se origina una masa homogénea. Entonces la masa celulósica es precipitada bajo agitación rápida con 80 partes de ácido
10. clorhídrico 2-n y separa por filtración. La torta de filtración es lavada a fondo con agua clorhídrica (1 parte en volumen de ácido clorhídrico concentrado por 100 partes en volumen de agua). La torta de filtración es desmenuzada e incorporada en 200 partes de alcohol. Esta mezcla es neutralizada mediante adición de lejía de sosa al 15%; entonces es separado por filtración, lavado posteriormente con alcohol y secado.
15. 5 partes del producto obtenido son incorporadas en el agitador rápido en 100 partes de agua que contienen 6
20. partes de bicarbonato sódico. En la masa viscosa que se va formando son introducidas 1,5 partes de ftalocianina de cobre-3,3',3'',3''' -tetra-sulfocloruro en forma de polvo. Al cabo de 4 días son incorporadas bajo agitación 5 partes en volumen de lejía de sosa al 15% en volumen.
25. Después de una hora es incorporada una masa en 500 partes de agua. Mediante adición de 80 partes en volumen de ácido clorhídrico 2-n es precipitada la masa. Seguidamente



256010

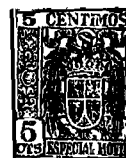
se filtra el precipitado, lavándolo posteriormente a fondo con agua clorhídrica (1 parte en volumen de ácido clorhídrico concentrado por 100 partes en volumen de agua). La torta de filtración es desmenuzada e incorporada en 100 partes de alcohol. Mediante adición de lejía de sosa es neutralizada la mezcla; entonces es separado por filtración y secado.

Resulta un producto hidrosoluble teñido de azul oscuro.

10. E J E M P L O 22

4 partes de 2-cloro-4-(beta-aminoetil)-amino-6-(2',5'-disulfofenil)-amino-1,3,5-triazina son amasadas con 50 partes de agua, siendo luego mezcladas 20 partes de carboximetilcelulosa. Después de dos horas son bien mezcladas con la masa 10 partes de cloruro sódico y 14 partes en volumen de lejía de sosa al 15% en volumen. Al cabo de 22 horas la masa tenaz es desmenuzada, introducida en 250 partes de agua, tratada en el agitador rápido durante tanto tiempo hasta que se origina una solución viscosa homogénea y entonces mezclada con 80 partes en volumen de ácido clorhídrico 2-n. El material precipitado es separado por filtración y lavado a fondo con agua clorhídrica (1 parte en volumen de ácido clorhídrico concentrado por 100 partes en volumen de agua). La torta de filtración es incorporada desmenuzada en 200 partes de alcohol; mediante adición de lejía de sosa al 15% es neutralizada la mezcla; entonces es separado por filtración y lavado posteriormente.

4 partes de la masa obtenida son introducidas en 100 partes de agua y 1 parte de amoníaco concentrado en el agitador rápido. Al cabo de 30 minutos es introducida 1 parte

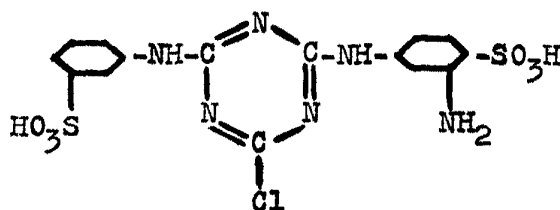


de ftalocianina de cobre-3,3',3'',3''' -tetrasulfocloruro en forma de polvo, Entonces se transpone bajo ligera agitación durante 24 horas a 25-30°. Después de 6 horas de tiempo reaccional es adicionada otra vez una parte de amoníaco con centrado. Después de 24 horas es terminado de elaborar del modo descrito en el ejemplo 21, último párrafo.

Resulta una masa hidrosoluble teñida de azul oscuro.

E J E M P L O 23

10. 300 partes de celulosa del álamo temblón son desfi-  
bradas en el agitador rápido y aspiradas en el filtro de as-  
piración a 200% de aumento de peso. Entonces la masa celu-  
lósica es tratada durante una hora a 40° en una amasadora  
de Pfleiderer con 250 partes de sosa cáustica; entonces son  
adicionadas 11 partes en volumen de peróxido de hidrógeno  
15. al 27% en volumen, tratando ulteriormente durante 3 horas a  
40°. Seguidamente la masa es enfriada a 25°, adicionando  
210 partes de ácido monocloroacético y 13 partes de sosa  
cáustica. Se sigue tratando durante 4 horas a 45-50°. La  
masa obtenida es dejada en reposo durante la noche.
20. 1/30 de la masa carboximetilcelulósica así obtenida  
es mezclada con 20 partes de cloruro sódico y 50 partes de  
agua; entonces se incorpora bajo agitación paulatinamente 2  
partes de bicarbonato sódico. Después de estar en reposo  
durante 10 minutos se amasa en la mezcla reaccional 4,72  
25. partes del compuesto de fórmula



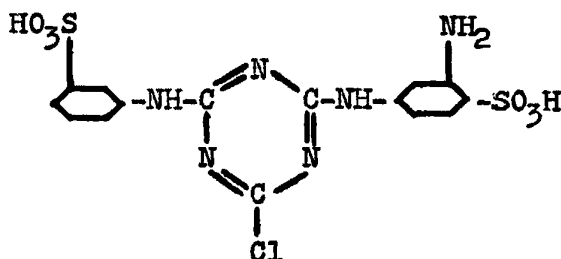
- Al cabo de 24 horas de tiempo reaccional la masa es mezclada con 250 partes de agua y desmenuzada en el aparato mezclador. De la masa obtenida es precipitado el material celulósico transpuesto mediante adición de 80 partes en volumen de ácido clorhídrico 2-n, separado por filtración y lavado a fondo con agua clorhídrica (1 parte en volumen de ácido clorhídrico concentrado por 100 partes en volumen de agua).
5. La torta de filtración es desmenuzada, mezclada con 100 partes de agua y 20 partes de ácido clorhídrico 2n y diazotado a 0-10° con solución de nitrito sódico 0,2-n hasta que se manifiesta la reacción de yoduro potásico-almidón. Entonces la mezcla reaccional es neutralizada por adición de bicarbonato sódico sólido y mezclada con una solución de 2 partes de ácido 1-benzoilamino-8-oxinaftalin-3,6-disulfónico y
10. 4 partes de bicarbonato sódico en 80 partes de agua. Al cabo de 3 a 4 horas ha quedado terminada la copulación. El compuesto de colorante celulósico formado es precipitado mediante adición de 4 veces el volumen de alcohol, separado por filtración, lavado a fondo con alcohol, y secado.
15. Se obtiene una masa teñida de un rojo que prácticamente es perfectamente soluble en agua.
- 20.

E J E M P L O 24

10 partes de un alcohol polivinílico usual en el comercio (tipo K 44/20, Lonza), 50 partes de agua, 15 partes



en volumen de lejía de sosa al 15% en volumen y 20 partes de cloruro sódico son bien mezcladas en el aparato mezclador; entonces son mezcladas con la mezcla 4,72 partes del compuesto



5. en el aparato mezclador. La mezcla reaccional obtenida es conservada durante 24 horas en un recipiente cerrado. Seguidamente es incorporada la mezcla en 500 partes en volumen de solución de cloruro sódico al 15%, neutralizada con ácido clorhídrico 2-n, separada por filtración y lavada a fondo con solución de cloruro sódico al 15%.

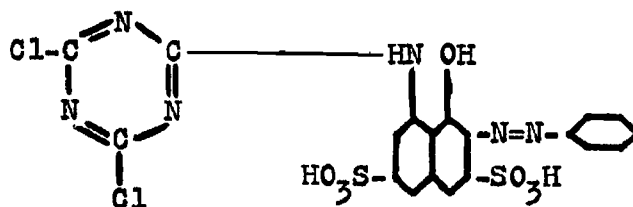
10. La torta de filtración es incorporada en 100 partes de solución de cloruro sódico al 15%; se adiciona 5 partes de ácido clorhídrico concentrado, luego se trata con solución de nitrito sódico 2-n a 0-10° hasta que se manifiesta la reacción de yoduro potásico-almidón. Seguidamente es ajustado mediante carbonato sódico al pH 6-7 y adicionada una solución de 1 parte de ácido 1-(2'-clorofenil)-3-metil-5-pirazolon-4'-sulfónico, 5 partes de acetato sódico en 100 partes de agua. Se trata durante 4 horas, luego se separa por filtración, se lava a fondo con solución de cloruro al 15%, finalmente se lava bien posteriormente con alcohol al 70% y se seca.



Resulta una masa teñida de amarillo que es soluble en agua (hasta un residuo muy reducido).

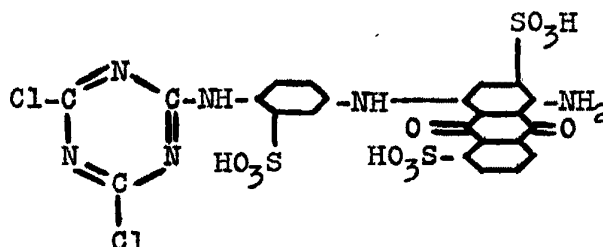
E J E M P L O 25

10 partes de almidón soluble son mezcladas con 40 partes de agua, 15 partes de colorante de fórmula



5. y 15 partes en volumen de lejía de sosa al 15% en volumen. Al cabo de 4 horas la masa sólida es desmenuzada, suspendida en el aparato mezclador en 500 partes de agua y neutralizada por adición de ácido clorhídrico 2-n. La masa reaccional es separada por filtración y lavada a fondo. Resulta una masa roja, insoluble.

10. Si se utiliza 15 partes de colorante de fórmula

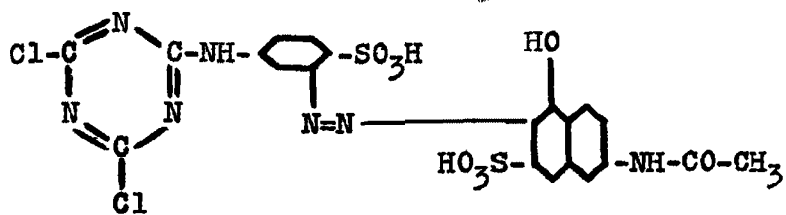


entonces se obtiene una masa azul, insoluble.

Si se utiliza 15 partes de colorante de fórmula



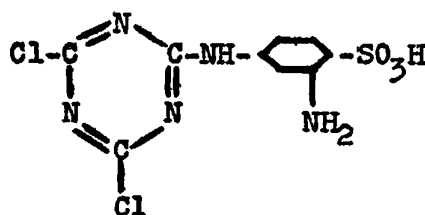
056010



entonces se obtiene una masa anaranjada, insoluble.

E J E M P L O 26

5. 10 partes de oxietilcelulosa hidrosoluble (Natrosol 250 low) son disueltas en 40 partes de agua. En esta solución son amasadas 10 partes del compuesto de fórmula



10. y 15 partes en volumen de lejía de sosa al 15% en volumen. Al cabo de 3 horas es desmenuzada la masa dura, suspendida en el aparato mezclador en 500 partes en agua, y mediante adición de ácido clorhídrico 2-n llevada al pH 7. La masa reaccional es separada por filtración y lavada a fondo.

15. La torta de filtración es incorporada, finamente dispersada en 200 partes de agua que contienen 10 partes de ácido clorhídrico concentrado, y tratada a 0-10° con solución de nitrito sódico 2-n hasta que se manifiesta la reacción de yoduro potásico-almidón; entonces es ajustado con bicarbonato sódico a pH 7 y añadida una solución de 9 par-



256010

tes de ácido 1-benzoilamino-8-oxinaftalin-3,6-disulfónico y 15 partes de bicarbonato sódico en 200 partes de agua. Al cabo de 5 horas es separado por filtración, lavado a fondo y secado. Resulta una masa de colorante roja, insoluble.

5.

Si se emplea otros componentes de copulación, entonces pueden ser obtenidos otros matices de color (compárese el ejemplo 7).

Con arreglo a la prescripción anterior pueden ser transpuestas con buen efecto similar, asimismo, 10 partes de almidón hidrosoluble.

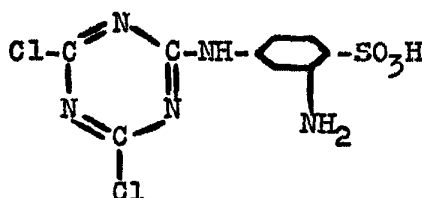
10.

Las preparaciones de colorante obtenidas son insolubles. Por trituración en húmedo en suspensión acuosa o alcohólica (vg. en molinos de bolas, molinos vibratorios, etc.) a magnitudes de grano de unos 5 micras y menos, son obtenidos productos que resultan muy bien apropiados para la tintura de masas de viscosa.

15.

EJEMPLO 27

10 partes del compuesto de fórmula



20.

son dispersadas en 50 partes de agua. Entonces se incorpora 10 partes de metilcelulosa soluble en álcali. Después de una hora de hinchado son mezcladas con la mezcla

256010

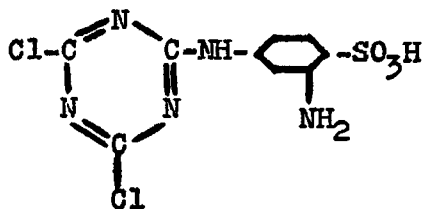


5. reaccional 15 partes en volumen de lejía de sosa al 15% en volumen. Después de 3 horas la masa es dispersada en 500 partes de agua en el aparato mezclador, neutralizada con ácido clorhídrico 2-n, separada por filtración y lavada a fondo con agua.

10. Por subsiguiente diazotación y copulación, del modo descrito en ejemplos anteriores, pueden ser preparados diversos colorantes. Los productos obtenidos son insolubles y pueden ser utilizados, por ejemplo después de una trituration en húmedo a magnitudes de grano de 5 micras y menos, para la tintura de masas de viscosa.

EJEMPLO 28

10 partes del compuesto de fórmula



15. son dispersadas en el agitador rápido en 60 partes de agua; entonces son introducidas 10 partes de metilcelulosa hidrosoluble. Después de 5 horas de hinchado son incorporadas en la masa 15 partes en volumen de lejía de sosa al 15% en volumen. Al cabo de 3 horas la masa sólida es dispersada en el aparato mezclador en 500 partes de agua, acidulada al congo con ácido clorhídrico 2-n, separada por filtración y lavada a fondo con agua clorhídrica (1 parte en volumen de ácido clorhídrico concentrado por 100 partes en volumen de agua). La masa es desmenuzada, mezclada con 200 partes de

20.



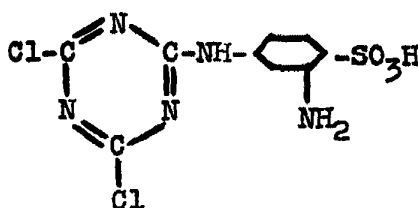
256010

- agua y 20 partes de ácido clorhídrico 2-n, y diazotada a 0-10° con solución de nitrito sódico 0,2-n hasta que se presenta reacción de yoduro potásico-almidón. Mediante adición de bicarbonato sódico sólido es neutralizada la masa reaccional; luego se mezcla con una solución de 10 partes de bicarbonato sódico y 6,5 partes de ácido 1-benzoilamino-8-oxinaftalin-3,6-disulfónico en 200 partes de agua. Al cabo de 3-4 horas queda terminada la copulación. El colorante formado es precipitado mediante adición de ácido clorhídrico 2-n (hasta la reacción ácida al congo), separado por filtración y lavado con agua ácida al congo. La torta de filtración es desmenuzada, dispersada en 200 partes de alcohol y neutralizada por adición de lejía de sosa al 15%. El producto obtenido es separado por filtración, lavado posteriormente con alcohol y secado.

En lugar de 10 partes de metilcelulosa hidrosoluble se puede partir de 10 partes de glicolato de almidón sódico, siendo obtenido igualmente un colorante rojo polihidroxilado.

20. E J E M P L O 29

10 partes de dextrina son disueltas en el agitador rápido en 40 partes de agua; entonces son introducidas bajo agitación 10 partes del compuesto de fórmula





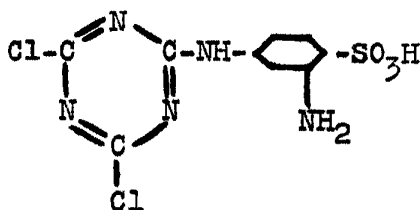


trado por 100 partes en volumen de agua). La elaboración ul  
terior hasta la preparación de colorante terminada es lleva  
da al cabo exactamente del mismo modo como en el ejemplo 26.

5. 10 partes de sal sódica de pectina pueden ser trans  
formadas de modo similar en colorantes.

E J E M P L O 31

10 partes del compuesto de fórmula



10. son dispersadas en una solución de 15 partes en volumen de  
lejía de sosa al 15% en volumen y 60 partes de agua. Enton  
ces se incorpora inmediatamente 10 partes de guarana (guara  
na es la fracción hidrosoluble del llamado "Guargum", un po  
lisacárido consistente en cadenas de mannososa y galactosa).  
Al cabo de tres horas la masa desmenuzada es suspendida en  
500 partes de agua y acidulada al congo mediante adición de  
15. ácido clorhídrico 2-n. La masa precipitada es separada por  
filtración y lavada a fondo con agua ácida al congo. La  
torta de filtración es introducida finamente dispersada en  
200 partes de agua, diazotada y, del modo descrito en ejem-  
plos anteriores, copulada con ácido 1-benzoilamino-8-oxinaf  
20. talin-3,6-disulfónico, ácido 2-amino-5-oxinaftalin-7-sulfó-  
nico, o con ácido 1-fenil-3-metil-5-pirazolon-4'-sulfónico.

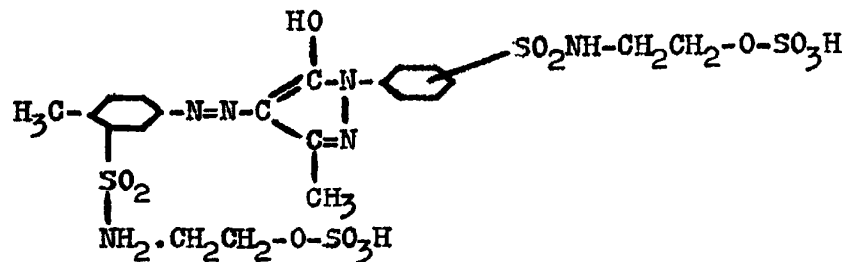
Con arreglo a la prescripción anterior pueden trans  
ponerse, asimismo, 10 partes de goma arábiga y se obtiene



igualmente colorantes que son apropiados para la tintura de por ejemplo viscosa en la masa de hilatura.

E J E M P L O 32

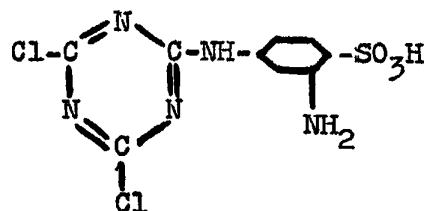
5 partes del colorante de fórmula



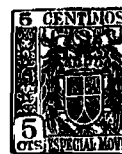
5. son suspendidas en 60 partes de agua; luego se incorpora 10 partes de metilcelulosa soluble en álcali. Después de una hora de hinchado son bien mezcladas con la masa hinchada 20 partes de cloruro sódico y 15 partes en volumen de lejía de sosa al 15% en volumen. Después de 24 horas de tiempo reaccional la masa sólida es desmenuzada, dispersada en 500 partes de agua, neutralizada con ácido clorhídrico 2-n, y mezclada con 150 partes de solución de cloruro sódico saturada. La masa precipitada es separada por filtración y lavada a fondo con solución de cloruro sódico al 5-10%.
10. Resulta una masa teñida de amarillo.
- 15.

E J E M P L O 33

10 partes del compuesto de fórmula



356010



son disueltas en una solución de 60 partes de agua y 15 partes en volumen de lejía de sosa al 15% en volumen. Entonces se incorpora inmediatamente 10 partes de algodón fosfometilado hidrosoluble (la preparación está descrita en

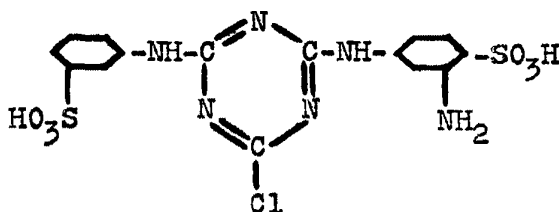
5. Text. Res. J. 29 274 (1.959)). Al cabo de tres horas la masa desmenuzada es dispersada en 500 partes de agua y neutralizada con ácido clorhídrico 2-n. Después de la adición de 500 partes de alcohol es separado por filtración y lavado a fondo con alcohol al 50%.

10. La torta de filtración es incorporada, finamente dispersada, en 200 partes de agua y diazotada y copulada del mismo modo como está descrito en ejemplos anteriores. Después de terminada la copulación es mezclado con 300 partes de alcohol; la masa precipitada es separada por filtración y lavada posteriormente a fondo con alcohol al 50%.

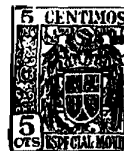
15. Según la prescripción anterior se puede transponer con buen efecto similar otras celulosas fosfometiladas hidrosolubles, por ejemplo viscosa fosfometilada.

E J E M P L O 34

20. 4,72 partes del compuesto de fórmula



son trituradas con 60 partes de agua; seguidamente son incorporadas 10 partes de celulosa fosfometilada hidrosolu-



256910

ble (la preparación está descrita en Text. Res. J. 29 274 (1.959)). Después de una hora de hinchado son mezcladas con 20 partes de cloruro sódico y 15 partes en volumen de lejía de sosa al 15% en volumen. Después de 20 horas la masa es suspendida, desmenuzada, en 500 partes de agua y neutralizada con ácido clorhídrico 2-n. Después de la adición de 500 partes de alcohol es separado por filtración y lavado a fondo con alcohol al 50%.

5.

La elaboración ulterior (diazotación y copulación) es llevada a cabo de exactamente el mismo modo como en el ejemplo 33.

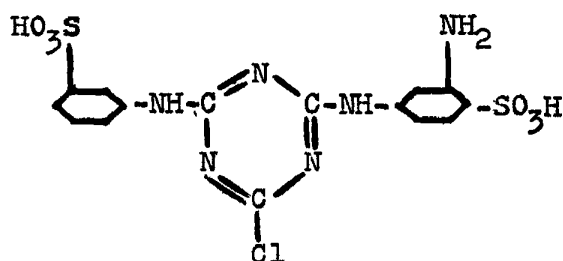
10.

Según la prescripción anterior pueden ser utilizadas con grado de transposición bueno similar, otras celulosas fosfometiladas, por ejemplo viscosa fosfometilada.

15.

EJEMPLO 35

4,72 partes del compuesto de fórmula



son trituradas con 60 partes de agua. Entonces son mezcladas 10 partes de metilcelulosa soluble en álcali. Después de una hora de hinchado son bien mezcladas con la mezcla reaccional 50 partes de cloruro sódico y 15 partes en volumen de lejía de sosa al 15% en volumen. Después de 20 horas de reposo el producto reaccional es desmenuzado, incor-

20.



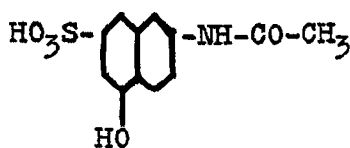
256010

porado en 1000 partes de agua, neutralizado con ácido clorhídrico 2-n y mezclado con 200 partes de solución de cloruro sódico saturada. El producto celulósico es separado por filtración y lavado a fondo con solución de cloruro sódico al 5-10%. El rendimiento, referido a la cantidad utilizada de derivado de monoclorotriazina es de 60%.

5. La torta de filtración obtenida es incorporada, finamente dispersada, en 200 partes de una solución de cloruro sódico al 10% que contienen 3 partes de ácido clorhídrico concentrado y tratada a 0-10° con solución de nitrito sódico 2-n hasta que se presenta la reacción de yoduro potásico-almidón; entonces es ajustado con bicarbonato sódico al pH 7, siendo adicionada una solución de 3 partes de ácido 1-benzoilamino-8-oxinaftalin-3,6-disulfónico y 10 partes de bicarbonato sódico en 200 partes de agua. Después de 5 horas es separado por filtración, lavado incoloro con solución de cloruro sódico al 5-10% y secado. Resulta una masa roja.

10. Si se emplea en lugar del ácido 1-benzoilamino-8-oxinaftalin-3,6-disulfónico otros componentes de copulación, entonces se obtiene materiales teñidos de color diferente.

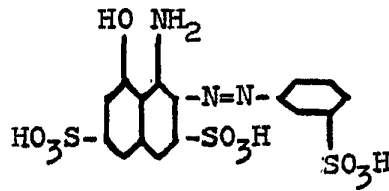
15. Así resulta del ácido de fórmula



20. un producto de color anaranjado, del ácido 1-oxinaftalin-4-



-sulfónico un producto teñido de rojo, del ácido 1,3,6-naf-tendisulfónico un producto de coloración roja, y del ácido de fórmula



un producto teñido de azul.

5. Todos los derivados de colorantes celulósicos antes mencionados son muy mal o no solubles del todo en los álcalis. Pero si se tritura estos productos en suspensión alcohólica hasta una magnitud de grano de 5 micras y menos del modo siguiente y se seca, se obtiene productos hidrosolubles :
- 10.

25 partes del colorante polihidroxiado hinchable en agua son mezcladas con 250 partes de alcohol y molidas durante tanto tiempo en un molino de bolas o oscilatorio hasta que se obtenga productos que son solubles en lejía de sosa al 1-8%. A continuación el alcohol es evaporado y el producto de color seco que se presenta es eventualmente sometido otra vez a una trituración en seco.

E J E M P L O 36

20. 5 partes de los preparados de colorante obtenibles según el ejemplo 6 son hinchadas en frío en 55 partes de agua durante dos horas; entonces son añadidas 40 partes de lejía de sosa al 15% y la mezcla es agitada hasta que se origina una solución viscosa.



20010

5. Con esta solución son fulardeados tejidos de algodón; seguidamente los tejidos son posteriormente tratados en un baño que contiene 5% de ácido sulfúrico y 5% de sulfato sódico, lavados a fondo en frío y en caliente, y enjabonados hirviendo. Es obtenido un tejido teñido de modo homogéneo.

Si se utiliza tejidos que han sido producidos a base de fibras de vidrio, de poliésteres, de poliacrilonitrilo, de poliamidas, de acetato o de triacetato, entonces son obtenidos buenos efectos similares.

10. E J E M P L O 37

15. 25 partes de un producto de color insoluble, no hinchable en agua, cuya preparación está descrita por ejemplo en el ejemplo 26, son mezcladas con 225 partes de agua y trituradas en un molino de bolas o oscilatorio, o aparatos similares, durante tanto tiempo, hasta que son obtenidas partículas de 5 micras y menores. La masa que se va formando puede ser utilizada por ejemplo para la tintura de masas de viscosa con arreglo al ejemplo 38.

E J E M P L O 38

20. 10 a 100 partes de una solución acuosa al 2 a 10% de un producto de colorante hidrosoluble preparado por ejemplo según el ejemplo 19 o 20, o 10 a 100 partes de una solución al 2-10% de un producto de colorante, soluble en lejía de sosa al 6-8%, obtenido según el ejemplo 36, o 10 a 100 partes de la pasta de colorante, cuya preparación está descrita en el ejemplo 37, son amasadas (cada vez según la intensidad de color deseada) en 1175 partes de una solución de xantogenato de viscosa al 8,5%, correspondiente a un contenido de 100 partes de alfa-celulosa. La masa es agitada durante media hora y aireada al vacío durante 5 a 6 horas.

25.

30.



Seguidamente se hace pasar la masa viscosa del modo usual para la producción de hilos de viscosa, a presión a través de hileras, siendo coagulada a una temperatura de 45° en un baño de precipitación que contiene 120 g/l de ácido sulfúrico al 96%, 270 g/l de sulfato sódico y 10 g/l de sulfato de cinc.

Los hilos formados son estirados por 25% y recogidos en un bote de hilar giratorio con 600 r/min.

La torta de hilatura obtenida a continuación es tratada posteriormente en un aparato cerrado con baño circulatorio, y eso siendo primero enjuagada durante 10 minutos con agua de 60 a 75°, luego desulfonada con una solución de 5 g/l de sulfito sódico durante 20 minutos a 70°, siendo a continuación avivada con 50 g/l de oleato sódico a 50° durante 10 minutos.

Los baños de precipitación y de postratamiento no están o sólo débilmente teñidos.

Resultan tinturas irrecusables, sólidas a lavado y sólidas al frote de buena transparencia.

La invención, dentro de su esencialidad, puede ser desarrollada en otras formas de realización que difieran en detalle de la indicada a título de ejemplo en la descripción, a las cuales alcanzará igualmente la protección que se recaba. Podrá, pues, llevarse a cabo con los medios y aparatos más adecuados, por quedar todo ello comprendido en el espíritu de las reivindicaciones.



250010

NOTA

Descrito el objeto de la invención se declara nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridades suizas núms. 59 474 del 12 de Febrero de 1959, 74 592 del 18 de Junio de 1959 y 254,60 del 12 de Enero de 1960, existiendo en ellas

5. unidad de invención:
1. Procedimiento para la preparación de derivados de colorantes polihidroxiados estables, caracterizado porque se transpone materiales polihidroxiados solubles en álcalis acuosos y/o agua, con colorantes orgánicos, o bien con productos intermedios de azocolorantes apropiados para la formación de colorante, los cuales están aptos para reaccionar con los grupos oxi de los materiales polihidroxiados empleados, bajo formación de un enlace covalente, en medio acuoso y en presencia de fijadores de ácido, y porque se transforma, eventualmente
10. caso después de la eliminación de las fracciones no enlazadas de formadores de color ante estos últimos, ante todo, mediante copulación, o bien diazotación y copulación en colorantes.
- 15.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se utiliza como sustancias de partida éteres celulósicos solubles en agua o álcali.
- 20.
3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se elimina mediante lavado las fracciones de colorante, o bien de formadores de colorante,
25. no enlazadas con el éter celulósico.



256010

4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque se utiliza compuestos de la 1,3,5-triazina halogenados como colorantes o bien formadores de colorante, aptos para reaccionar, capaces para la formación de un enlace covalente.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque se segrega los productos de transposición formados mediante adición de ácidos.
10. 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque se utiliza tanto colorante o formador de colorante que se originen derivados que contienen más que 5%, preferiblemente entre 40 y 100% de colorante, o formador de colorante respectivamente.
15. 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque se selecciona alcohol polivinílico o polisacáridos solubles como sustancias de partida.
20. 8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque se somete los productos de transposición obtenidos a una trituration finísima en un medio en el que no son solubles.
25. 9. Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque se tritura de tal manera, o durante tanto tiempo hasta que se haya alcanzado una magnitud de grano de aproximadamente 5  $\mu$  a lo sumo.
30. 10. Procedimiento para la tintura de viscosa en la masa de hilatura, caracterizado porque se suspende en la masa de hilar un colorante obtenible según una de las reivindicaciones 1 a 9, configurando esta última según métodos de por sí usuales.
11. Procedimiento para la preparación de derivados de



256010

colorantes polihidroxilados estables.

Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de cincuenta y dos hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara, acompañadas de la documentación correspondiente.

5.

Barcelona para Madrid, a 11 de Febrero de 1960.

GIB. SOCIETE ANONYME.

p. a.

Camille Leroy  
S. A.

tr:jpt  
M: ag.  
N: rm.