

348008

P.- 37.004

Pos-13013 Sumitomo

Memoria descriptiva

30 DE



para solicitar PATENTE DE INVENCION EN ESPAÑA por 20 años

a nombre de SUMITOMO CHEMICAL COMPANY LTD.

entidad / de nacionalidad japonesa

con domicilio en 15, Kitahama-5-chome, Higashi-ku, Osaba,
Japón

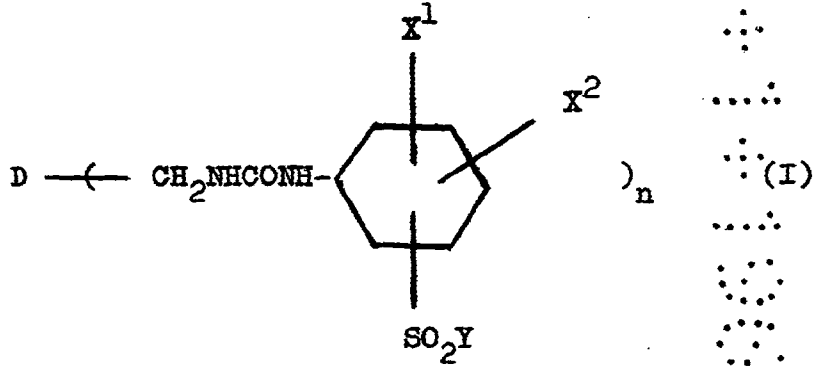
por: "UN PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR UN NUEVO COLORANTE
REACTIVO" (Clase Internacional C09b)

18.1.68.



El presente invento se refiere a nuevos colorantes, a procedimientos para producirlos, y a procedimientos de tinción o teñido. Más particularmente, condier ne a nuevos colorantes representados por la fórmula:

5



10

en que D es un radical de colorante; X¹ y X² son respectivamente hidrógeno, grupos alcoholo inferior, grupos alcoxi inferior, halógeno, grupos de ácido sulfónico o grupos de ácido carboxílico; Y es -CH₂CH₂OSO₃M_m, en que M es hidrógeno, amonio, metal alcalino o metal alcalino-térreo y m es 1 ó 1/2, -CH₂CH₂Cl ó -CH=CH₂, y n es un número entero de 1 a 4 inclusive.

15

20

25

Es bien conocido que los colorantes que tienen los grupos -SO₂CH₂CH₂OSO₃H, -SO₂CH₂CH₂Cl ó -SO₂CH=CH₂ son útiles como colorantes reactivos para teñir materiales fibrosos. Los presentes inventores han encontrado que los presentes colorantes que tienen la fórmula (I) antes mencionada tienen superior solidez, brillo de color y fijación. Son los presentes inventores los que han encontrado por primera vez estas características de los presentes colorantes.

30
18.1.68.

El objeto del presente invento es el de crear nuevos colorantes reactivos que son útiles para teñir materiales fibrosos. Otro objeto del presente invento es el



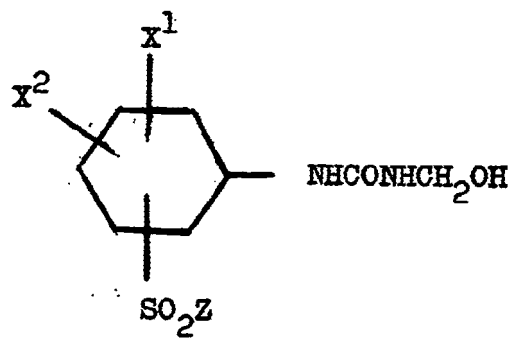
de crear un procedimiento para producir los nuevos colorantes reactivos antes mencionados. Además, el objeto del presente invento es el de crear un procedimiento para teñir materiales fibrosos con los colorantes antes mencionados. Además, el objeto del presente invento es el de crear nuevos compuestos reactivos, y un procedimiento para la producción de los mismos. Otros objetos del presente invento serán hechos evidentes por el texto que sigue.

Los materiales fibrosos del presente invento incluyen materiales celulósicos tales como fibras de algodón, de lino, de rayón viscosa y fibras cortadas de celulosa regenerada, fibras que contienen nitrógeno tales como lana y poliamidas y fibras de poli(alcohol vinílico).

Los colorantes del presente invento son nuevos y los presentes radicales de colorantes son de colorantes azoicos, de colorantes azoicos que contienen metal, de colorantes de antraquinona, colorantes de ftalocianina, de colorantes de difenilamina, de colorantes de oxazina, de colorantes de formazilo o de colorantes de xanteno, entre los cuales son especialmente preferibles los colorantes azoicos solubles en agua, los colorantes azoicos que contienen metal, los colorantes de antraquinona y los colorantes de ftalocianina.

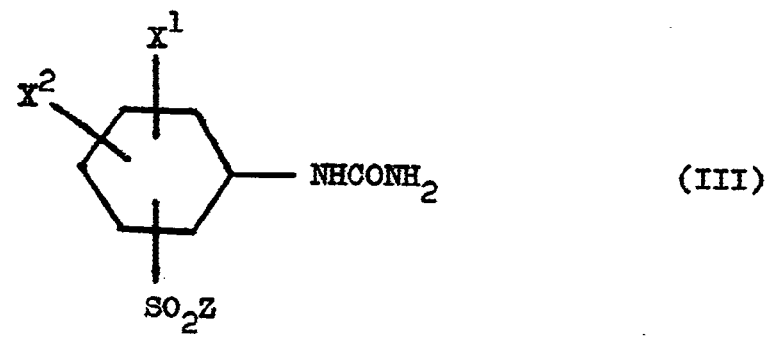
Los presentes colorantes se preparan:

a) haciendo reaccionar un radical de colorante antes mencionado, y que tiene uno o más hidrógenos activos, con un compuesto representado por la fórmula



en que X^1 y X^2 son los mismos que se definen anteriormente y Z es el mismo que Y, o el grupo $-CH_2CH_2OH$, en una proporción apropiada, en ácido sulfúrico, o

10 b) haciendo reaccionar un radical de colorante antes mencionado, y que tiene uno o más hidrógenos activos, con un compuesto representado por la fórmula:



20 en que X^1 , X^2 y Z son los mismos que se definen anteriormente, junto con formalina, paraformaldehído o éter diclorodimetílico, en ácido sulfúrico. En ambos casos, la reacción se conduce en ácido sulfúrico al 80-100%, o en ácido sulfúrico fumante de baja concentración, durante varias

25 horas. Se emplean, preferiblemente, uno a cinco moles del compuesto (II) o (III) por un mol del radical de colorante. Cuando se utiliza ácido sulfúrico concentrado en las anteriores reacciones, el compuesto (I) en que Y es $-CH_2CH_2OSO_3H$ se obtiene directamente a partir del compuesto (II) o (III) en que Z es $-CH_2CH_2OH$. El compuesto (I) en

30

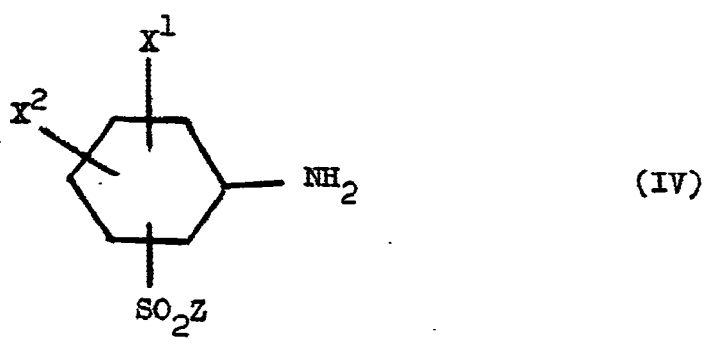
18.1.68.



que Y es $-\text{CH}=\text{CH}_2$ se obtiene por tratamiento adicional del compuesto (I) en que Y es $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{M}_m$, en que M es hidrógeno, metal alcalino, o metal alcalino-térreo, y m es 1 ó 1/2, o $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ con agentes que fijan ácidos. En dicha síntesis de colorante, el átomo de hidrógeno activo de los radicales de colorante es eliminado debido a una deshidratación o deshidrocloración, y entonces el grupo metileno se une directamente al núcleo arílico o se sustituye en el grupo amino terminal, como en la fórmula (I). El hidrógeno activo de los radicales de colorante está en el núcleo fenílico que constituye una porción de la estructura de colorante, particularmente en el núcleo que tiene grupos alcohol, alcoxi o fenoxi; o en el grupo sulfonamida carbamida, aminotriazinilo o urea. Cuando los radicales de colorante son particularmente de colorantes azoicos, la introducción de dichos grupos reactivos se puede efectuar en una etapa intermedia.

En este caso, los aductos pueden derivarse o transformarse en los presentes colorantes de una manera tal como, por ejemplo, diazotación, copulación, metalización y condensación.

Los compuestos representados por las fórmulas (II) y (III) son nuevos compuestos. Los compuestos representados por la fórmula (III) se preparan, por ejemplo, haciendo reaccionar compuestos representados por la fórmula





5 en que X^1 , X^2 y Z son los mismos que se definen anteriormente, con cianato de potasio o de sodio, o con urea, con un alto rendimiento, de acuerdo con el método descrito en Organic Synthesis Vol. 31 página 8 (1.951), y además, los
10 compuestos representados por la fórmula (II) se preparan con un alto rendimiento por una hidroximetilación a la presión atmosférica convencional de los compuestos (III), por ejemplo haciendo reaccionar los compuestos (III) con formaldehído en una solución acuosa neutra o débilmente alcalina, a 30-40°C.

15 Los ejemplos típicos de los compuestos representados por la fórmula (II) o (III) están mostrados en la siguiente tabla 1. En la tabla 1, las clases y las posiciones de los sustituyentes $-SO_2Z$, X^1 y X^2 están mostradas con la suposición de que el grupo urea o el grupo urea metilolado está sustituido en la posición 1 del núcleo de benceno.

18.1.68.



Tabla 1

$-SO_2Z$	X^1	X^2	
3- SO_2Z	H	H	
4- SO_2Z	H	H	
3- SO_2Z	6 - OCH_3	H	
"	6 - CH_3	H	
"	6 - $COOH$	H	
"	6 - SO_3H	H	
"	6 - Cl	H	
"	4 - OCH_3	H	
"	4 - OCH_3	6 - OCH_3	
4- SO_2Z	6 - $COOH$	H	
"	3 - CH_3	H	
"	3 - CH_3	6 - CH_3	
"	3 - CH_3	6 - OCH_3	
"	3 - OCH_3	6 - OCH_3	
"	3 - OC_2H_5	6 - OC_2H_5	

18.1.68.



Se pueden aplicar diversos procedimientos de teñido, dentro de un amplio margen, tales como el teñido por inmersión, estampación, teñido por impregnación, etc. convencionales.

5 El teñido por inmersión de fibras textiles celulósicas se efectúa añadiendo una sal inorgánica tal como cloruro de sodio, sulfato de sodio, etc. a un baño colorante en la presencia de un agente que fija ácidos, tal como carbonato de hidrógeno y sodio, carbonato de sodio, hidróxido de sodio, fosfato de sodio, etc., a una temperatura relativamente baja.

10 En el método de impregnación, el material que ha de ser teñido es impregnado con una solución acuosa que contiene el colorante. Al mismo tiempo que la aplicación, o después de la misma, se efectúa un tratamiento con vapor de agua o un tratamiento térmico a una temperatura relativamente elevada tal como 70 a 180°C en la presencia de un agente que fija ácidos tal como carbonato de hidrógeno y sodio, carbonato de sodio, hidroxido de sodio, fosfato de sodio, silicato de sodio, etc. Alternativamente, las fibras que han sido impregnadas solo con una solución que contiene el colorante pueden ser tratadas a una temperatura relativamente alta, tal como de 80 a 100°C en un baño que contiene los agentes que fijan ácidos.

25 Alternativamente, un tratamiento de ebullición en un baño acuoso que contiene una gran cantidad de sal inorgánica puede ser eficaz en lugar del tratamiento con vapor de agua o del tratamiento térmico. En el caso de que se utilice silicato de sodio como agente que fija ácidos, no es siempre necesario conducir el tratamiento a

30
18.1.68.



una temperatura tan alta como la que se menciona anteriormente, y se obtiene un teñido satisfactorio incluso a una temperatura relativamente baja tal como de 20 a 70°C.

5 El procedimiento de estampación puede efectuarse estampando, sobre la fibra, una pasta que puede obtenerse añadiendo colorante y el agente que fija ácidos antes mencionado a un agente espesador tal como alcohol-celulosa, alginato de sodio, etc., y si es necesario, siguiendo con un tratamiento con vapor de agua o tratamiento
10 térmico a 70-180°C, o estampando con una pasta de estampación que no contiene un agente fijador de ácido, y tratando la fibra estampada con un baño que contiene el agente fijador de ácidos antes mencionado, o estampando con una pasta de estampación que no contiene un agente fijador de
15 ácidos, y estampando con una pasta que contiene un agente fijador de ácidos sobre la fibra estampada y después, si es necesario, siguiendo con un tratamiento con vapor de agua o tratamiento térmico. De esta manera, también es posible impedir el teñido utilizando un ácido.

20 El teñido de fibras que contienen nitrógeno puede realizarse en un baño colorante desde neutro a débilmente ácido por un método convencional y, en este caso, se puede añadir más preferiblemente un agente tensioactivo no ionico que contiene nitrógeno o un agente tensioactivo cationico al agente colorante y, después de teñir,
25 el baño colorante puede ser sometido a neutralización con un alcali débil tal como hexametenotetramina.

Después de teñir, es preferible eliminar los colorante que no están fijados a la fibra, con un tratamiento de enjabonamiento o de lavado con agua. Los materiales
30

18.1.68.

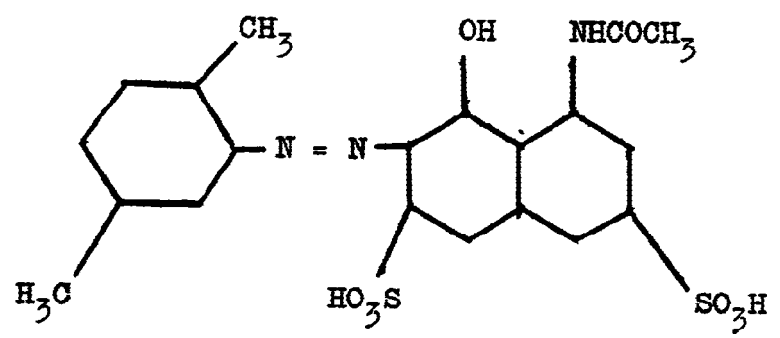


teñidos así obtenidos tienen diversos grados de solidez, notablemente excelentes.

Los colorantes representados por la fórmula (I) son nuevos, y en la práctica, los radicales de colorante son de todos los tipos de colorantes e incluso se pueden emplear compuestos no coloreados como radicales de colorantes, y, en este caso, es posible colorear o teñir una fibra de una manera tal como copular con un compuesto diazoico después de teñir sobre la fibra.

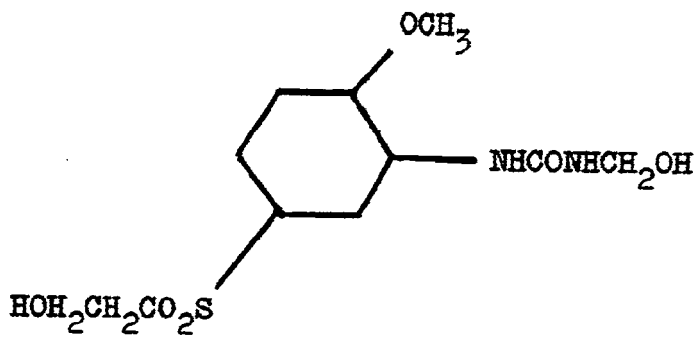
Los siguientes ejemplos están dados para ilustrar el presente invento, pero es innecesario decir que el presente invento no está limitado a ellos. Todas las partes están basadas en peso.

Ejemplo 1



3 Partes de un colorante representado por la fórmula estructural antes identificada fueron disueltas en 24 partes de ácido sulfúrico al 98% a una temperatura menor de 10°C, a lo que se añadieron 4 partes de la metilol-urea representada por la siguiente fórmula estructural

18.1.68.



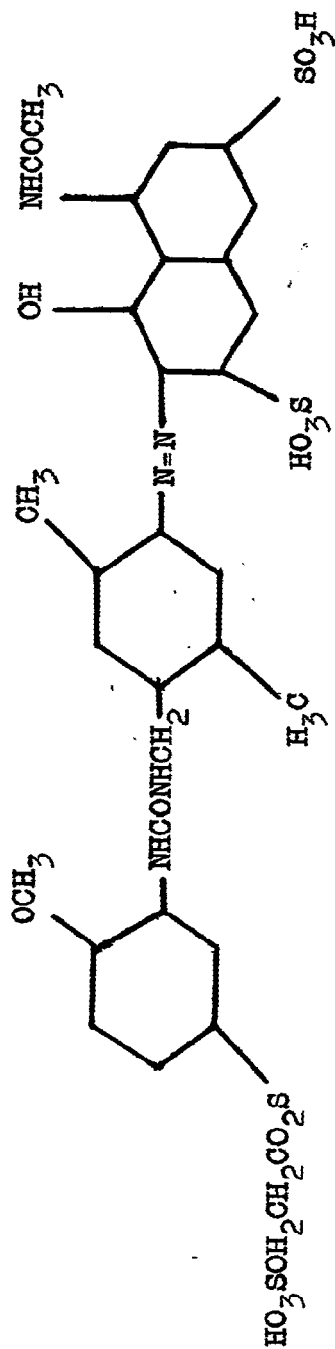
5

La mezcla fue agitada a 20°C durante 20 horas, y se añadieron 5 partes de ácido sulfúrico fumante al 28%, con agitación, durante una hora. Entonces la mezcla fue vertida en 50 partes de agua y hielo y el colorante precipitado fue filtrado para obtener una torta del mismo. La torta así obtenida fue vertida en agua y la solución resultante fue neutralizada con cenizas de sosa para ajustar el pH de la misma a 6-7. La solución fue sometida a salificación con adición de cloruro de potasio en una cantidad que correspondía a 10 g/100 ml. y después fue filtrada y secada. Como resultado, se obtuvieron 2,1 partes de un colorante rojo azulado representado por la siguiente fórmula estructural

10

18.1.68.

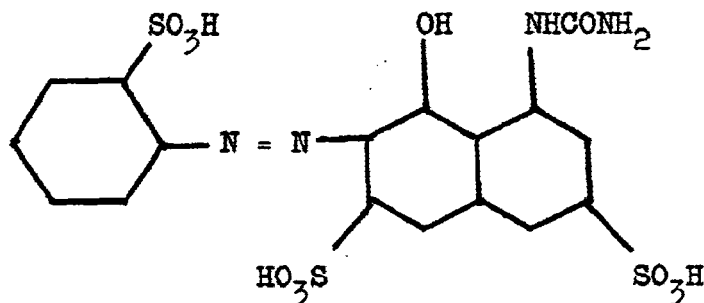
18.1.68.



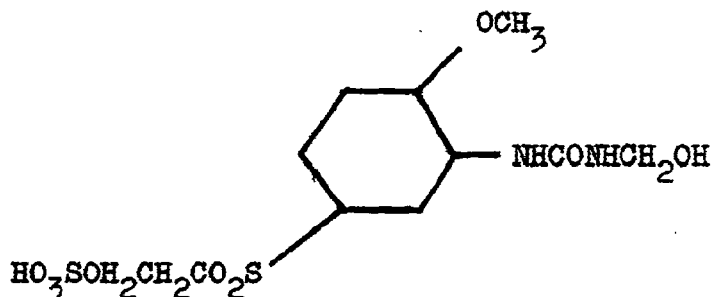
SECRET



Ejemplo 2



3 partes de un colorante representado por la fórmula estructural antes identificada y 3 partes de un compuesto de metilol-urea representado por la siguiente fórmula estructural:



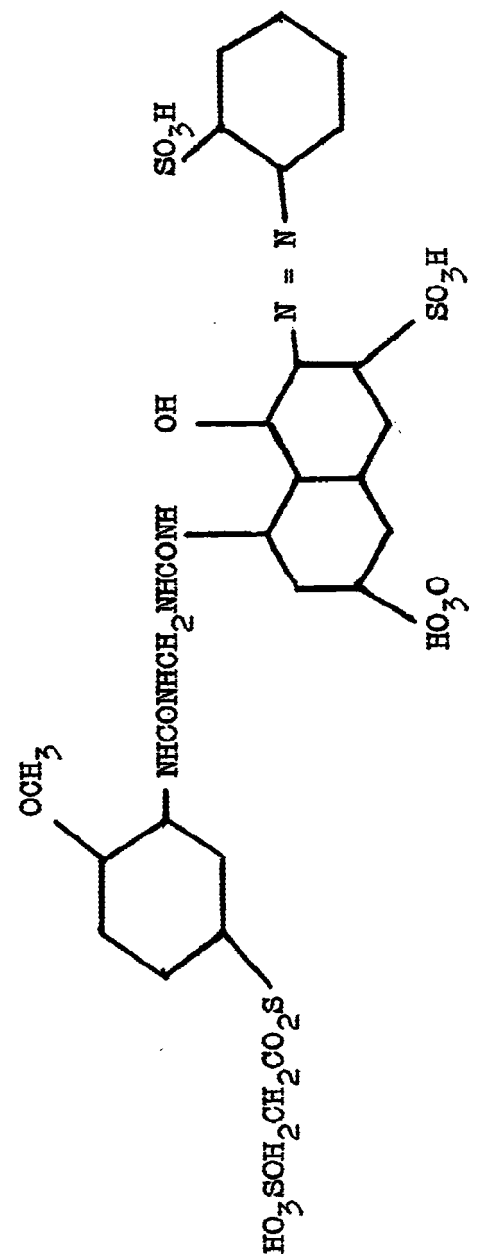
5 fueron añadidas a 20 partes de ácido sulfúrico al 98% a una temperatura menor de 10°C y la solución fue agitada a 20-25°C durante 20 horas. Entonces, la solución fue vertida en 40 partes de agua y hielo, y el colorante precipitado fue filtrado para obtener una torta del mismo. La torta
 10 fue vertida en agua y la solución resultante fue neutralizada con cenizas de sosa para ajustar el pH de la misma a 6-7. La solución fue sometida a salificación con adición a la misma de cloruro de sodio en una cantidad que correspondía a 10 g/100 ml. y fue filtrada y secada. Como resul

18.168.



4

tado, se obtuvieron 4,5 partes de un colorante rojo azulado claro, representado por la siguiente fórmula estructural

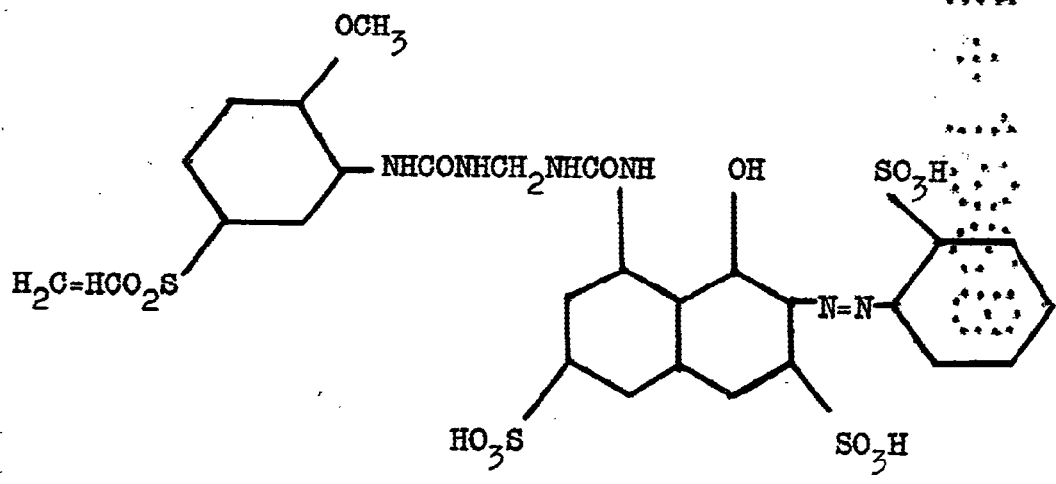


SECRET

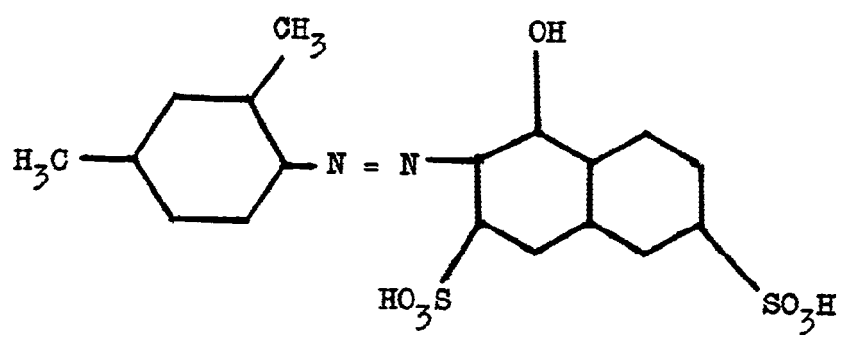
18.1.68.



Se repitió el mismo tratamiento anterior, excepto que la solución fue neutralizada con cenizas de soda para ajustar el pH de la misma a 8,0-8,5 y fue agitada a 40°C durante una hora, para obtener un colorante representado por la siguiente fórmula estructural:

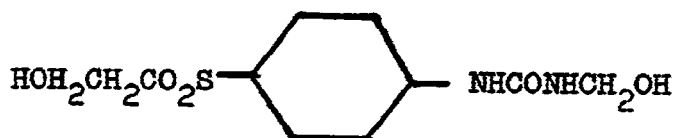


Ejemplo 3



3 Partes de un colorante representado por la fórmula estructural antes identificada y 3 partes de un compuesto de metilol-urea representado por la siguiente fórmula estructural:

.18.168.



5 fueron añadidas a 25 partes de ácido sulfúrico al 100% a una temperatura menor de 15°C, y la mezcla fue agitada a 20-25°C durante 20 horas. La mezcla fue vertida en hielo y agua. Después de diluir, la solución fue neutralizada con adición a la misma de sulfato de calcio y fue filtrada. El sulfato de calcio fue enjuagado a fondo y fue evaporado junto con el filtrado a una temperatura menor de 70°C para obtener un sólido secado.

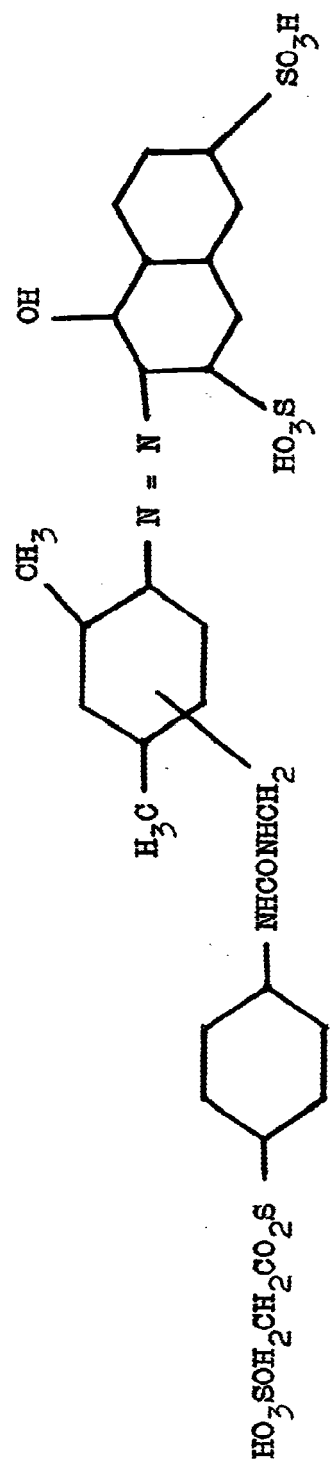
10 Como resultado de ello, se obtuvieron 5,5 partes de un colorante rojo azulado claro representado por la siguiente fórmula estructural

18.1.68.

66



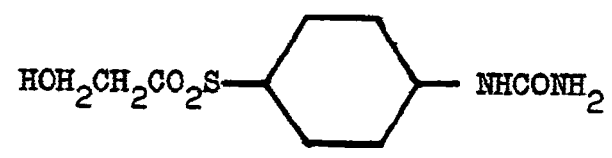
SECRET



18.1.68.

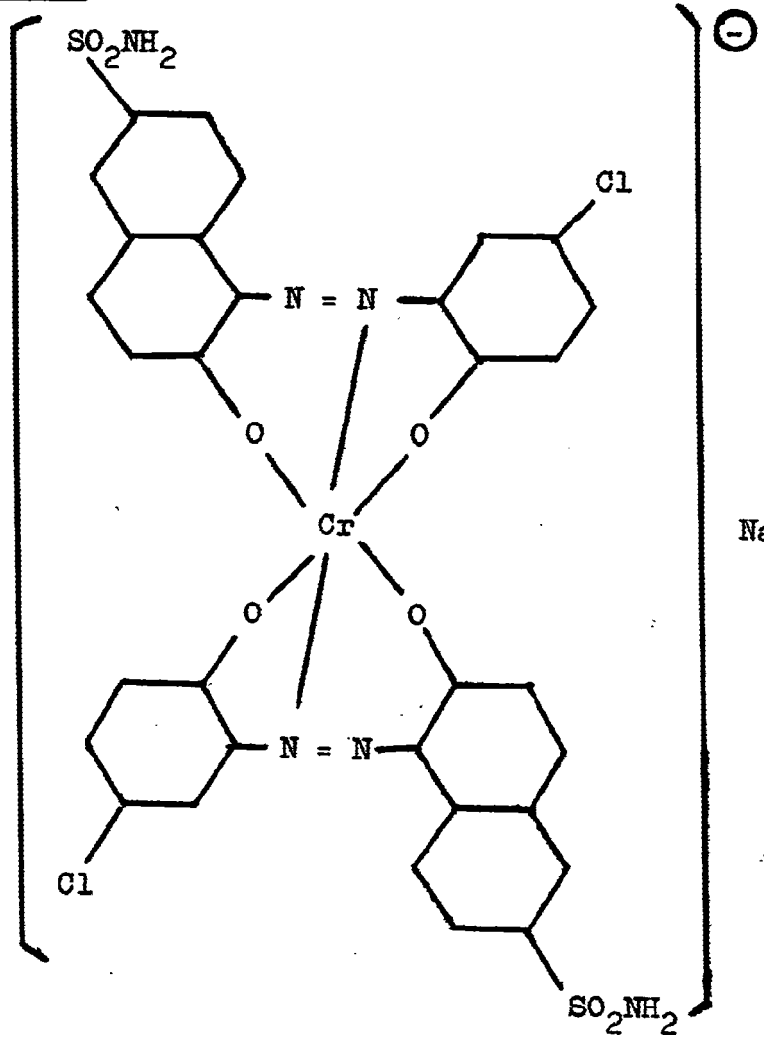


Quando se repitió el mismo tratamiento que anteriormente, excepto que se utilizaron 2,5 partes de un compuesto de urea representado por la siguiente fórmula estructural:



5 y 1 parte de performaldehído, en lugar del anterior compuesto de metilol-urea, se obtuvo el mismo colorante que anteriormente.

Ejemplo 4

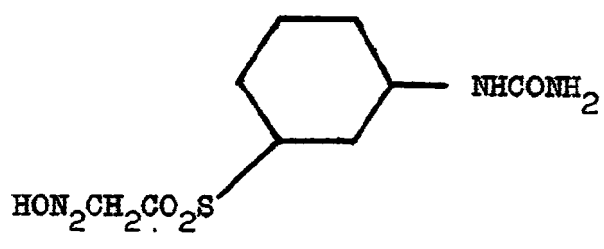


18.1.68.

30

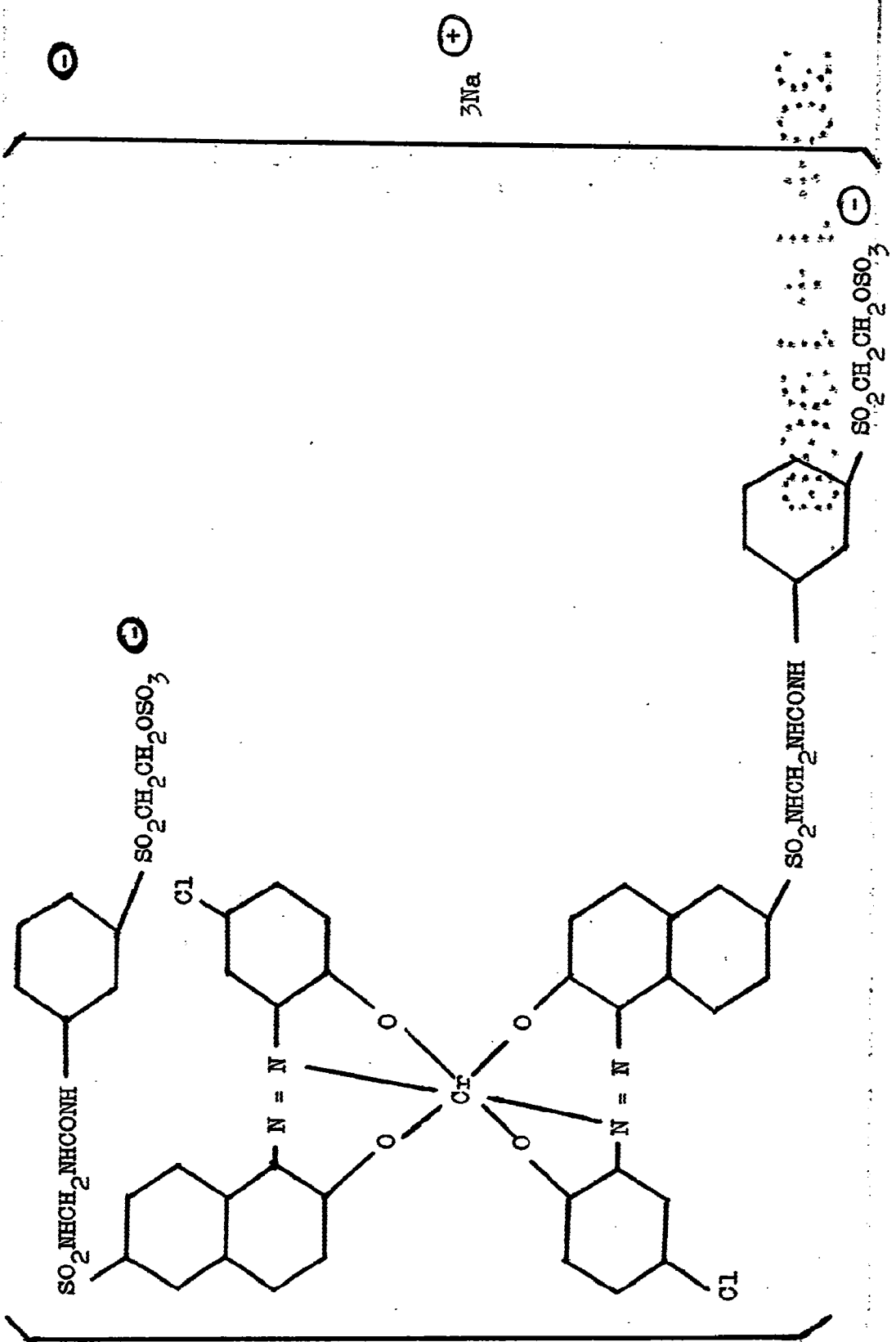


5 partes de un colorante representado por la fórmula estructural antes identificada y 2 partes de un compuesto de urea representado por la siguiente fórmula estructural:



5 y 1 parte de paraformaldehído fueron añadidas a 60 partes de ácido sulfúrico al 100%. Se repitió entonces el mismo tratamiento que en el ejemplo 3, para obtener un colorante púrpura representado por la siguiente fórmula estructural:

18.1.68.



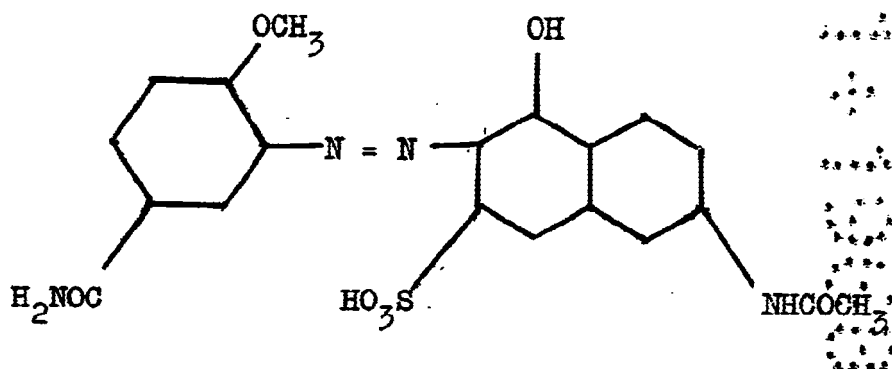
18.1.68.



En este ejemplo, cuando se utilizaron 3 partes de formalina acuosa al 30% en lugar del paraformaldehído, se obtuvieron los mismos resultados que anteriormente.

5

Ejemplo 5

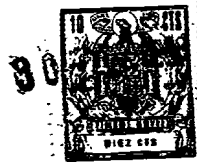


10

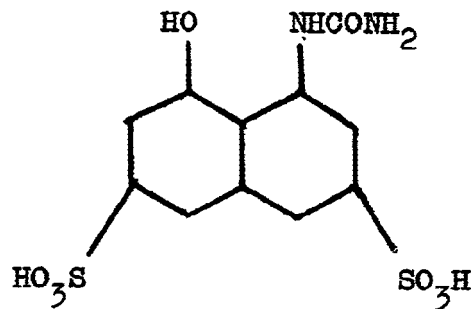
3 partes de un colorante representado por la fórmula estructural antes identificada y 3 partes del compuesto de metilol-urea utilizado en el ejemplo 2, fueron disueltas en 20 partes de un ácido sulfúrico al 98%, y la mezcla fue agitada a 20-25°C durante 15 horas. La mezcla fue vertida en 40 partes de hielo y agua, y el colorante precipitado fue filtrado. La torta resultante fue vertida en 30 partes de agua y fue neutralida con cenizas de sosa para ajustar el pH de la misma a 4-5. Se añadieron a esto 2 partes de sulfato de cobre cristalino y 1 parte de acetato de sodio cristalino, y la mezcla fue calentada hasta 90°C durante 6 horas. La mezcla fue sometida a salificación con adición a la misma de 4,5 partes de cloruro de sodio, fue filtrada y secada. Como resultado de ello, se obtuvo un colorante capaz de teñir el algodón en un matiz de Burdeos con buena solidez.

20

18.1.68.



Ejemplo 6



2 partes de un compuesto representado por la fórmula estructural antes identificada y 2 partes del compuesto de metilol-urea utilizado en el ejemplo 1 fueron disueltas en 10 partes de ácido sulfúrico al 100% a una temperatura menor de 10°C, y la mezcla fue agitada a 20-25°C durante 15 horas. Entonces, la mezcla fue vertida en 20 partes de hielo y agua y fue neutralizada con adición a la misma de cenizas de sosa para ajustar el pH de la misma a 6-7. Subsiguientemente, se efectuó la copulación añadiendo a la misma una solución diazoica obtenida diazotando 0,9 partes de ácido orto-anilino sulfónico de acuerdo con métodos usuales, y la solución resultante fue sometida a salificación con adición a la misma de cloruro de sodio en una cantidad correspondiente a 10 g/100 ml., fue filtrada y secada. Como resultado, se obtuvo el mismo colorante que el obtenido en el ejemplo 2.

Los colorantes indicados en (A) en la siguiente tabla 2, y los compuestos de metilol-urea o de urea indicados en (B) fueron utilizados como materiales de partida, con la condición de que en el caso de utilizar los compuestos de urea se utilizó al mismo tiempo paraformal-



dehído o formalina. Los mismos tratamientos que en los ejemplos 1 a 6 se efectuaron respectivamente para llevar a cabo la reacción en ácido sulfúrico, con el fin de obtener los colorantes capaces de teñir el algodón en el matiz indicado en (C) y con buenas solideces.

5

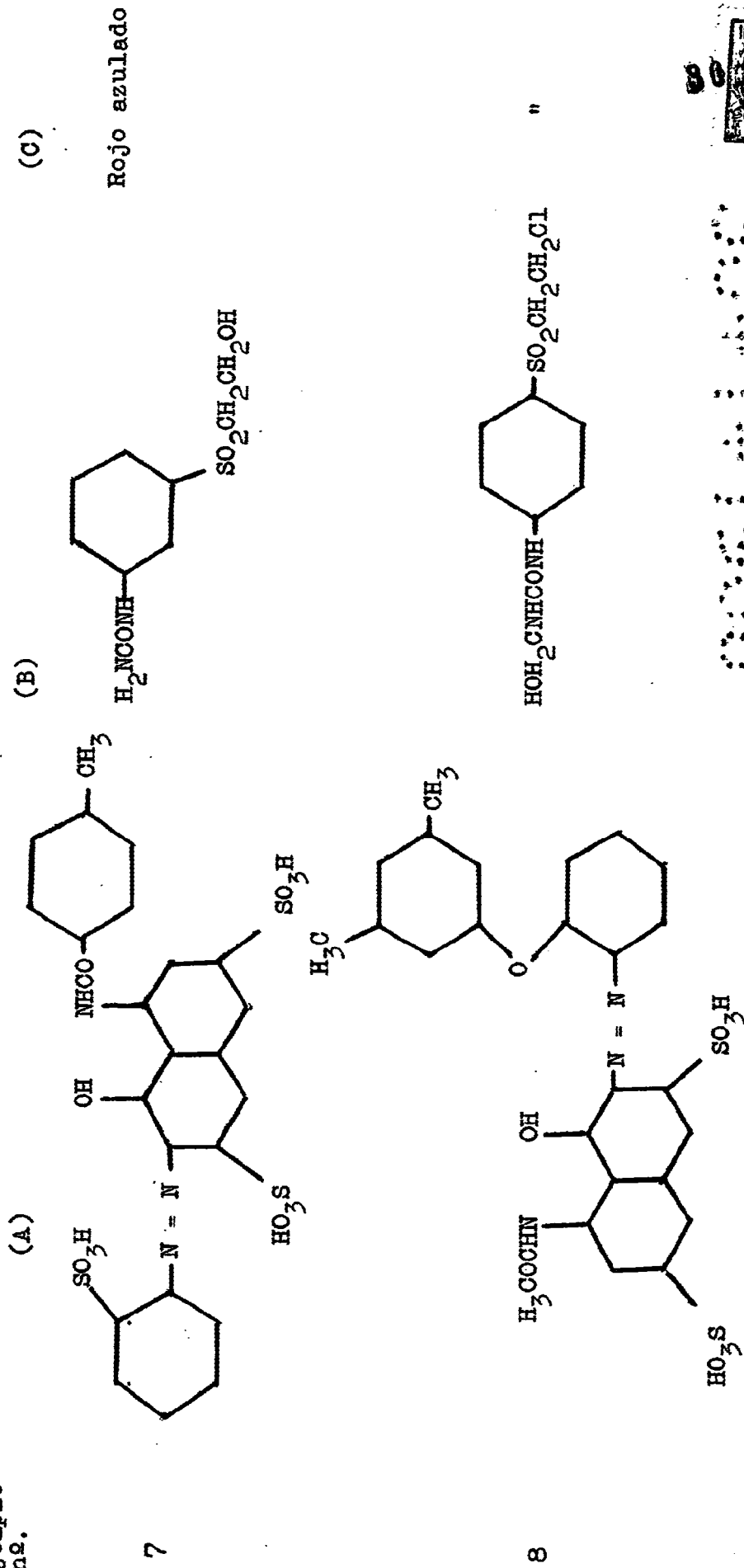


18.1.68.

18.1.68.

Tabla 2

Ejemplo
nº.

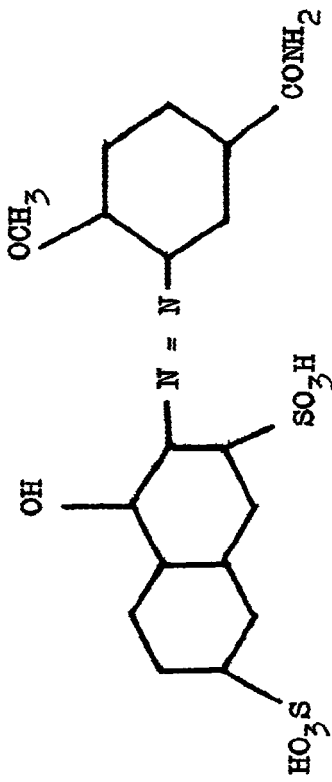


SECRET

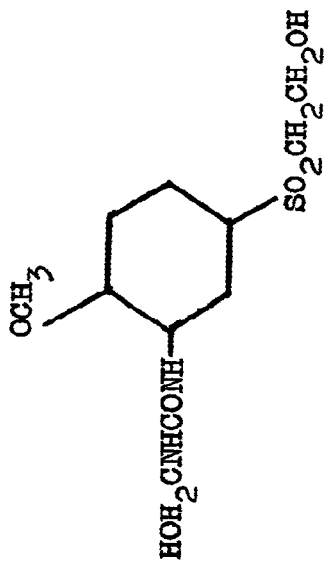


18.1.68.

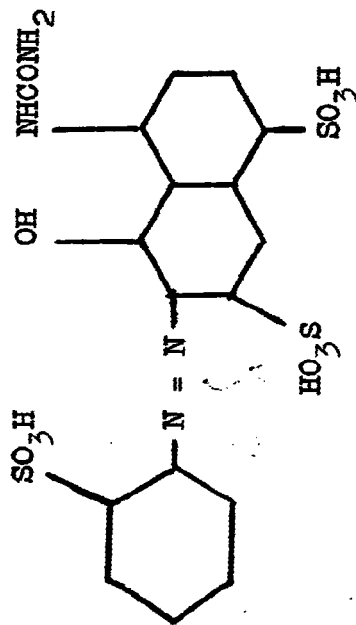
13



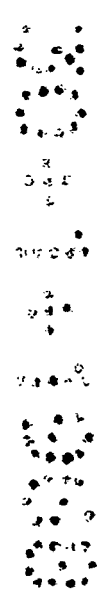
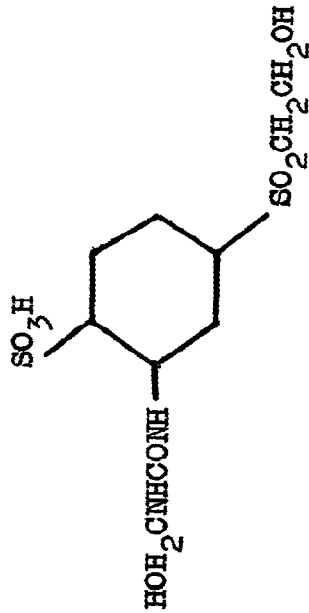
Rojo brillante



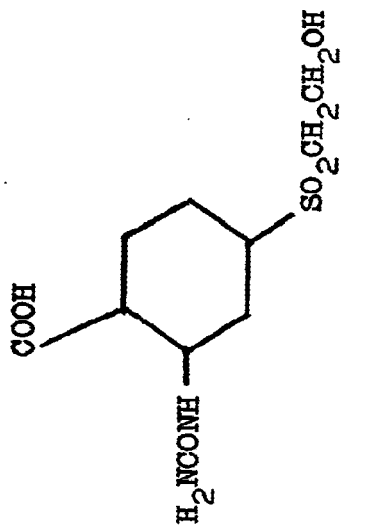
14



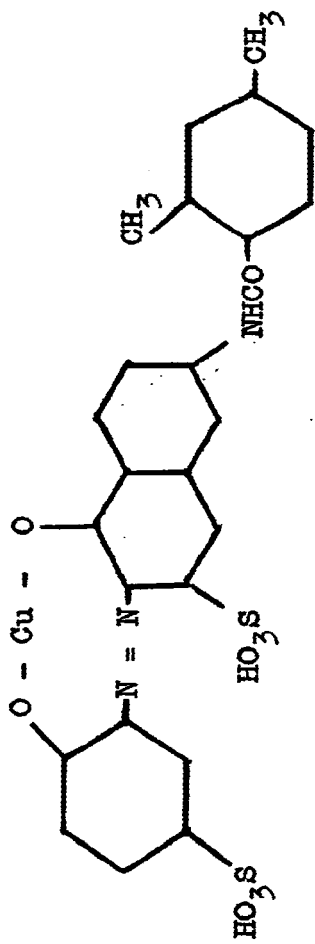
Rojo



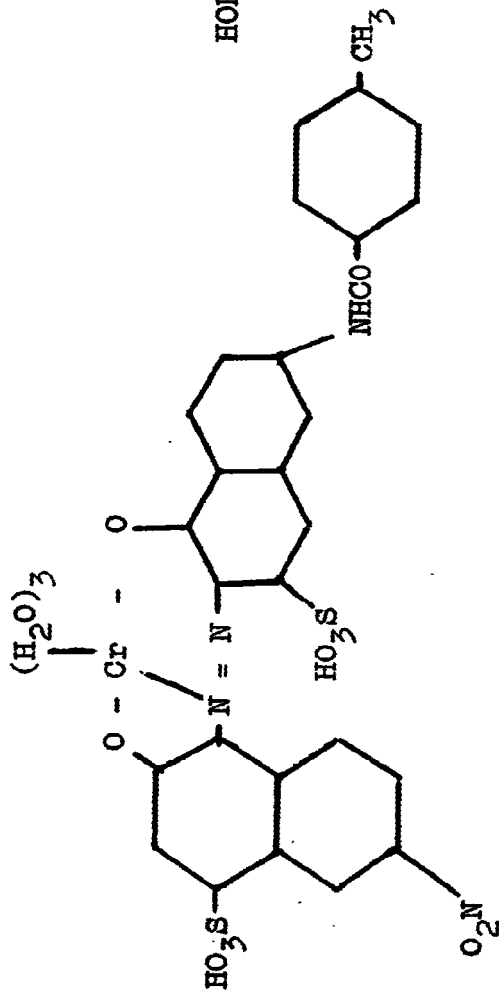
18.1.68.



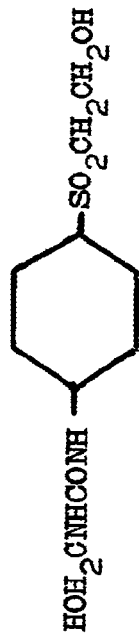
Rojo purpureo



15



16



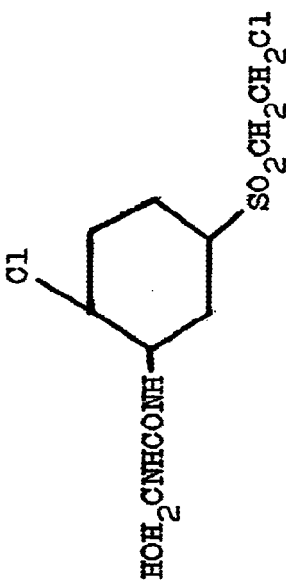
Gris azulado



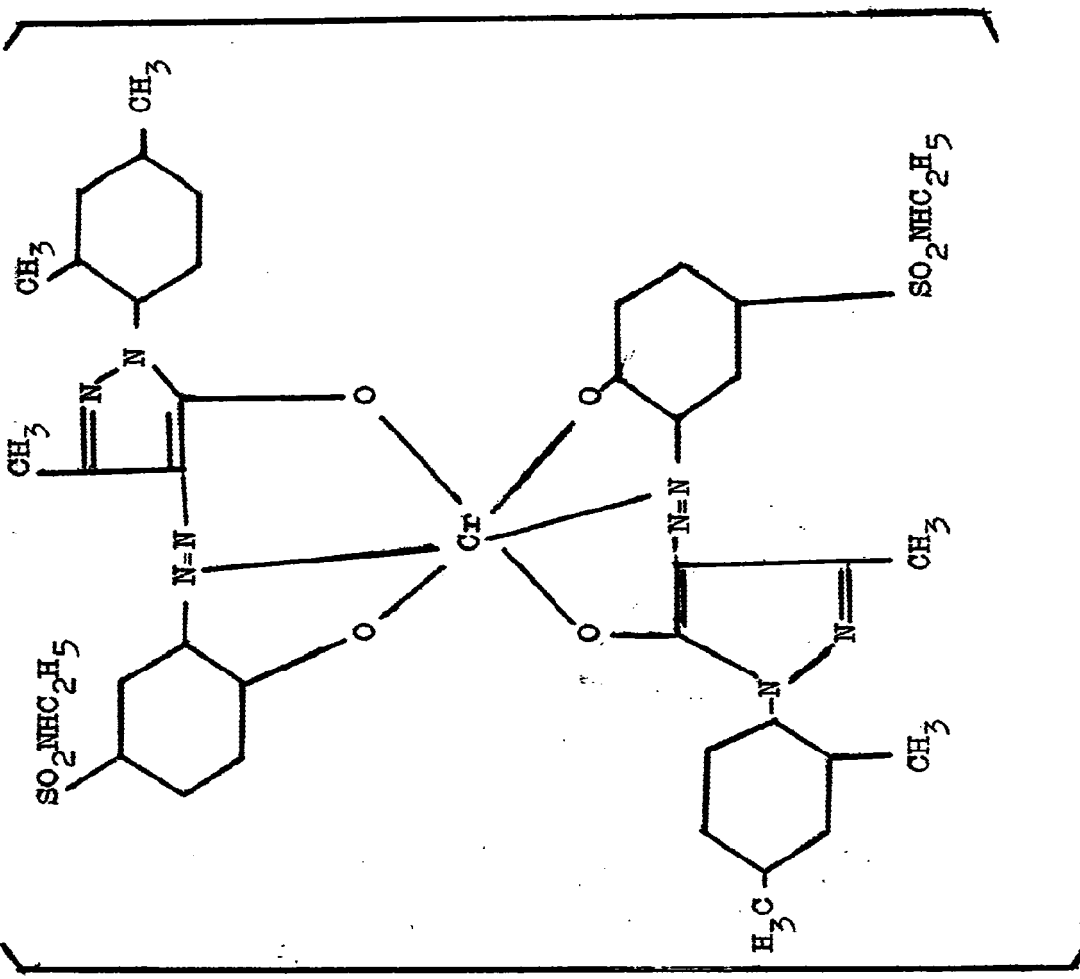
18.1.68

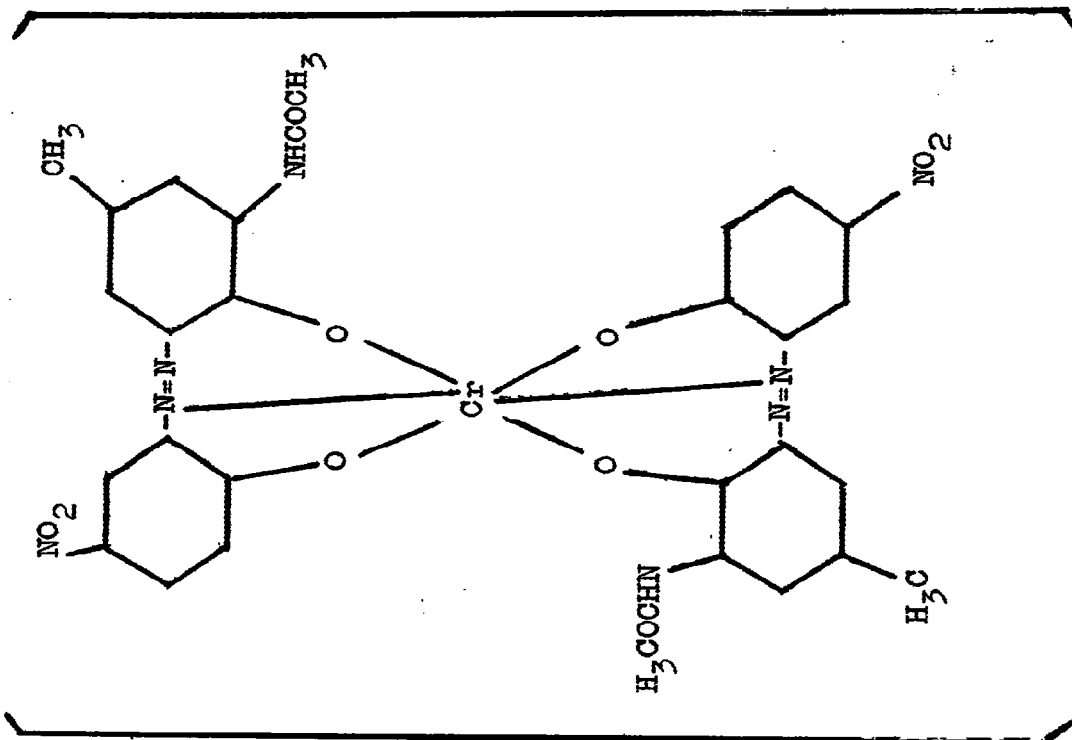


Amarillo



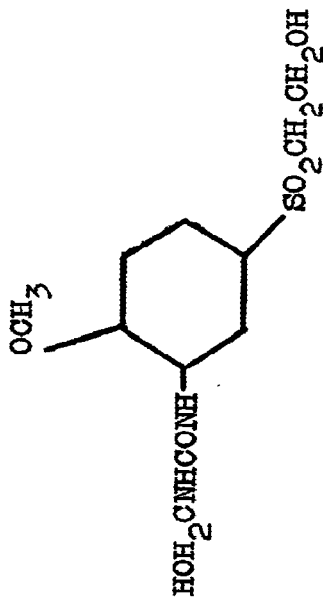
Na⁺



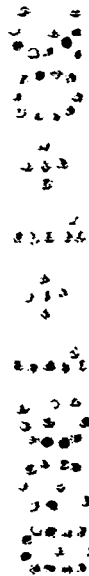


(-)

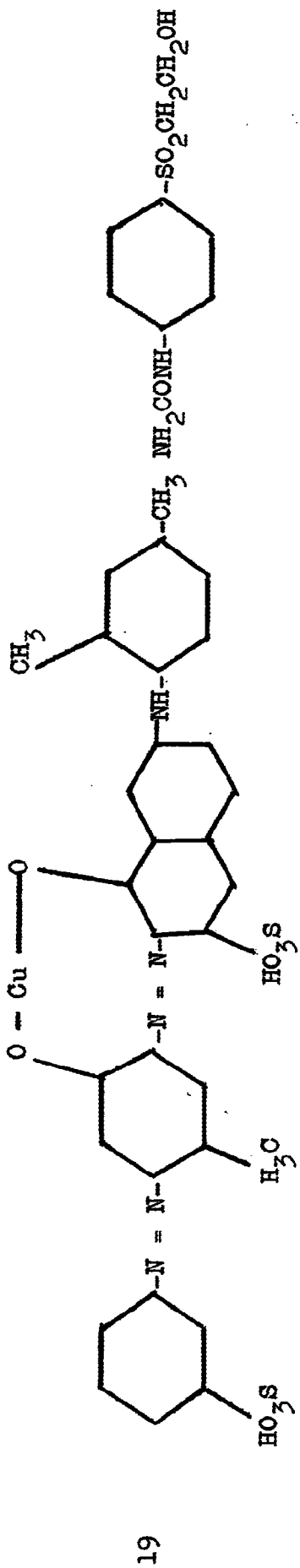
Na (+)



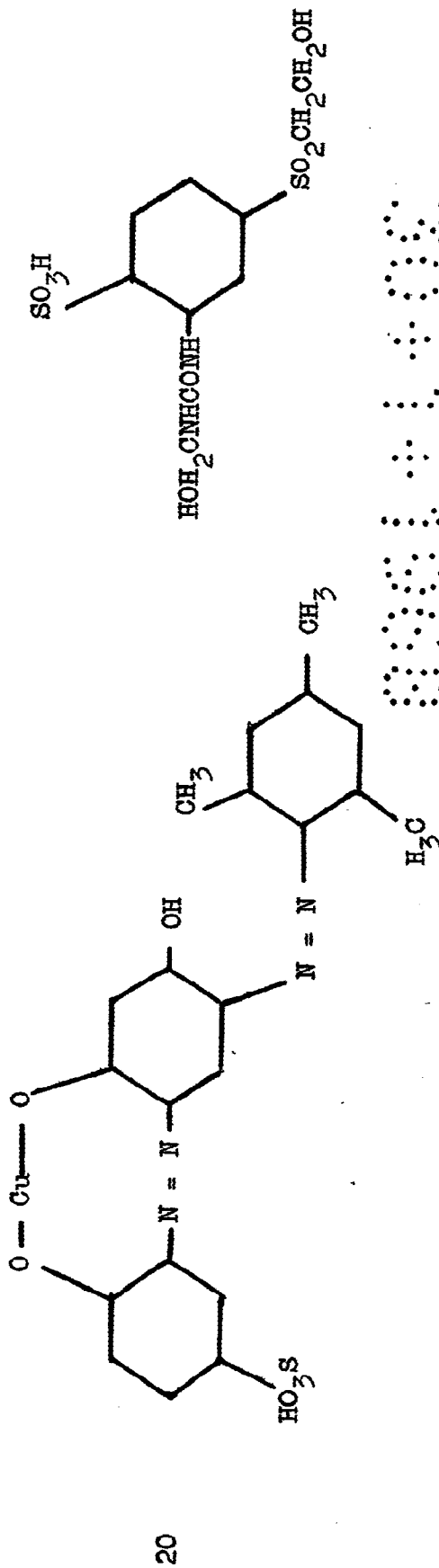
pardo



18.1.68.



Gris
verdo--
so



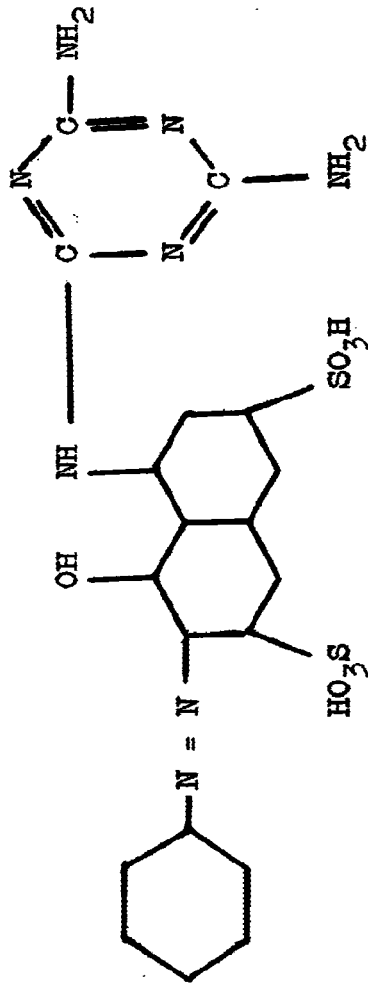
Pardo
amari-
lento

so

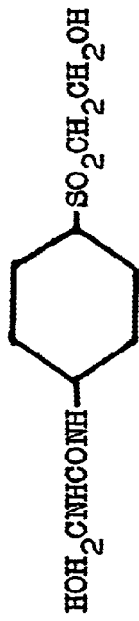


18.1.68.

21



Rojjo



00011408

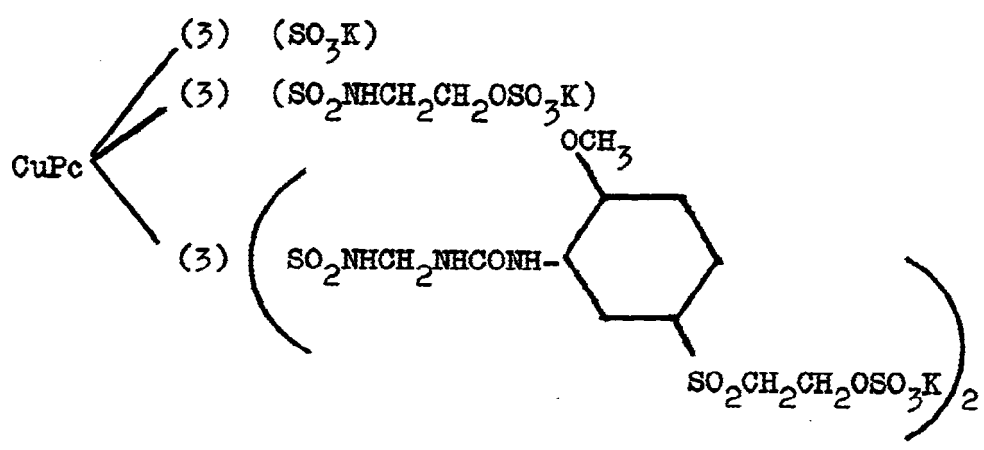




Ejemplo 22.

9,4 partes de cobre-ftalocianina-(3)-sulfo-
 -(3)-disulfonamida-(3)-sulfo-N-(beta-hidroxietil)amida
 fueron disueltas en 94 partes de ácido sulfúrico al 100%.

5 A la solución resultante se añadieron 5,5 partes de N-(3-
 (beta-hidroxietilsulfonil)-6-metoxifenil)-N'-metilpiperona,
 y la solución resultante fue agitada a 20°C durante 3 ho-
 ras. La mezcla de reacción fue vertida entonces en 600 par-
 tes de hielo y agua que contenían 60 partes de cloruro de
 10 potasio, y el precipitado resultante fue separado por fil-
 tración para obtener una torta húmeda. La torta húmeda
 fue suspendida entonces en 150 partes de una solución
 acuosa al 10% de cloruro de potasio. La solución resultan-
 te fue sometida a neutralización con cenizas de sosa para
 15 ajustar el pH de la solución a 6-7, y después fue filtra-
 da para obtener un colorante azul turquesa rojizo repre-
 sentado por la siguiente fórmula estructural

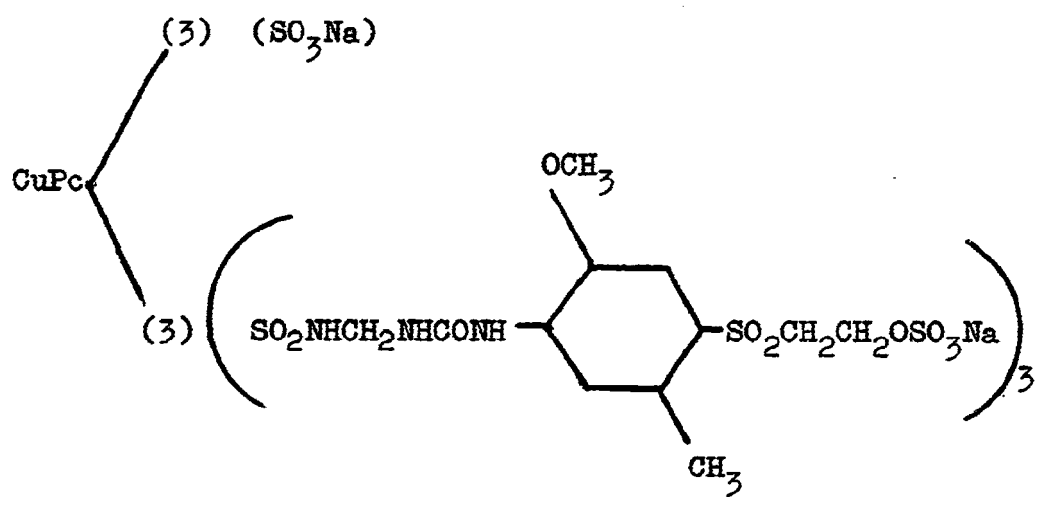


Ejemplo 23

8,9 partes de cobre-ftalocianina-(3)-sulfo-
 -(3)-trisulfonamida fueron disueltas en 89 partes de áci-
 20
 18.1.68.



do sulfúrico al 100%. A la solución resultante se añadieron
 7,5 partes de N- $\sqrt{4}$ -(beta-hidroxietilsulfonil)-6-metoxi-3-
 metilfenilurea y 3,0 partes de una solución acuosa al 30%
 de formalina, y la solución resultante fue agitada a 15 -
 5 20°C durante 10 horas. Entonces, la mezcla de reacción fue
 vertida en 500 partes de agua y hielo que contenían 50 par-
 tes de cloruro de sodio, y el precipitado resultante fue
 separado por filtración para obtener una torta húmeda. La
 torta húmeda fue suspendida entonces en 150 partes de una
 10 solución acuosa al 15% de cloruro de sodio. La solución
 resultante fue sometida a neutralización con cenizas de
 sosa para ajustar el pH de la solución a 6-7, y entonces
 fue filtrada para obtener un colorante azul turquesa, foji-
 zo representado por la siguiente fórmula estructural:



15 Ejemplo 24

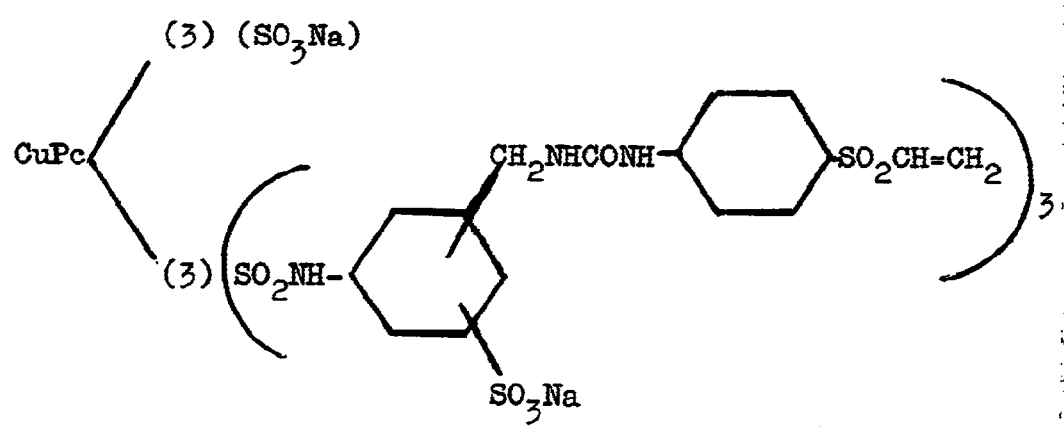
11,2 partes de cobre-ftalocianina-(3)-sulfo-
 -(3)-trisulfo-N-fenilamida fueron disueltas en 67 partes
 de ácido sulfúrico al 90%. A la solución resultante se
 añadieron 4,3 partes de N- $\sqrt{4}$ -(beta-hidroxi-etilsulfonil)
 20 fenilurea y 0,6 partes de paraformaldehído, y la solu-

18.1.68.



5 ción resultante fue hecha reaccionar a 20-25°C durante 5 horas, a lo que se añadieron gota a gota 50 partes de un ácido sulfúrico fumante al 65% al mismo tiempo que se enfriaba hasta una temperatura menor de 10°C. La solución fue agitada a 10°C durante 1 hora para efectuar la sulfonación.

10 La mezcla de reacción fue vertida en 700 partes de hielo y agua que contenían 70 partes de cloruro de sodio, y el precipitado resultante fue separado por filtración para obtener una torta húmeda. La torta húmeda fue suspendida entonces en 150 partes de una solución acuosa al 20% de cloruro de sodio, y la solución fue neutralizada con cenizas de sosa para ajustar el pH de la solución a 9. La solución fue agitada durante una hora al mismo tiempo que se mantenía el pH de la solución en 9, con adición de cenizas de sosa, y fue filtrada después para obtener un colorante azul turquesa representado por la siguiente fórmula estructural



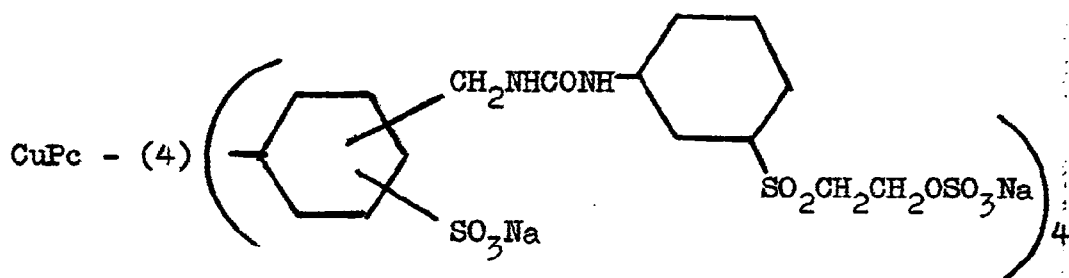
Ejemplo 25

21 8,8 partes de tetrafenil-cobre-ftalocianina fueron disueltas en 53 partes de ácido sulfúrico al 70%.

18.1.68.



A la solución resultante se añadieron 4,3 partes de N-β-
(beta-hidroxietilsulfonil)fenil7urea y 0,6 partes de para
formaldehido, y la reacción se efectuó a 15 - 20°C duran-
te 10 horas, a lo que se añadieron entonces, gota a gota,
5 40 partes de ácido sulfúrico fumante al 65% al mismo tiem-
po que se enfriaba hasta una temperatura menor de 10°C.
La solución fue agitada a 10°C durante 1 hora para efec-
tuar la sulfonación. La mezcla de reacción fue vertida en
10 600 partes de hielo y agua que contenían 60 partes de clo-
ruro de sodio, y el precipitado resultante fue separado
por filtración para obtener una torta húmeda. La torta
húmeda fue suspendida entonces en 150 partes de solución
acuosa al 15% de cloruro de sodio, y la solución fue neu-
tralizada con cenizas de sosa para ajustar el pH de la so-
lución a 6-7. Después la solución fue filtrada para obte-
ner un colorante verde representado por la siguiente fór-
mula estructural



Ejemplo 26

Cuando se repitió exactamente el mismo trata-
miento que en el ejemplo 22, excepto que se utilizaron
9,4 partes de níquel ftalocianina-(3)-sulfo-3-sulfonamida
-3-sulfo-N-(beta-hidroxietil)amida, en lugar de 9,4 par-

22
18.1.68.



tes de la cobre-ftalocianina-(3)-sulfo-(3)-disulfonamida-(3)-sulfo-N-(beta-hidroxietil)amida, se obtuvo un colorante que tenía un matiz de color verde azulado.

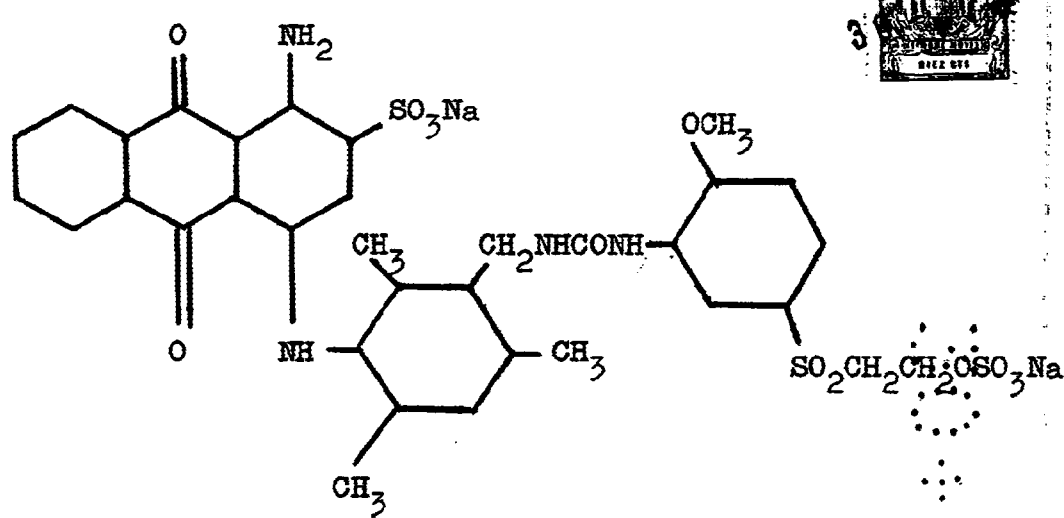
Ejemplo 27

5 Cuando se repitió el mismo tratamiento que en el ejemplo 24 excepto que se utilizaron 10,4 partes de cobre ftalocianina-(3)-sulfo-(3)-sulfonamida-(3)-disulfo-N-fenilamida, en lugar de 11,2 partes de la cobre-ftalocianina-(3)-sulfo-(3)-trisulfo-N-fenilamida, se obtuvo un colorante que tenía un matiz de color azul turquesa.

Ejemplo 28

15 4,4 partes de ácido 1-amino-4(2',4',6'-trimetilfenilamino)-antraquinona-2-sulfónico fueron disueltas en 40 partes de ácido sulfúrico concentrado. A la solución resultante, se añadieron 2,8 partes de N-3-(beta-hidroxietilsulfonil)-6-metoxifenil-N-metilol-urea, y la mezcla resultante fue agitada a 20°C durante 3 horas. Entonces, la mezcla de reacción fue vertida en 200 partes de hielo y agua que contenían 20 partes de cloruro de sodio, y el precipitado resultante fue separado por filtración para obtener una torta húmeda. La torta húmeda fue suspendida entonces en 100 partes de solución acuosa al 15% de cloruro de sodio, la solución fue neutralizada con cenizas de sosa para ajustar el pH de la solución a 6-7, y después fue filtrada para obtener un colorante azul rojizo representado por la siguiente fórmula estructural:

18.1.68.



Ejemplo 29

4,3 partes de 1,4-diamino-2-fenoxiantraquinon
 -3-sulfonato sódico, fueron disueltas en 40 partes de un
 ácido sulfúrico al 90% a una temperatura menor de 10°C. A
 la solución resultante se añadieron 2,5 partes de N-(4-be
 ta-(hidroxietilsulfonil)-fenil)-N'-metilolurea y la reac-
 ción se efectuó a 10-15°C durante 3 horas, a lo cual se
 añadieron, gota a gota, 35 partes de ácido sulfúrico fu-
 mante al 65%, al mismo tiempo que se enfriaba hasta una
 temperatura menor de 10°C. La solución resultante fue agi-
 tada durante una hora para efectuar la sulfonación. La
 mezcla de reacción fue vertida en 400 partes de hielo y
 agua que contenían 40 partes de cloruro de potasio, y el
 precipitado resultante fue separado para obtener una tor-
 ta húmeda.

La torta húmeda fue suspendida entonces en
 100 partes de una solución acuosa al 15% de cloruro de so-
 dio, la solución resultante fue neutralizada con cenizas
 de sosa para ajustar el pH de la solución a 6-7, y enton-
 ces fue separada para obtener un colorante violeta azula-

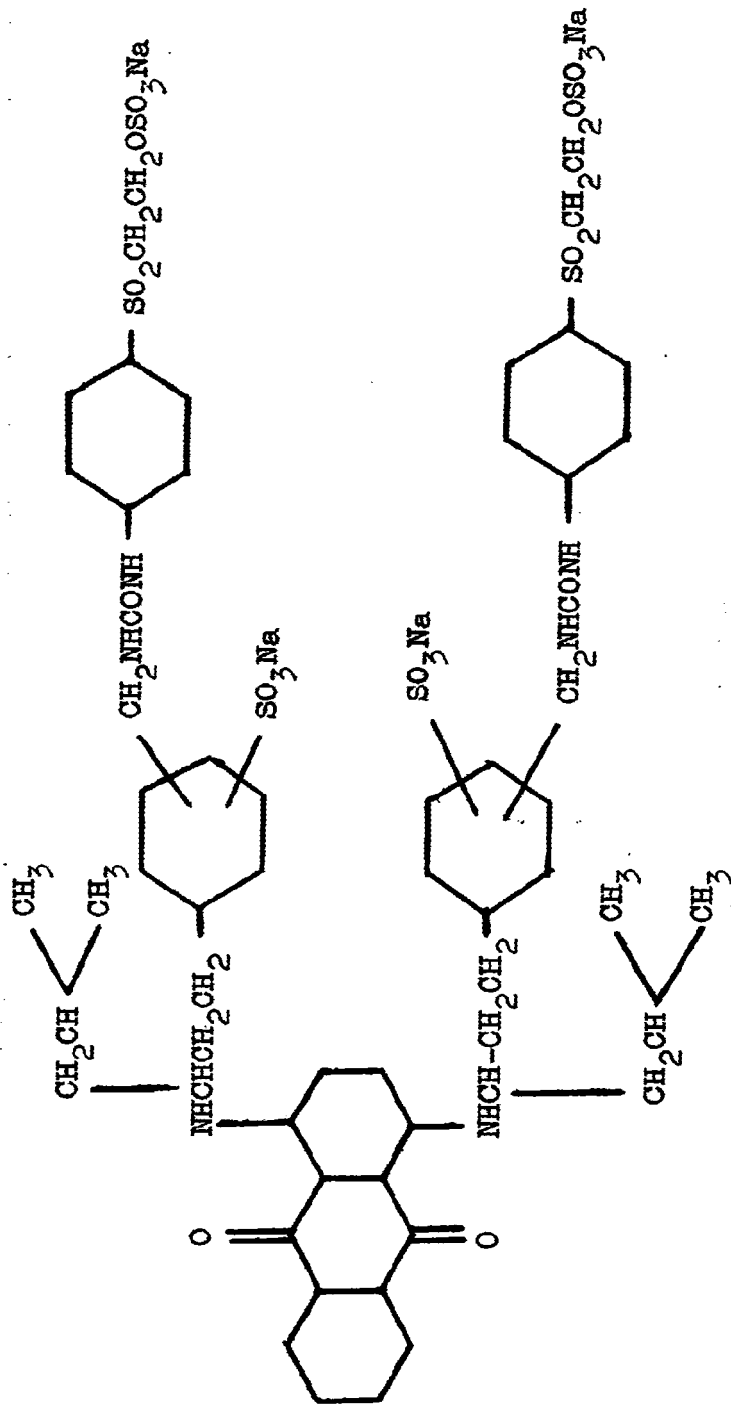
18.1.68.



Ejemplo 30

5,8 partes de 1,4-bis[α -isobutil-gamma-fenil]propilamino]-antraquinona fueron disueltas en 50 partes de ácido sulfúrico concentrado al 90% a una temperatura menor de 10°C. A la solución resultante, se añadieron 4,3 partes de N-[4-beta-(hidroxietilsulfonil)fenil]urea y 0,6 partes de paraformaldehído, y la reacción se efectuó a 15-20°C. durante 10 horas. La mezcla de reacción fue vertida entonces en 300 partes de hielo y agua que contenían 20 partes de cloruro de sodio, y el precipitado resultante fue separado por filtración, y después el precipitado fue lavado con una solución acuosa al 10% de cloruro de sodio hasta que el filtrado se hizo casi neutro y fue secado a temperatura baja. La torta secada resultante fue disuelta en 60 partes de un ácido sulfúrico fumante al 10%, y la solución fue agitada a 10-15°C durante 2 horas. Después, la mezcla de reacción fue vertida en 200 partes de hielo y agua que contenían 30 partes de cloruro de potasio, y el precipitado resultante fue separado por filtración para obtener una torta húmeda. La torta húmeda fue suspendida en 100 partes de una solución acuosa al 15% de cloruro de potasio, la solución fue neutralizada con cenizas de sosa para ajustar el pH de la solución a 6-7, y después fue filtrada para obtener un colorante azul celeste representado por la siguiente fórmula estructural

18.1.68.



00011408

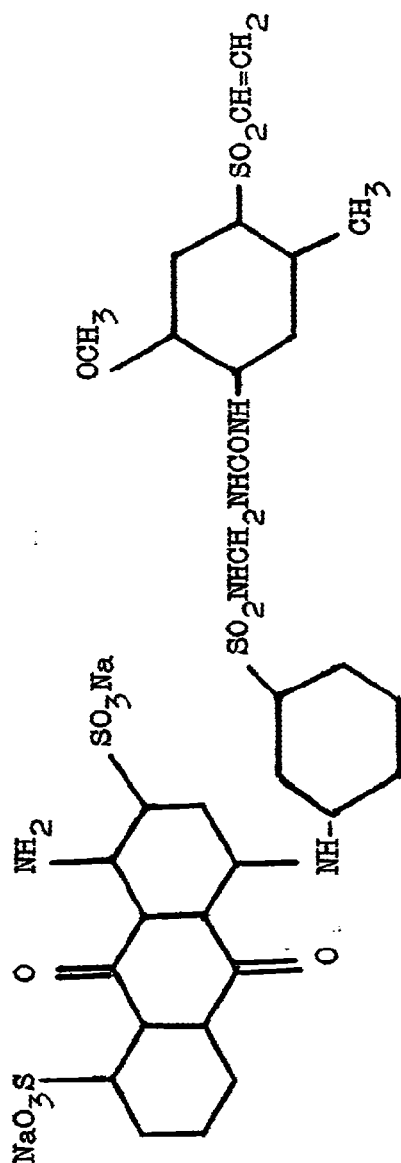
18.1.68.



Ejemplo 31

5,5 partes de ácido 1-amino-4-(3'-sulfamilfe-
nilamino)-antraquinona-2,8-disulfónico fueron disueltas
en 50 partes de ácido sulfúrico concentrado. A la solu-
5 ción resultante se añadieron 2,5 partes de N- $\sqrt{4}$ -(beta-hi-
droxietilsulfonil)-6-metoxi-3-metilfenil]urea y 1,0 par-
tes de una solución acuosa al 30% de formalina, y la reac-
ción se efectuó a 15-20°C durante 5 horas. La mezcla de
reacción fue vertida en 250 partes de hielo y agua que
10 contenían 15% de cloruro de potasio, y el precipitado re-
sultante fue separado por filtración para obtener una tor-
ta húmeda. La torta húmeda fue suspendida entonces en 100
partes de una solución acuosa al 15% de cloruro de pota-
sio, la solución fue neutralizada con cenizas de soda has-
15 ta que el pH de la solución fue ajustado a 9, y la solu-
ción fue agitada durante 1 hora al mismo tiempo que se man-
tenía su pH en 9, y después fue separada por filtración
para obtener un colorante azul representado por la si-
guiente fórmula estructural

18.1.68.



SECRET

5

Los siguientes ejemplos muestran los matices de colorantes obtenidos de acuerdo con el mismo tratamiento exactamente que en el ejemplo 28, excepto que se utilizaron respectivamente los derivados de antraquinona siguientes, en lugar de 4,4 partes del ácido 1-amino-4-(2', 4', 6'-trimetilfenilamino)antraquinona-2-sulfónico utilizado en el ejemplo 28.

18.1.68.



Ejemplo Nº	Nombre del derivado de antraquinona utilizado	Cantidad utilizada	Matices
32	Acido 1-amino-4-(4'-clorofenoxi)fenilamino-7-antraquinona-2-sulfónico	5,2 partes	Azul
5 33	Acido 1-amino-4-(2'-metoxi-fenilamino)-antraquinona-2,8-disulfónico	5,0 partes	Azul verdoso.
34	Acido 1-ciclohexilamino-4(2',4',6'-trimetil-fenilamino)antraquinona-6-sulfónico	5,1 partes	Azul
10 35	Acido 1,4-bis(alfa-metil-gamma-fenil)propilamino-7-antraquinona-6-sulfónico	3,0 partes	Azul verdoso.
36	1,4-bis(4'-metil-2'-sulfamifenilamino)-antraquinona	2,9 partes	Verde azulado.
15 37	Acido 1,4-diamino-2-fenoxi-antraquinona-3-sulfónico	4,1 partes	Verde azulado
38	N-metil-(2',4'-disulfamifenilamino)-1,9-antrapiridona	2,5 partes	Rojo

20 Los siguientes ejemplos muestran los matices de colorantes obtenidos de acuerdo con un tratamiento exactamente igual que el del ejemplo 29, excepto que se utilizaron respectivamente los derivados de antraquinona siguientes, en lugar de 4,3 partes del 1,4-diamino-2-fenoxi-antraquinona-3-sulfonato de sodio que se utiliza en

25 el ejemplo 29.



Ejemplo Nº.	Nombre del derivado de antraquinona utilizado	Cantidad utilizada	Matices
5	39 Acido 1-amino-4-(2'-metoxifenilamino)antraquinona-2-sulfónico	4,2 partes	Azul verdoso
	40 1-ciclohexil-amino-4-(4'-etoxifenilamino)-antraquinona	4,1 partes	Azul verdoso
10	41 1,4-bis-(4'-(4''-clorofenoxi)-fenilamino)-antraquinona	3,2 partes	Verde azulado
	42 1-amino-2-fenoxi-4-(2',4',6'-trimetilfenilamino)antraquinona	4,4 partes	Púrpura
	43 1,4-diamino-2,3-bisfenoxiantraquinona	2,1 partes	Púrpura rojizo
15	44 Acido 1,4-diamino-2(4'-metilfenoxi) antraquinona-3-sulfónico	4,4 partes	Azul rojizo

20 Los siguientes ejemplos muestran los matices de los colorantes obtenidos de acuerdo con exactamente el mismo tratamiento que en el ejemplo 30, excepto que se utilizaron respectivamente los siguientes derivados de antraquinona en lugar de 2,9 partes de la 1,4-bis-(alfa-isobutil-gamma-fenil)propilamino/antraquinona que se utiliza en el ejemplo 30.

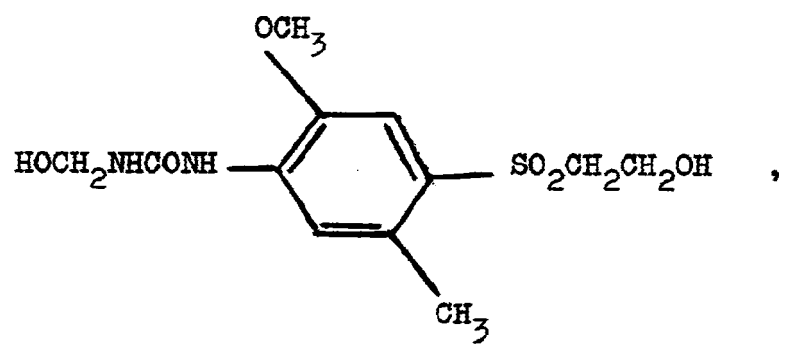
18.1.68.



Ejemplos Nº.	Nombre del derivado de antraquinona utilizado	Cantidad utilizada	Matices utilizados
45	Acido 1-amino-4-(2',4',6'-trimetilfenilamino)-antraquinona-2-sulfónico	4,4 partes	Azul rojizo
5 46	1,4-bis[(alfa-metil-gamma-fenil)propilamino]-5,8-dihidroxiantraquinona	2,6 partes	Azul verdoso
47	1,4-bis[(alfa-metil-gamma-fenil)-propilamino]-6,7-dihidroxiantraquinona	2,8 partes	Azul Verdoso
10 48	1,4-bis(2'-bencil-ciclohexilamino)antraquinona	2,9 partes	Azul

Ejemplo 49

15 6,1 partes de un colorante que tiene la fórmula estructural mostrada en Color Index, Parte II No 45220, fueron disueltas en 50 partes de ácido sulfúrico al 100% a una temperatura menor de 20°C. A la solución resultante se añadieron 6,3 partes del compuesto representado por la siguiente fórmula:



20 y la reacción se efectuó entonces a 60-65°C durante 10 horas.

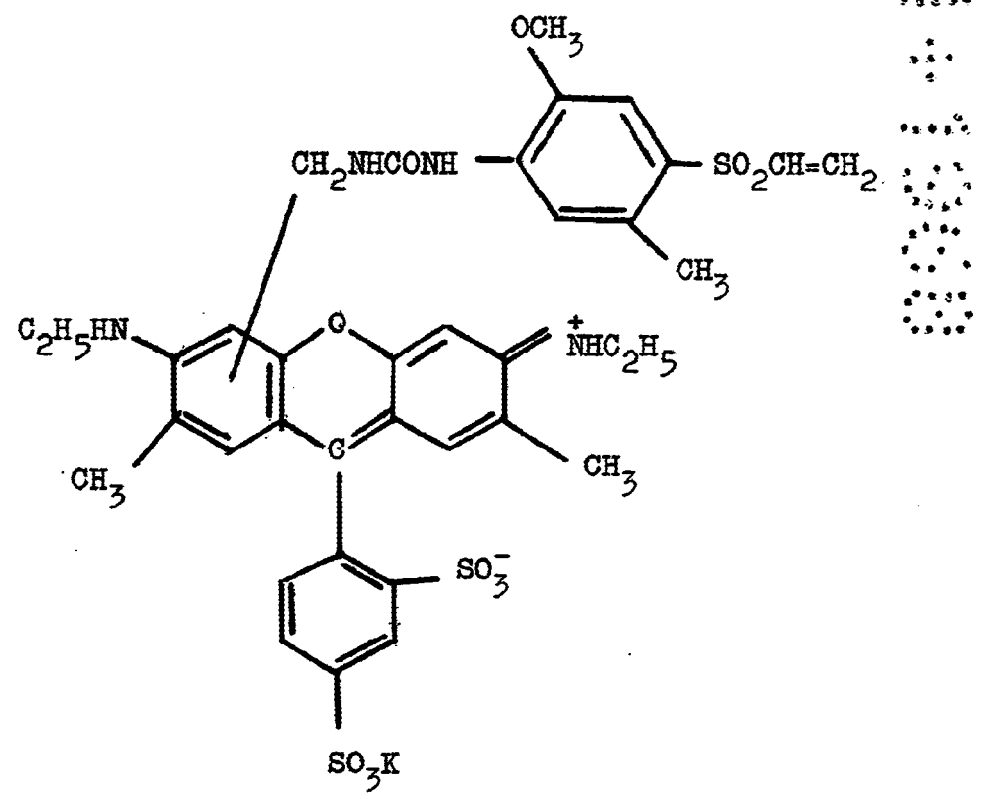
23 La mezcla de reacción fue vertida en 250 partes de hielo y agua. A la solución resultante se añadió-

18.1.68.



5

ron cuidadosamente aproximadamente 50 partes de hidroxido de calcio, al mismo tiempo que se enfriaba con hielo para ajustar el pH de la solución a 6. El yeso resultante fue separado por filtración. Después de lavar con agua caliente, el pH del filtrado fue ajustado a 8-9 con cenizas de sosa, el filtrado fue agitado durante 1 hora y fue salifi cado con cloruro de potasio para obtener un colorante ro jo azulado claro representado por la siguiente fórmula estructural:



10

Ejemplo 50

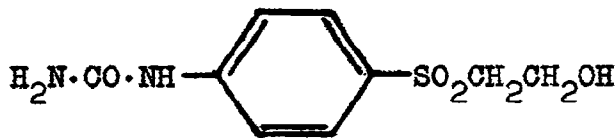
5,8 partes de un colorante que tiene la fórmula estructural mostrada en Color Index, parte II, N^o 45100 fueron disueltas en 45 partes de ácido sulfúrico al 100% a una temperatura menor de 20°C. A la solución resul tante, se añadieron 4,9 partes del compuesto representado

15

18.1.68.

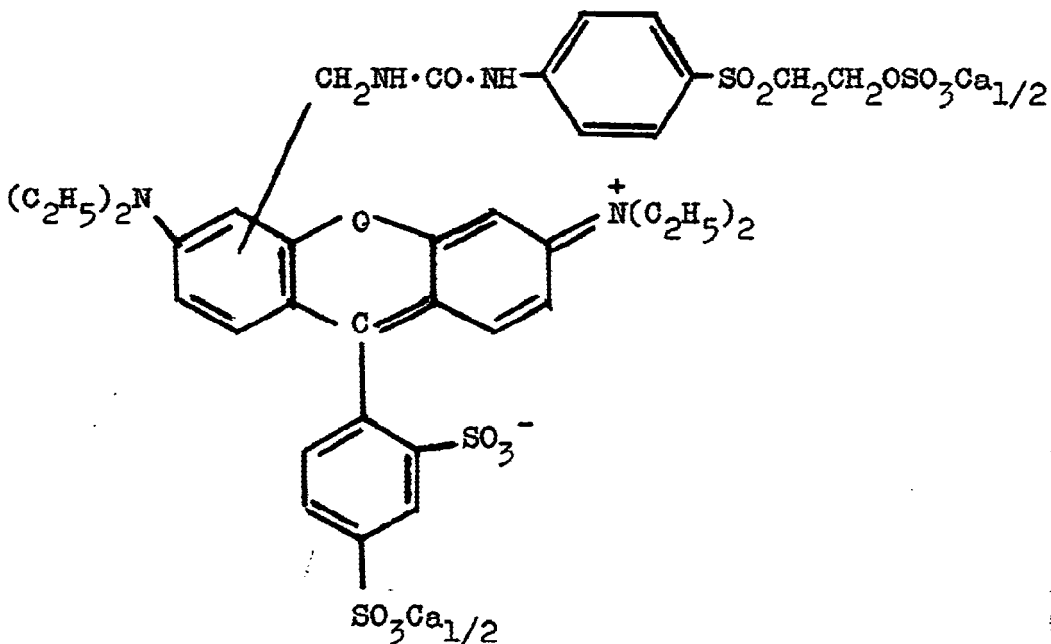


por la fórmula



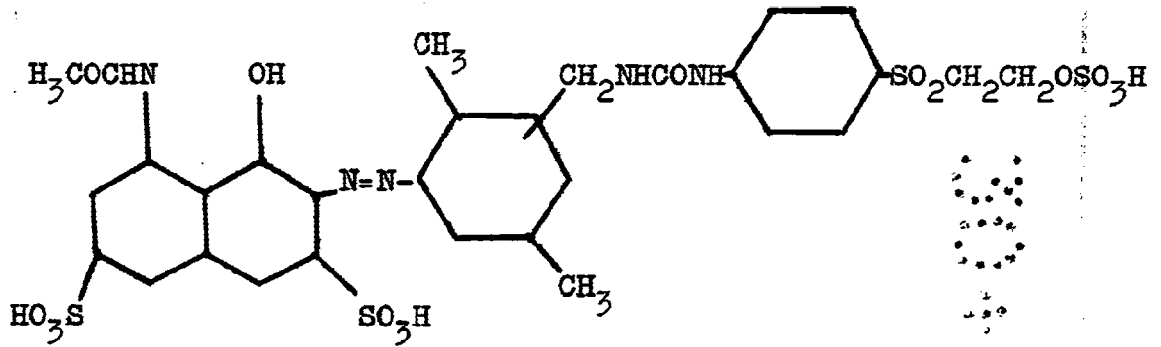
5 y la mezcla de reacción fue agitada a 20-25°C durante 3 horas. Después de esto, se añadieron 0,6 partes de paraformaldehído a la mezcla y la reacción se efectuó entonces a 45-50°C durante 20 horas.

10 La mezcla de reacción fue vertida en 250 partes de hielo y agua. A la solución resultante se añadieron cuidadosamente aproximadamente 45 partes de hidróxido de calcio al mismo tiempo que se enfriaba con hielo para ajustar el pH de la solución a 6. El yeso resultante fue separado por filtración. Después de lavar con agua caliente, las aguas madres y el agua de lavado fueron combinadas y concentradas hasta sequedad para obtener un colorante rojo azulado claro representado por la fórmula,



18.1.68.

Ejemplo 51



5

10

15

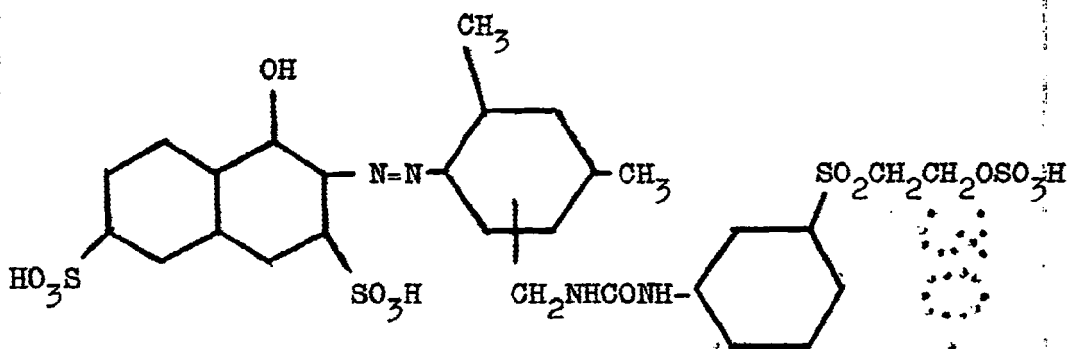
0,3 partes de un colorante representado por la fórmula estructural antes identificada fueron disueltas en 200 partes de agua, y después de la adición de 10 partes de sulfato de sodio anhidro o cloruro de sodio a esto, se sumergieron en la misma 10 partes de algodón. La mezcla resultante fue calentada hasta 60°C. Subsiguientemente, se añadieron a la mezcla 2 partes de fosfato trisódico cristalino ó 0,2 partes de hidroxido de sodio de 40° Be y 1 parte de carbonato de sodio, y se sometió a teñido durante 1 hora a esta temperatura.

Después de lavar con agua y enjabonar, se obtuvo un producto teñido de color rojo azulado claro que era sólido o resistente frente a la luz del sol y al lavado.

, 18.1.68.

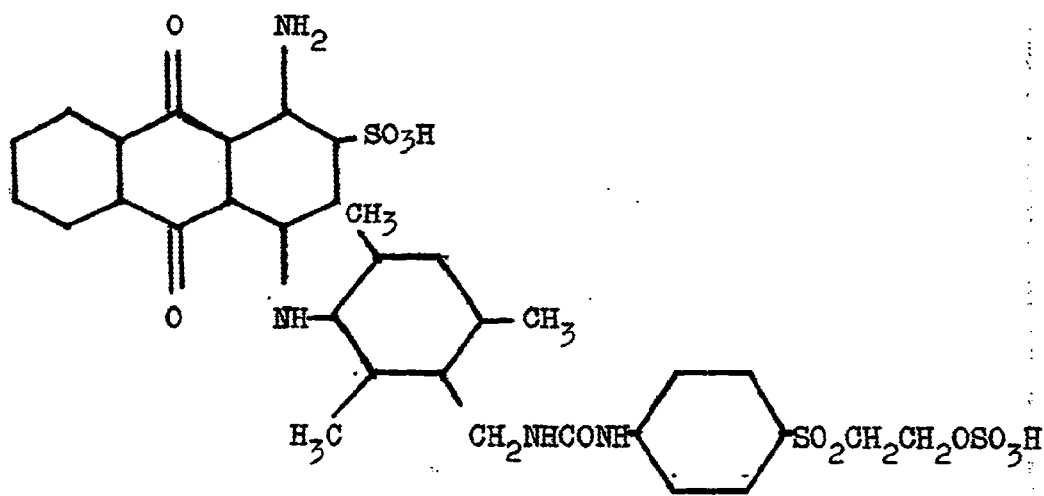


Ejemplo 52



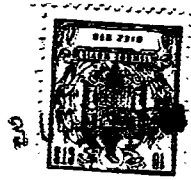
2 partes de un colorante representado por la fórmula estructural antes identificada, 10 partes de urea y 2 partes de bicarbonato de sodio fueron disueltas en 100 partes de agua a una temperatura menor de 20°C. Una tela de algodón fue impregnada con esta solución y fue secada preliminarmente. La tela de algodón fue tratada con vapor de agua a 100-103°C durante 7 a 10 minutos y después fue lavada con agua y enjabonada para obtener un producto teñido de color rojo brillante claro que era sólido o resistente a la luz del sol y al lavado.

Ejemplo 53



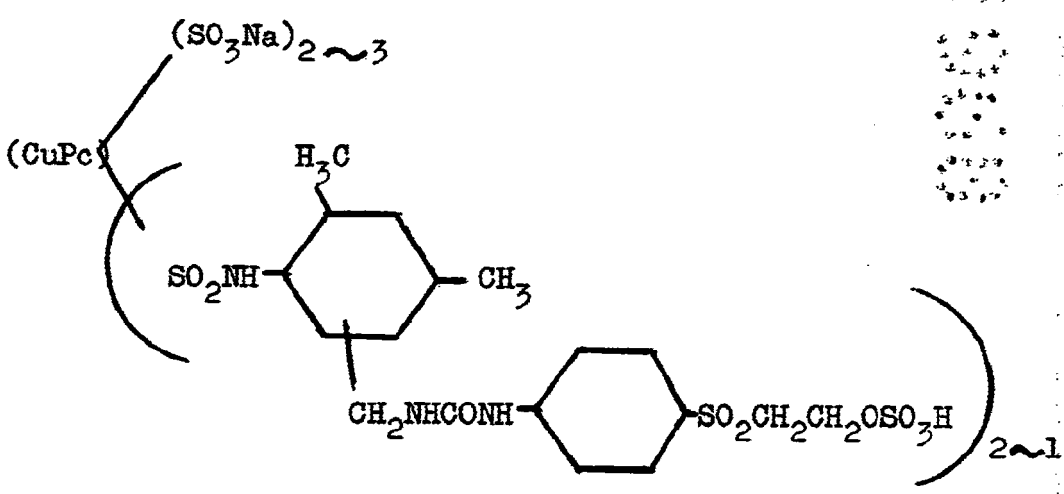
13
18.1.68.

2 partes de un colorante representado por la



fórmula estructural antes identificada, 3 partes de bicar
 bonato de sodio y 5 partes de urea fueron disueltas en
 100 partes de agua a una temperatura menor de 20°C. Una
 tela de algodón fue impregnada con la solución acuosa así
 5 obtenida y fue secada preliminarmente. Entonces, la tela
 de algodón fue calentada a 140°C durante 2 minutos, fue
 lavada subsiguientemente con agua, y fue enjabonada para
 obtener un producto teñido de color azul claro que era só
 lido o resistente frente a la luz del sol y al lavado.

10 Ejemplo 54



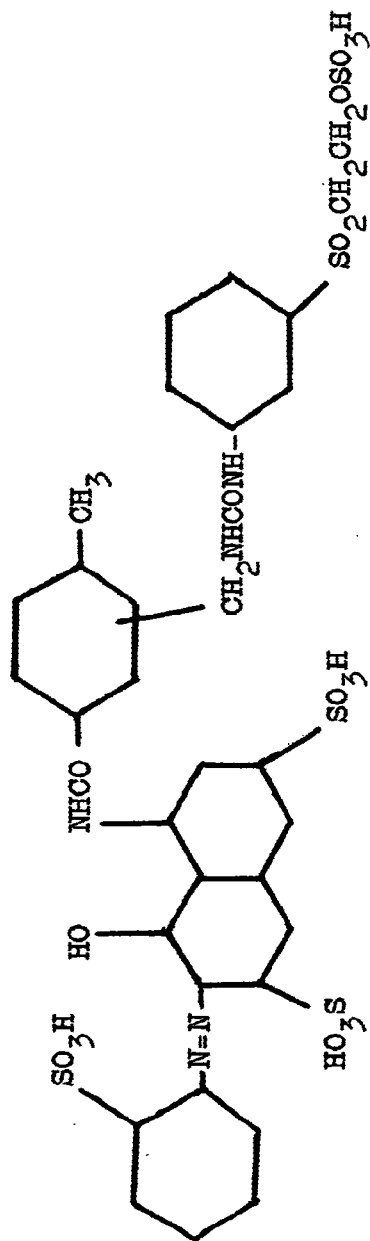
en que CuPc representa un núcleo de cobre-ftalocianina.

2 partes de un colorante representado por la
 fórmula estructural antes identificada, 1 parte de fosfa
 to trisódico y 1 parte de hidroxido de sodio de 40° Be,
 10 fueron disueltas en 100 partes de agua. Una tela de algo
 dón fue impregnada con la solución acuosa así obtenida, y
 fue enrollada tal como estaba. La tela de algodón así en
 rollada fue dejada reposar a 40°C durante 10 horas, y des
 14 pués fue lavada con agua y enjabonada para obtener un pro



ducto teñido de color azul claro que era sólido o resistente frente a la luz del sol y al lavado.

Ejemplo 55

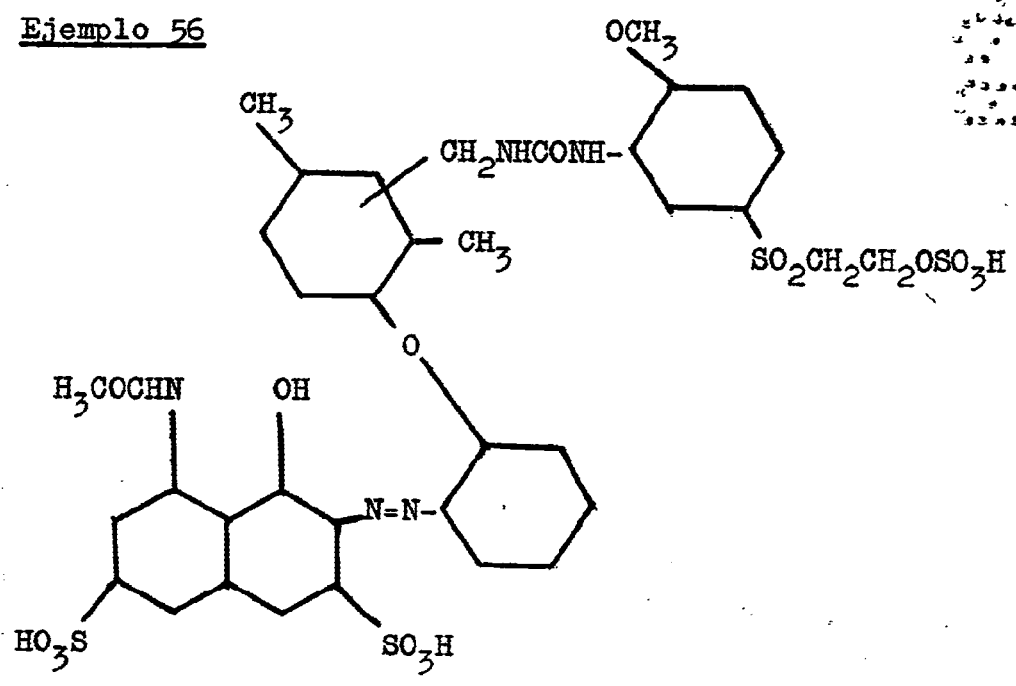


18.1.68.



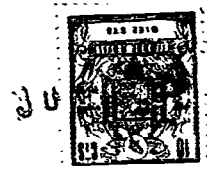
2 partes de un colorante representado por la fórmula estructural antes identificada fueron disueltas en 100 partes de agua. Una tela de algodón fue impregnada con la solución acuosa así obtenida y fue secada preliminarmente. La tela de algodón fue impregnada entonces con una solución acuosa que contenía 20 partes de cloruro de sodio, y 2 partes de hidroxido de sodio disuelto en 100 partes de agua. Entonces, la tela de algodón fue tratada con vapor de agua a 100-103°C durante 20 a 30 segundos. Después de lavar con agua y enjabonar, se obtuvo un producto teñido de color rojo azulado claro que es sólido resistente frente a la luz del sol y al lavado.

Ejemplo 56



2 partes de un colorante representado por la fórmula estructural antes identificada fueron disueltas en 100 partes de agua. Una tela de algodón fue impregnada con la solución acuosa así obtenida y fue secada preliminarmente. Entonces, la tela de algodón fue sumergida en

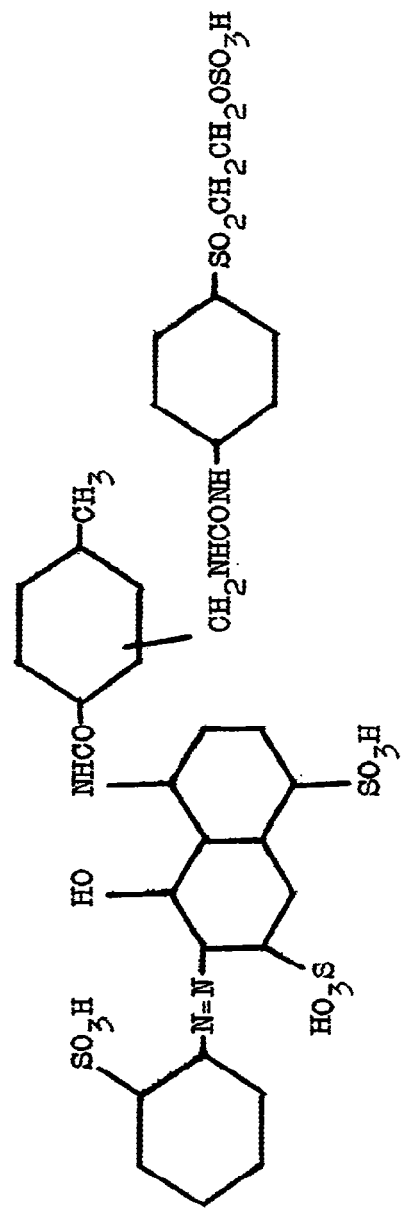
18
18.1.68.



una solución acuosa que contenía 20 partes de carbonato de sodio, 10 partes de cloruro de sodio y 7 partes de hidróxido de sodio de 40° Be, disueltas en 100 partes de agua a 90°C durante 3 segundos.

5 Después de lavar con agua y enjabonar, se obtuvo un producto teñido de color rojo azulado claro que era sólido o resistente frente a la luz del sol y al lavado.

Ejemplo 57

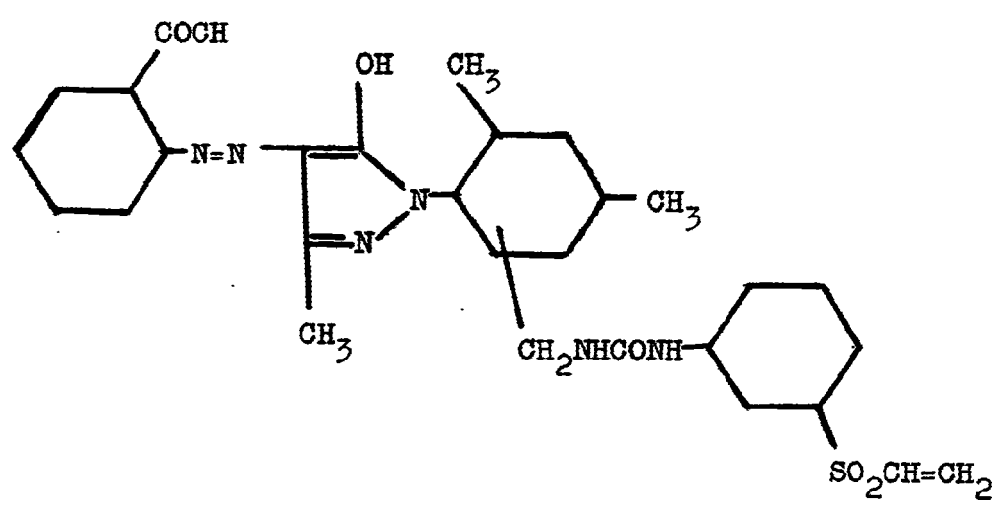


18.1.68.



0,5 partes de un colorante representado por la fórmula estructural antes identificada y 5 partes de urea fueron disueltas en 30 partes de agua caliente. A la solución acuosa así obtenida se añadieron 45 partes de pasta de alginato de sodio, y la mezcla fue completada hasta 100 partes ajustándola con agua o con pasta de alginato de sodio. La tela de algodón fue estampada con la pasta así obtenida y fue secada preliminarmente. La tela de algodón así estampada fue sumergida entonces en 100 partes de una solución acuosa que contenía 10 partes de cloruro de sodio, 15 partes de carbonato de sodio, 5 partes de carbonato de potasio, 5 partes de hidróxido de sodio de 40° Bé y 1 parte de silicato de sodio a 95°C durante 10 segundos. Después de lavar con agua y enjabonar se obtuvo un producto teñido de color rojo claro que era sólido o resistente frente a la luz del sol y al lavado.

Ejemplo 58

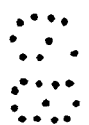


0,2 partes de un colorante representado por la fórmula estructural antes identificada fueron disueltas en 100 partes de agua caliente. A la solución acuosa así obtenida se añadieron 45 partes de pasta de alginato de sodio, y la mezcla fue completada hasta 100 partes ajustándola con agua o con pasta de alginato de sodio. La tela de algodón fue estampada con la pasta así obtenida y fue secada preliminarmente. La tela de algodón así estampada fue sumergida entonces en 100 partes de una solución acuosa que contenía 10 partes de cloruro de sodio, 15 partes de carbonato de sodio, 5 partes de carbonato de potasio, 5 partes de hidróxido de sodio de 40° Bé y 1 parte de silicato de sodio a 95°C durante 10 segundos. Después de lavar con agua y enjabonar se obtuvo un producto teñido de color rojo claro que era sólido o resistente frente a la luz del sol y al lavado.



tas en 300 partes de agua, a la que se añadieron 3 partes
de ácido acético. 10 partes de lana fueron sumergidas en
la solución acuosa así obtenida. Se inició el teñido a
50°C y se continuó a 90-100°C durante 1 hora. Subsiguien-
5 temente, la solución acuosa fue neutralizada con adición
a la misma de amoníaco o de hexametenotetramina, y se
continuó el teñido adicionalmente durante aproximadamente
30 minutos. Después de lavar con agua y de enjabonar, se
obtuvo un producto teñido de color amarillo claro que era
10 sólido o resistente frente a la luz del sol y al lavado.

Quando los procedimientos de los ejemplos 51
a 58 fueron aplicados respectivamente a los colorantes re-
presentados por la fórmula estructural mostrada en la si-
guiente tabla 3, se obtuvieron los productos teñidos indi-
15 viduales que tenían los siguientes matices.



18.1.68.

18.1.68.

Ejemplo
nº.

59

Fórmula estructural

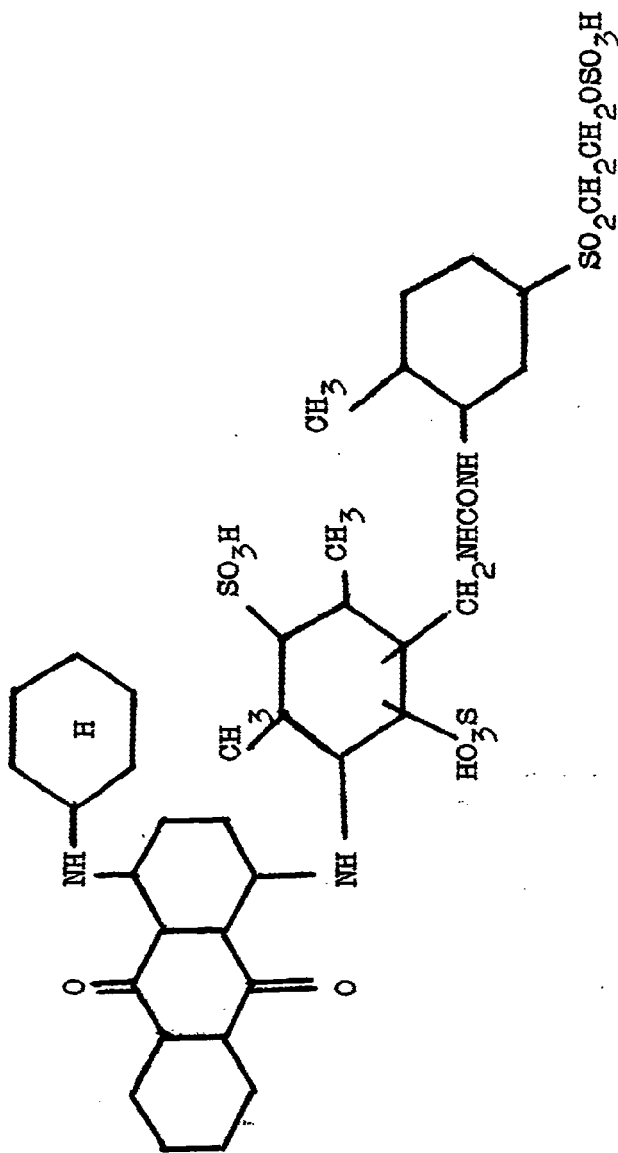


Tabla 3

Matiz

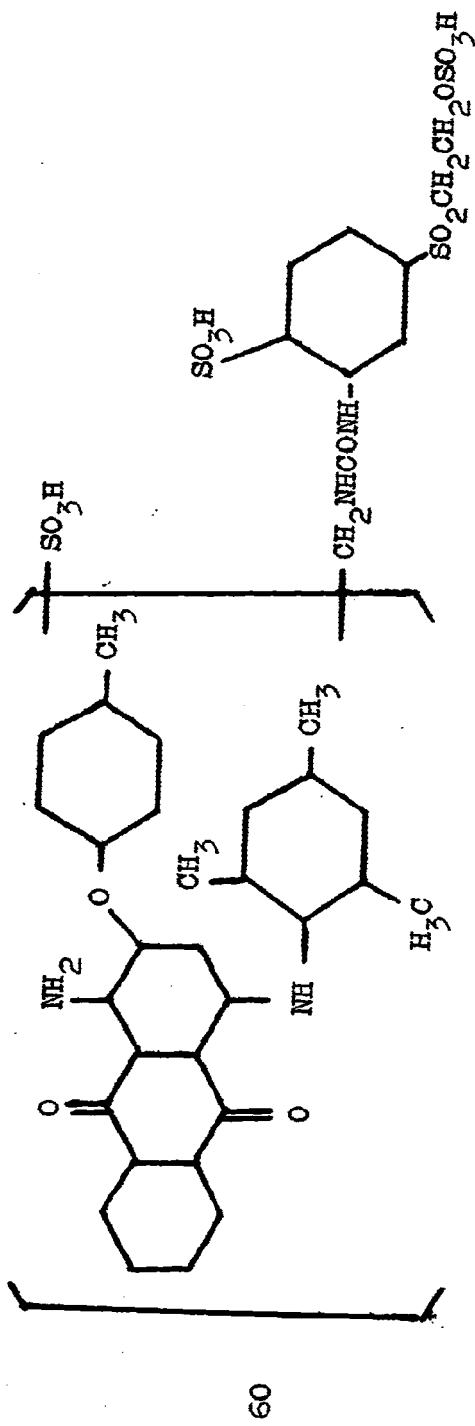
Azul

30

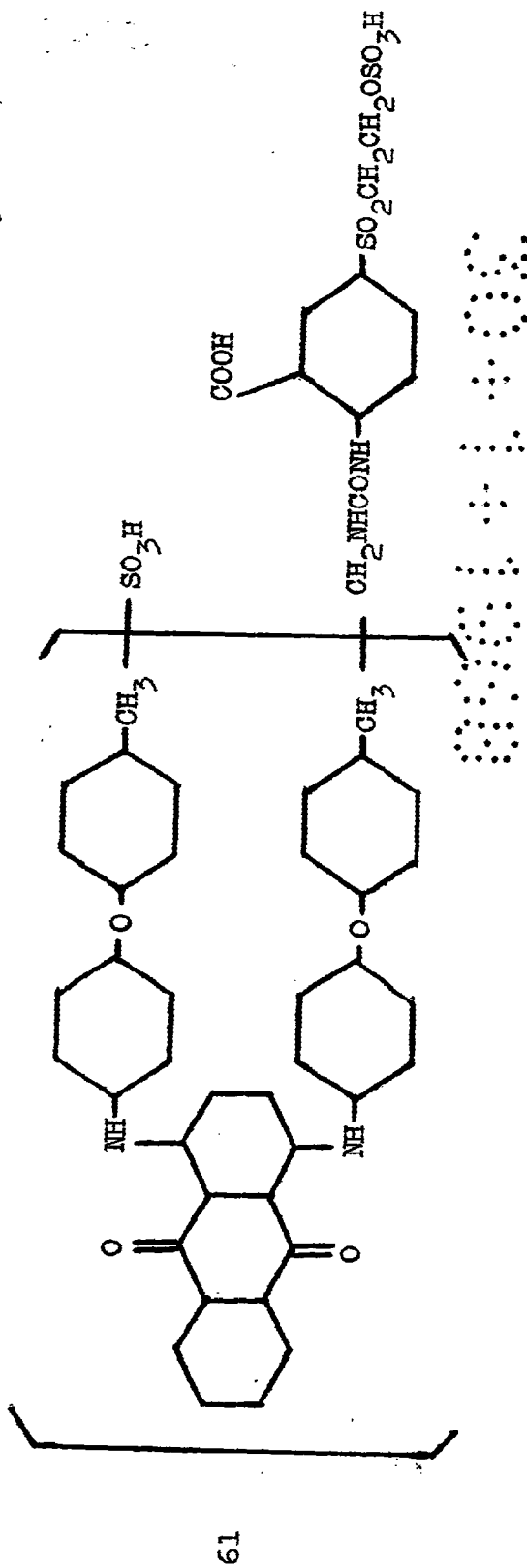


0001 + 1 + 08

18.1.68.



Púrpura

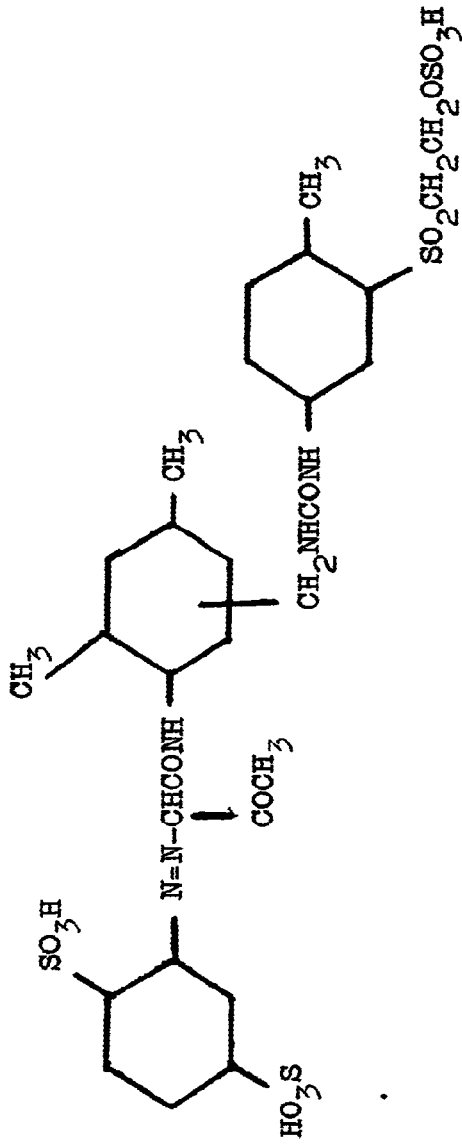


Verde



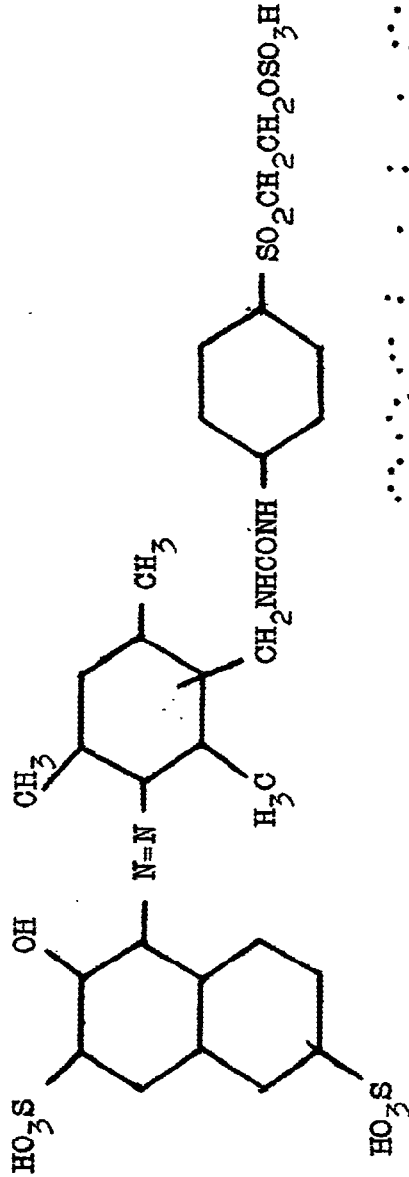
18.1.68.

62



Amarillo

63



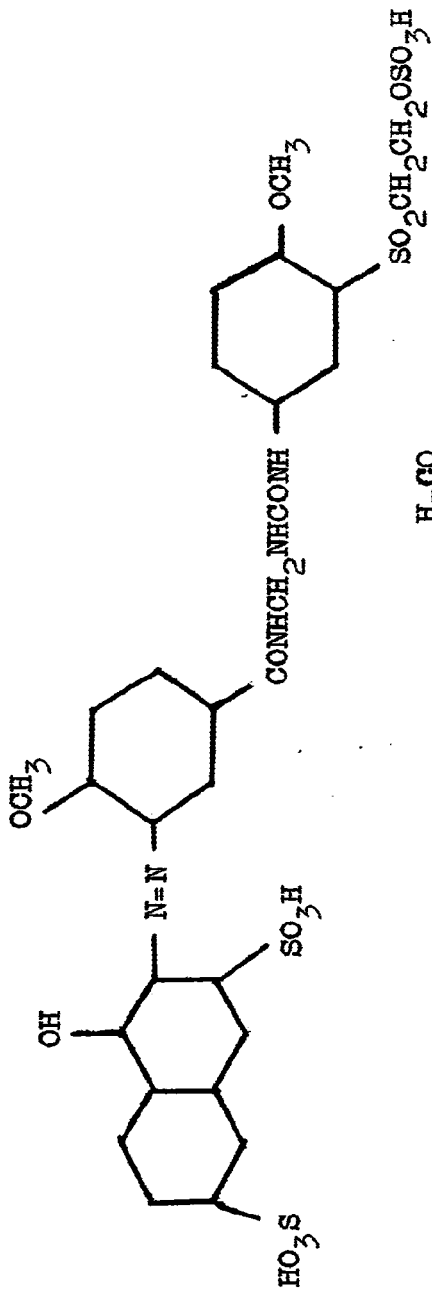
Naranja

00001408



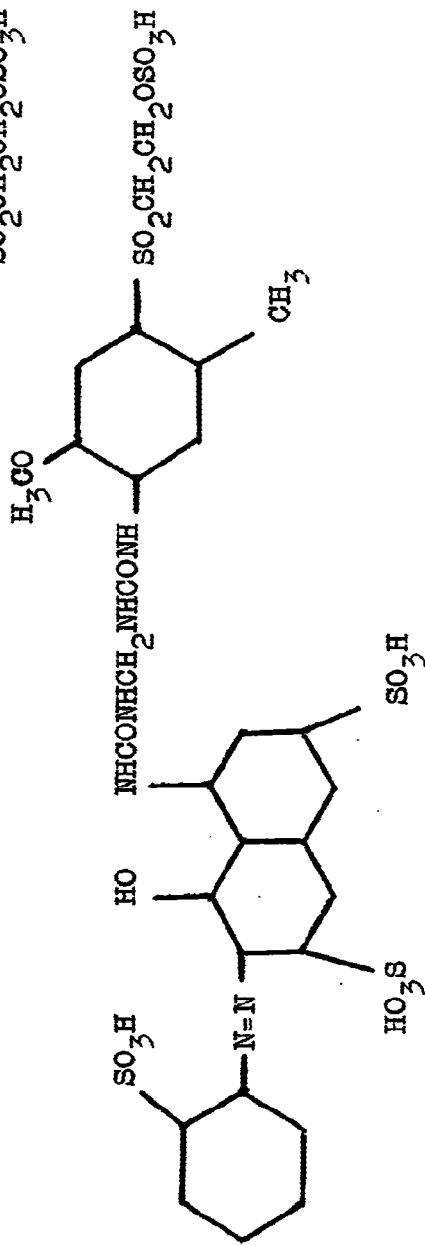
18.1.68.

64



Rojo brillante

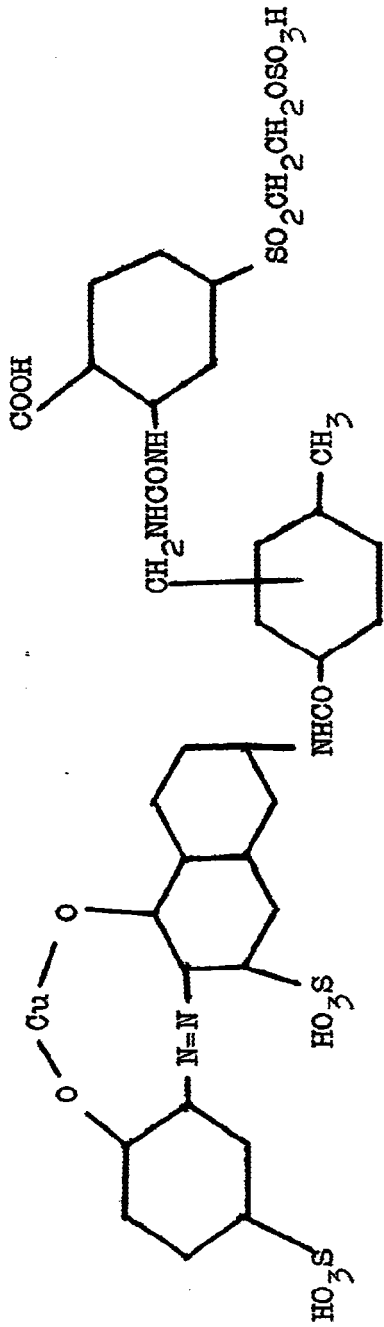
65



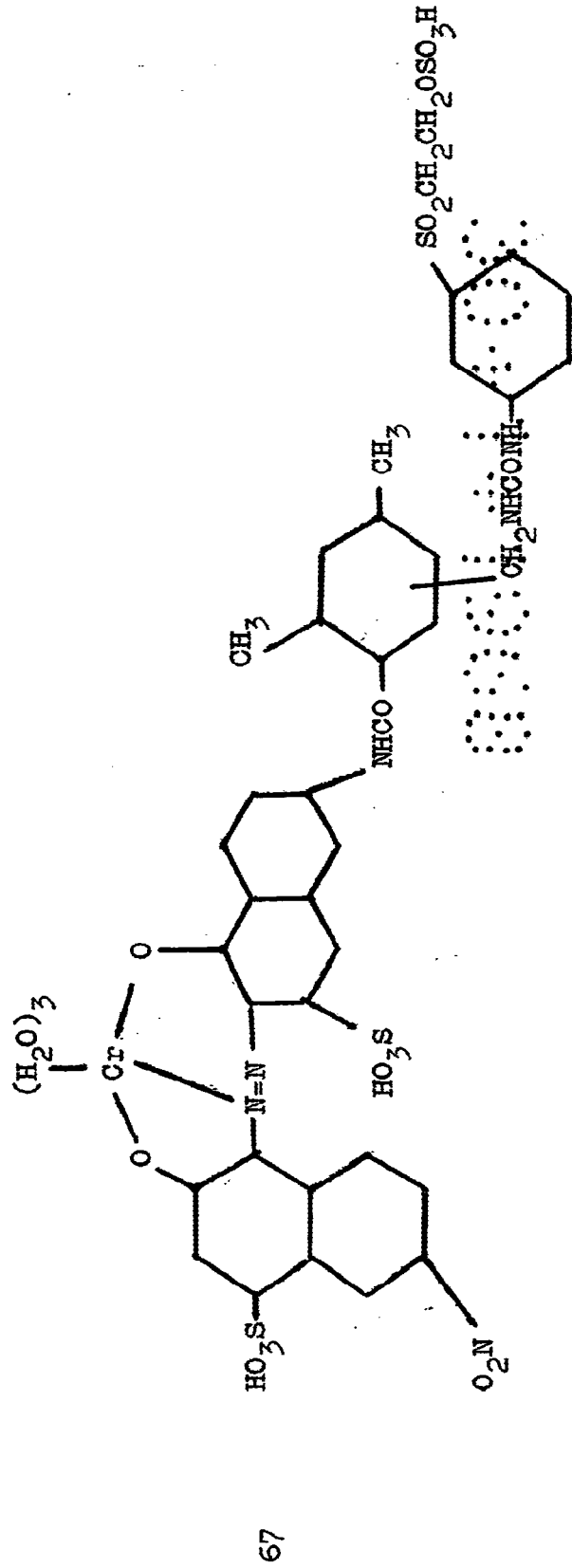
Rojo

0001408





Rojo purpureo



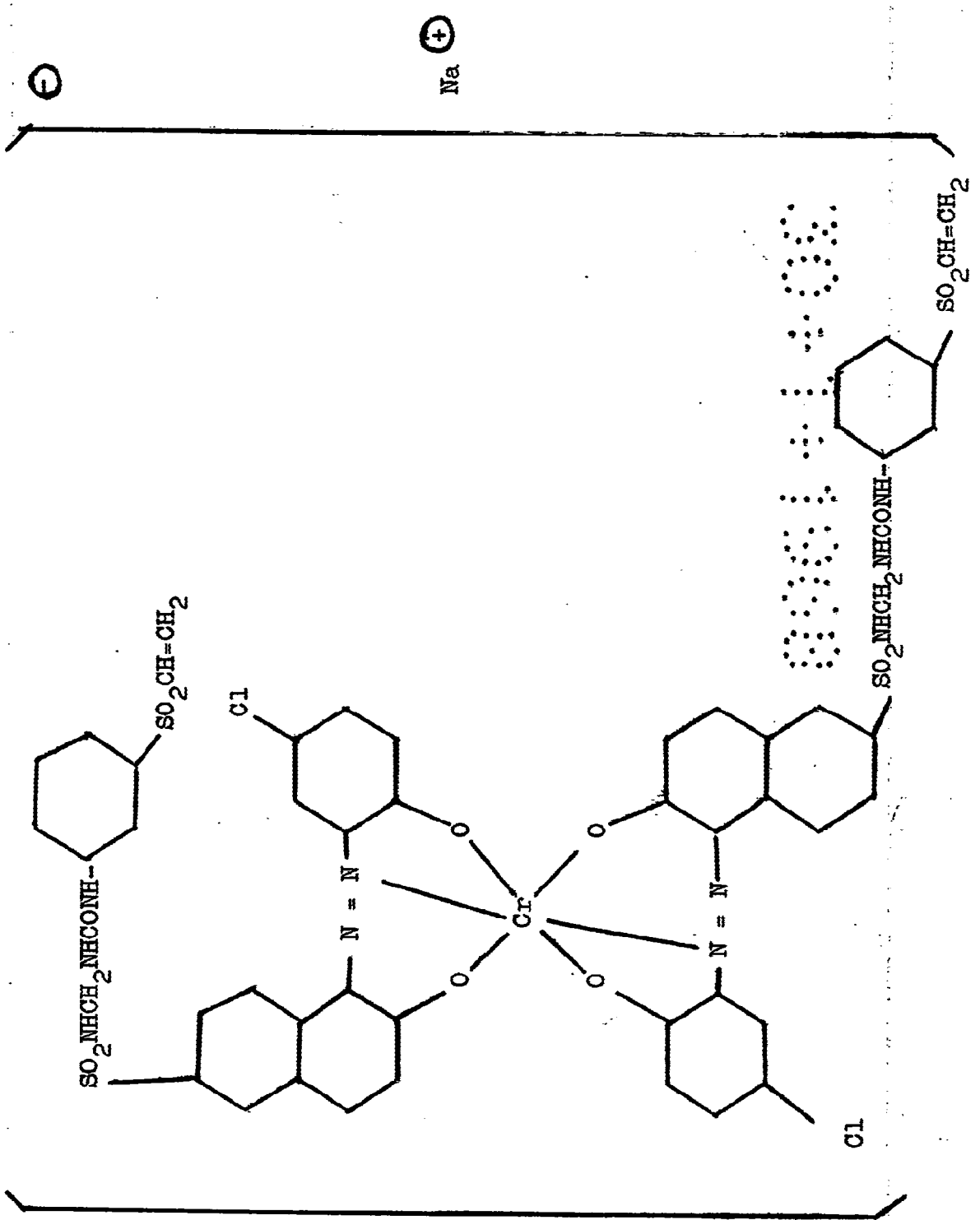
Gris azulado



18.1.68.

Púrpura

30

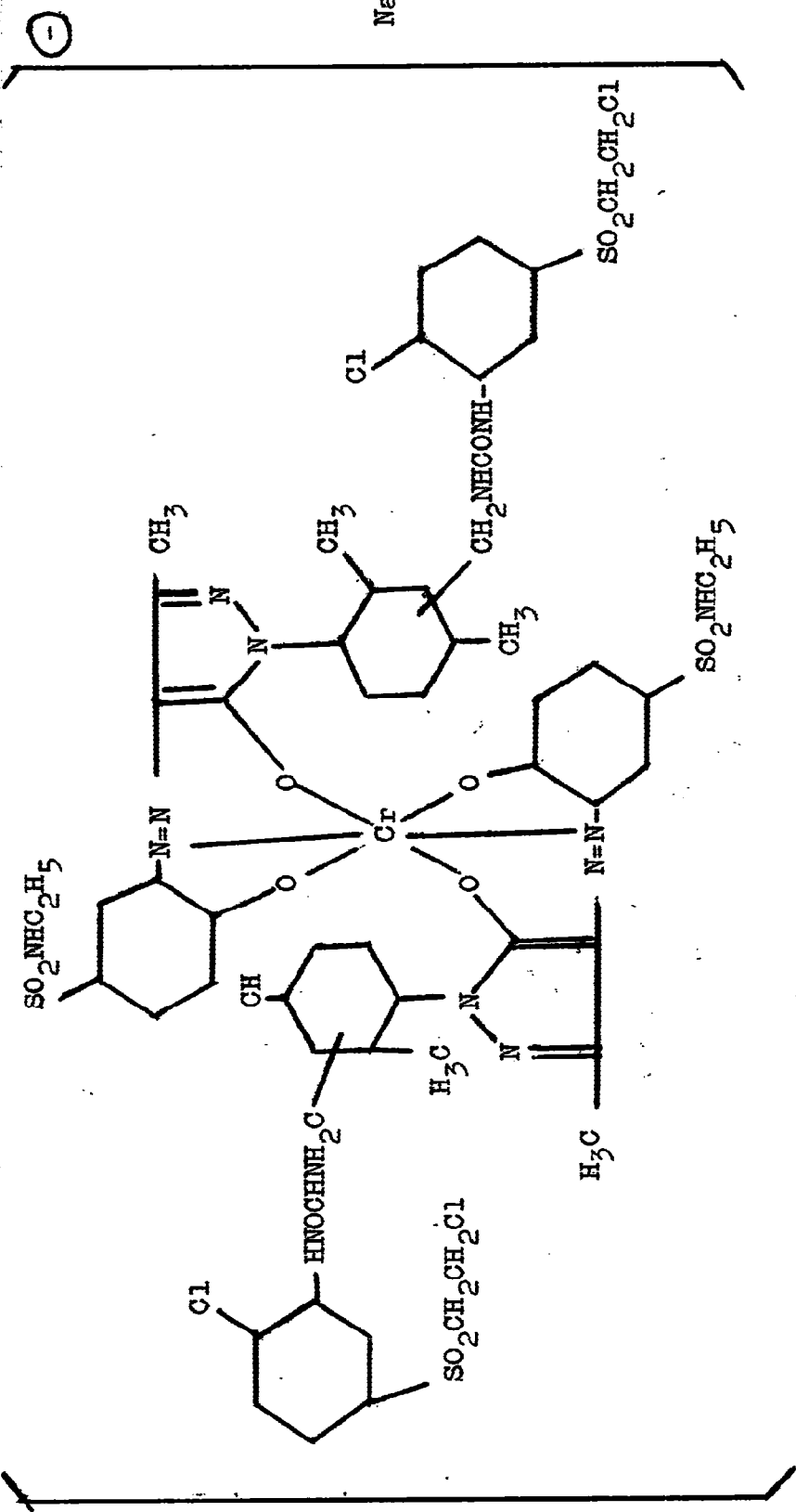


18.1.68.

69

Amarill.

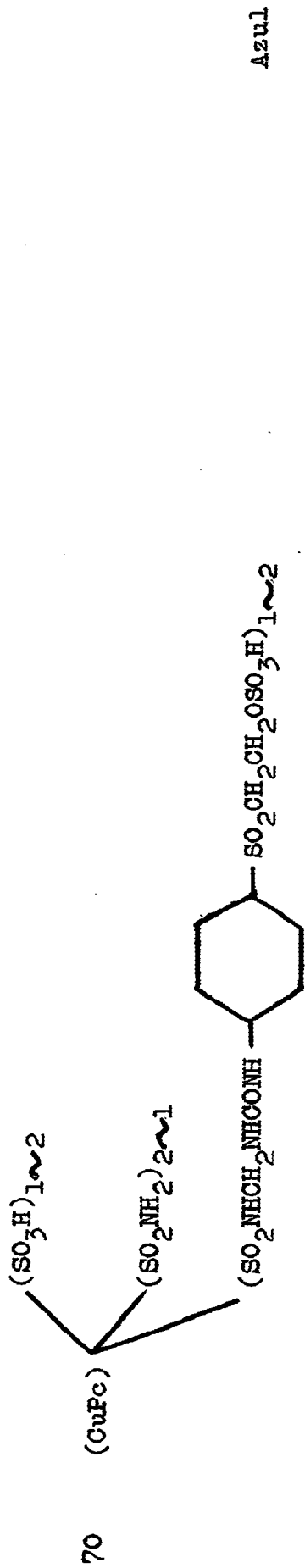
Na⁺



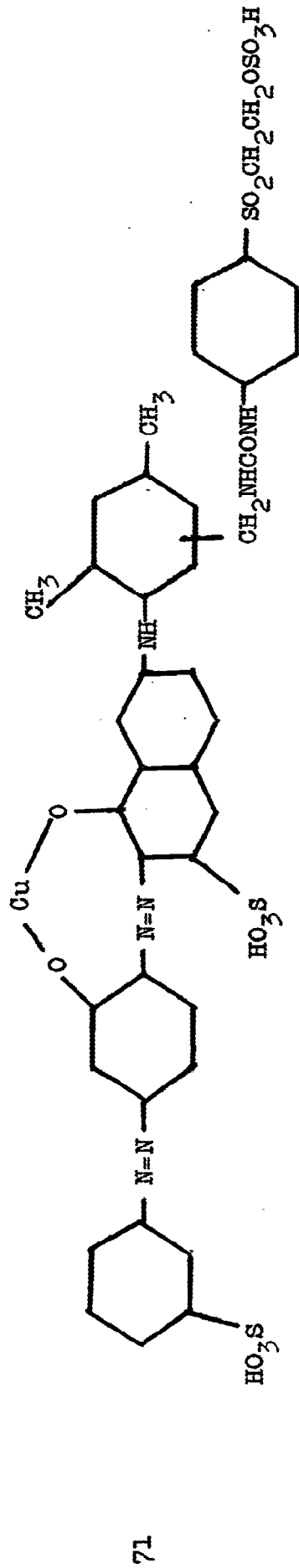
00001008



18.1.68.



en que CuFe representa un núcleo de cobre-ftalocianina.



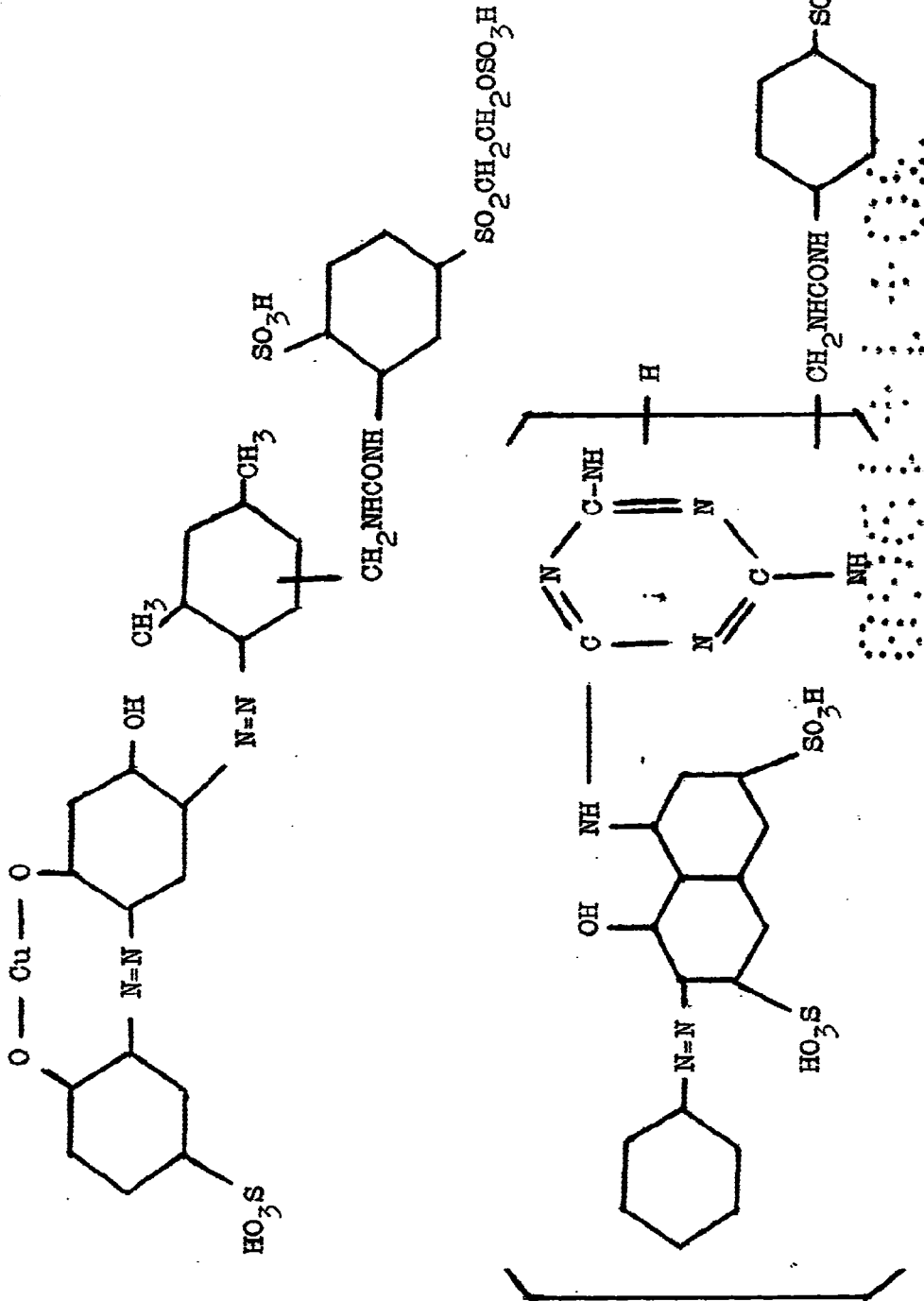
SECRET

Gras verduoso



18.1.68.

Pardo
amarillento



72

73





10 ENC

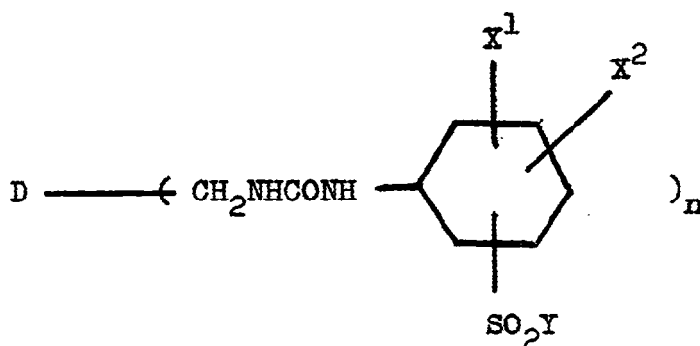
La presente solicitud que corresponde a las presentadas en Japón, el 10 de Diciembre de 1966, bajo el número 81.194/66; 16 de Octubre de 1967, número 66.681/67; 24 de Octubre de 1967, número 68.424/67; 1 de Noviembre de 1967, número 70.554/67 y 4 de Noviembre de 1967, número 71.079/67, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

10

1.- Un procedimiento para producir un nuevo colorante reactivo representado por la fórmula

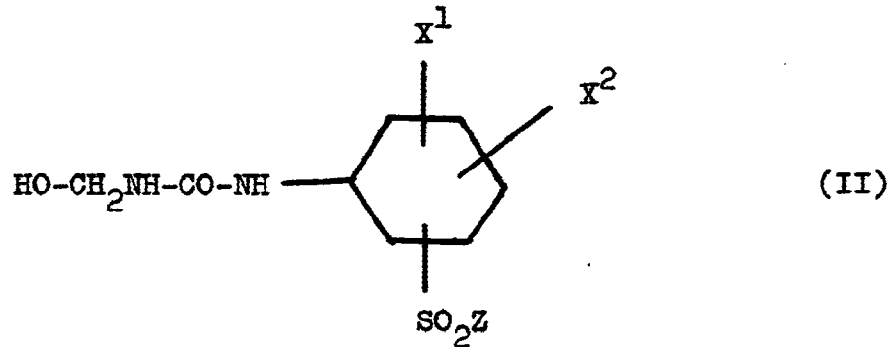


en que D es un radical de colorante; X¹ y X² son respectivamente hidrógeno, grupos alcohilo inferior, grupos alcoxi inferior, halógeno, grupos de ácido sulfónico o grupos de ácido carboxílico; Y es -CH₂-CH₂OSO₃M_m, en que M es hi

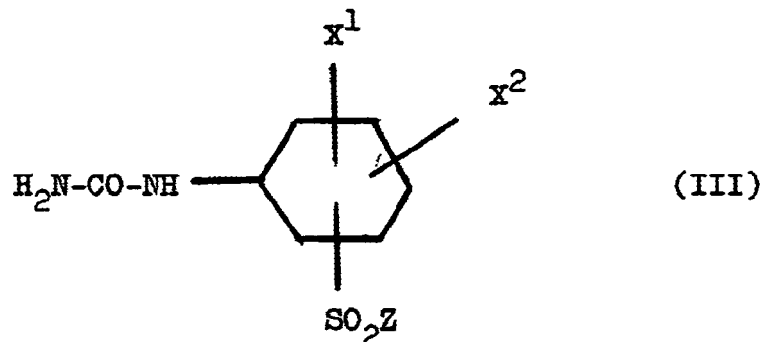
17
30.12.68.



drógeno, amonio, metal alcalino o metal alcalino-térreo y m es 1 ó $1/2$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Cl}$ ó $-\text{CH}=\text{CH}_2$ y n es un número entero de 1 a 4 inclusive, que comprende (1) hacer reaccionar un colorante que tiene uno o más hidrógenos activos con un compuesto representado por la fórmula



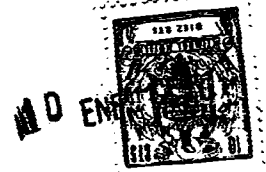
en que X^1 y X^2 son los mismos que se definen anteriormente y Z es $-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$ ó igual que Y , en ácido sulfúrico, y después, si es necesario, tratar el compuesto resultante con un álcali, o (2) hacer reaccionar un colorante que tiene uno o más hidrógenos activos con un compuesto representado por la fórmula



en que X^1 , X^2 y Z son los mismos que se definen anteriormente, junto con formalina, paraformaldehído o éter diclorodimetílico en ácido sulfúrico y después, si es necesario, tratar al compuesto resultante con un álcali, o (3)

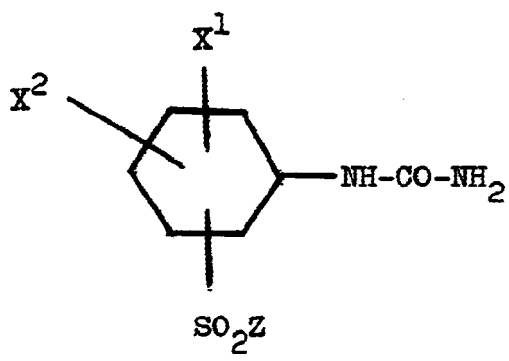
15

30.12.68.



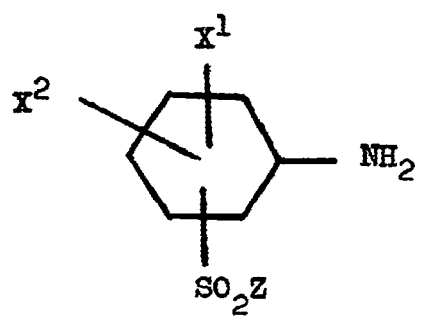
hacer reaccionar un producto intermedio de colorante que tiene uno o más hidrógenos activos, con un compuesto representado por las fórmulas (II) ó (III) antes mencionadas, de acuerdo con una manera similar que en los modos (1), ó (2), anteriores y después convertir al compuesto resultante en un colorante.

2.- Un procedimiento para producir un nuevo compuesto reactivo representado por la fórmula



10 en que X¹ y X² son respectivamente hidrógeno, grupos alcohilo inferior, grupos alcoxi inferior, halógeno, grupos de ácido sulfónico o grupos de ácido carboxílico y Z es -CH₂-CH₂-O-SO₃M_m en que M es hidrógeno, amonio, metal alcalino o metal alcalino-térreo y m es 1 ó 1/2, -CH₂-CH₂Cl, -CH=CH₂ ó -CH₂-CH₂-OH, que comprende hacer reaccionar un

15 compuesto representado por la fórmula

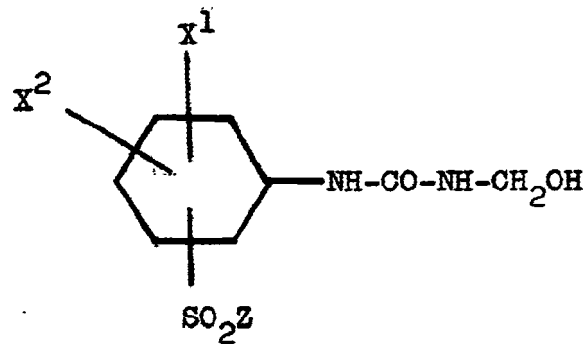


30.12.68.

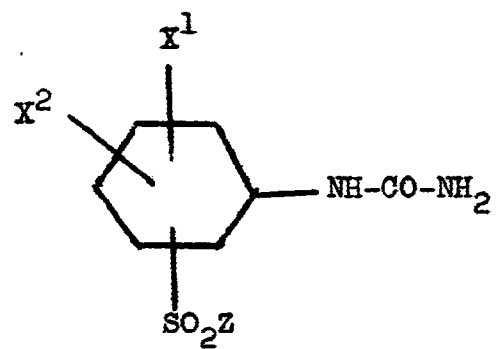


en que X^1 , X^2 y Z son los mismos que se definen anteriormente, con una sal de metal alcalino de ácido ciánico o urea.

3.- Un procedimiento para producir un nuevo compuesto reactivo representado por la fórmula



en que X^1 y X^2 son respectivamente hidrógeno, grupos alcohilo inferior, grupos alcoxi inferior, halógeno, grupos de ácido sulfónico o grupos de ácido carboxílico y Z es $-CH_2-CH_2O-SO_3M_m$, en que M es hidrógeno, amonio, metal alcalino o metal alcalino-térreo y m es 1 ó 1/2, $-CH_2-CH_2Cl$, $-CH=CH_2$ ó $-CH_2-CH_2-OH$, que comprende hacer reaccionar un compuesto representado por la fórmula



en que X^1 , X^2 y Z son los mismos que se definen anteriormente, con formalina o paraformaldehído.

4.- Un procedimiento para teñir un material fibroso, caracterizado por utilizar un nuevo colorante

30.12.68.

