

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>CO9</u>
SUBCLASE <u>B</u>



22 FEB 1976

Memoria descriptiva

388497

388497

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

**a nombre de FARBERWERKE HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
VORMALS MEISTER LUCIUS & BRUNING**

entidad / ~~de nacionalidad~~ alemana

**con domicilio en Frankfurt/Main, República Federal
Alemana.**

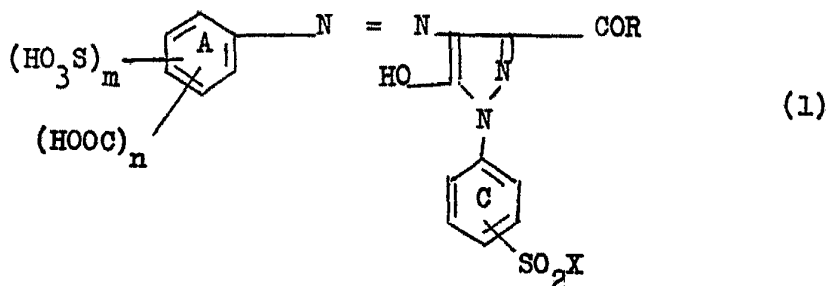
**por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COLORANTES
MONOAZOICOS SOLUBLES EN AGUA" (Clase Internacional
CO9b)**

388497

22 FEB 1954



Se ha encontrado que se pueden preparar nuevos y valiosos colorantes monoazoicos solubles en agua, que en forma del ácido libre corresponden a la fórmula general (1)



en que el núcleo bencénico A puede contener otros sustituyentes usuales en colorantes azoicos, tales como por ejemplo grupos alcohol, halógenoalcohol o alcoxi con 1 hasta 4 átomos de carbono, átomos de halógeno tales como átomos de cloro, bromo o flúor o grupos aralcohol, tales como por ejemplo el grupo bencilo, además grupos arilo o ariloxi, grupos alcoholamino o arilamino, tales como por ejemplo el grupo metilamino o fenilamino o grupos acilamino, tales como por ejemplo el grupo acetilamino, benzoilamino o para-

15

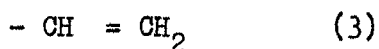
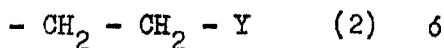
20

25

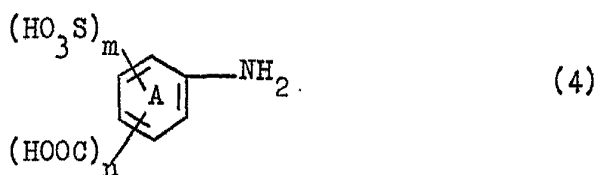
30

toluensulfonilamino, así como el grupo nitro o el radical 2-benzotiazolilo eventualmente sustituido por grupos de ácidos alcohol-sulfónico y/o de ácido sulfónico, R significa el grupo hidroxilo, un grupo alcoxi de 1 a 4 átomos de carbono, un grupo amino o alcoholamino o el radical hidrazino, el núcleo bencénico C puede llevar uno ó dos sustituyentes adicionales, tales como grupos alcohol y/o alcoxi inferiores de 1 hasta 4 átomos de carbono, así como átomos de cloro, m y n significan números de 0 hasta 2, siendo la suma de m y n al menos de 1, y X significa una agrupación de la fórmula

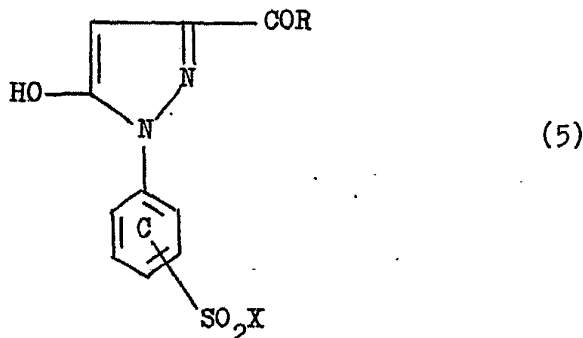
388497 22 FEB. 1944



5 en que Y representa el grupo hidroxilo o un radical susceptible de ser separado en medio alcalino; diazotando aminas de la fórmula general (4)



15 en que A, m y n tienen los significados más arriba indicados, copulando con un derivado de pirazolona de la fórmula general (5)



25 en que los radicales R y X tienen los significados precedentemente indicados, y el núcleo bencénico C puede estar sustituido tal como se describe en lo que antecede, y eventualmente transformando los colorantes obtenidos de la fórmula general (1) citada, en los que Y representará la agrupación de la fórmula -CH₂-CH₂-OH, a continuación, de acuerdo con
30 métodos de por sí conocidos, en colorantes de la fórmula (1)

388497



con la agrupación $-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Y}$, en que Y significa un radical orgánico o inorgánico susceptible de ser separado en medio alcalino.

5 De radicales Y orgánicos o inorgánicos susceptibles de ser separados en medio alcalino se pueden citar a modo de ejemplo los siguientes:

Un átomo de halógeno, preferiblemente un átomo de cloro o de bromo, un grupo de ácido alcohilsulfónico o aril sulfónico, un grupo aciloxi, tal como el grupo acetoxi, un grupo fenoxi, un grupo dialcoholamino, tal como por ejemplo un grupo dimetilamino o dietilamino, además el grupo de éster de ácido tiosulfúrico, el grupo de éster de ácido fosfórico y especialmente el grupo de éster de ácido sulfúrico.

15 La transformación de colorantes de la fórmula general (1) citada con la agrupación $-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ en colorantes con la agrupación $-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OSO}_3\text{H}$ tienen lugar de manera de por sí conocida con agentes de sulfatación, tales como por ejemplo ácido sulfúrico concentrado, ácido clorosulfónico, ácido amidosulfónico o agentes que ceden SO_3 .

20 La transformación de colorantes de la fórmula general (1) citada con la agrupación $-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ en colorantes con la agrupación $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{PO}_3\text{H}_2$ tiene lugar de manera de por sí conocida con agentes de fosforilación, tales como por ejemplo ácido fosfórico concentrado, ácido pirofosfórico, ácido metafosfórico, ácido polifosfórico, ésteres alcohólicos de ácido polifosfórico, mezclas de ácido fosfórico y pentacloruro de fósforo o de oxiclорuro de fósforo.

25 La transformación de colorantes de la fórmula general (1) citada con la agrupación $-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ en colorantes con la agrupación $-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Y}$, en que Y significa

30

388497

22 FEB 1953



un grupo de éster de ácido alcohilsulfónico o arilsulfónico o un grupo aciloxi, tiene lugar de manera conocida, por ejemplo por reacción con cloruros de ácido alcohilsulfónico o arilsulfónico, tales como por ejemplo cloruro de ácido metansulfónico o cloruro de ácido para-toluénsulfónico, o con cloruros de ácido carboxílico, tales como por ejemplo cloruro de acetilo o cloruro de 3-sulfobenzilo.

5
10 Los colorantes de la fórmula general (1) con la agrupación $-\text{SO}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ pueden ser preparados a partir de colorantes con la agrupación $-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Y}$ de manera de por sí conocida por tratamiento con agentes alcalinos.

15 Los colorantes de la fórmula general (1), en los cuales Y representa el grupo de éster de ácido tiosulfúrico o un grupo dialcoholamino, pueden ser preparados a partir de colorantes de la fórmula (1), en los cuales X representa el grupo $-\text{CH}=\text{CH}_2$, de manera de por sí conocida, por reacción con sales del ácido tiosulfúrico, tales como por ejemplo tiosulfato de sodio, o por reacción con dialcoholaminas, tales como por ejemplo dietilamina.

20 Las pirazolonas de la fórmula general (5) utilizadas como componentes de copulación pueden obtenerse según métodos conocidos, haciendo reaccionar por ejemplo fenilhidrazinas, que contienen el radical $-\text{SO}_2-\text{X}$, en que X significa una agrupación de la fórmula $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$, con éster dialcoholico de ácido oxalacético, saponificando eventualmente el grupo éster o haciendo reaccionar con dialcoholaminas o hidrazina.

25 En calidad de componentes diazoicos entran en consideración por ejemplo las siguientes aminas: Acido anilino-30 -2-carboxílico o anilino-4-carboxílico, ácidos toluidina-,

388497



22 FEB 1974

xilidina-, anisidina-, fenetidina-, aminoresorcín-dimetil-
éter-sulfónicos, ácidos aminohidroquinón-dimetiléter-sulfó
nico y dicloroanilin-sulfónico, ácido aminodifeniléter-sul
fónico y ácido aminoclorodifeniléter-sulfónico, ácidos ami
5 nonitrodifenilamino-sulfónicos, además los ácidos aminoace
tanilido-sulfónicos, aminobenzanilido-sulfónicos y aminoto
silanilido-sulfónicos, así como ácidos deshidrotiotoluidin-
-sulfónicos.

Los nuevos colorantes que se pueden obtener de
10 acuerdo con el procedimiento son valiosos para teñir y es
tampar lana, seda, materiales fibrosos de poliamida y de
poliuretano en o con baños o pastas de estampación desde
ácidas hasta débilmente alcalinas. En el caso de la utiliza
ción sobre fibras celulósicas naturales y regeneradas, ta-
15 les como algodón, lino, seda de viscosa o viscosilla, según
los procedimientos de tinción y estampación técnicamente ha
bituales para colorantes reactivos, proporcionan en presen
cia de agentes con efecto alcalino tinciones y estampacio
nes intensas, muy transparentes con muy buen límite de sa
20 turación del color sobre las fibras (proporción de la con
centración de colorante a la intensidad de color lograda),
muy buenas solídeces frente a la luz, a las condiciones cli
máticas y al lavado, habiéndose de hacer resaltar especial
mente la nitidez de contornos de las estampaciones y la pu
25 reza del fondo blanco en el caso de la aplicación según los
modernos procedimientos de estampación económicos.

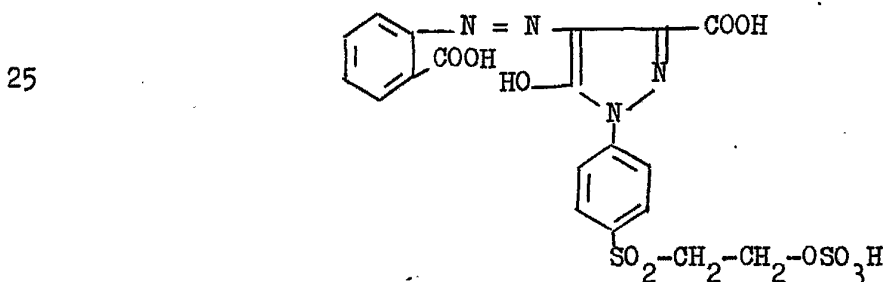
En comparación con los colorantes conocidos a par
tir de las memorias de patente alemanas 925.121 y 1.248.188,
con estructura más comparable, los productos que se pueden
30 obtener de acuerdo con el procedimiento proporcionan al es
tampar materiales fibrosos celulósicos un mejor límite de



5 saturación del color sobre las fibras, mayor intensidad de color y una mejor aptitud de la porción de colorante no fijada para ser separada por lavado después del proceso de estampación, lo cual se manifiesta en una mayor nitidez de contornos y en un fondo blanco irreprochable de las estampaciones.

10 Ejemplo 1. 31,2 partes en peso de ácido 1-(4'-beta-hidroxietilsulfonil)-fenil-5-pirazolón-3-carboxílico fueron incorporadas a 10 hasta 15°C en 140 partes en peso de ácido sulfúrico concentrado, y fueron agitadas durante 8 horas a la temperatura ambiente. La mezcla de reacción viscosa es agitada sobre 1000 partes en peso de hielo y se neutraliza a 10 hasta 20°C por adición de 160 partes en peso de carbonato de sodio sólido.

15 13,7 partes en peso de ácido antranílico son diazotadas del modo usual y son añadidas a la solución del componente de copulación. La copulación tiene lugar ya en el margen fuertemente ácido y es llevada a término por adición de carbonato de sodio sólido a pH 4-6. El colorante es muy fácilmente soluble y se recupera mediante secado por pulverización. El colorante, en forma del ácido libre, corresponde a la fórmula



388497

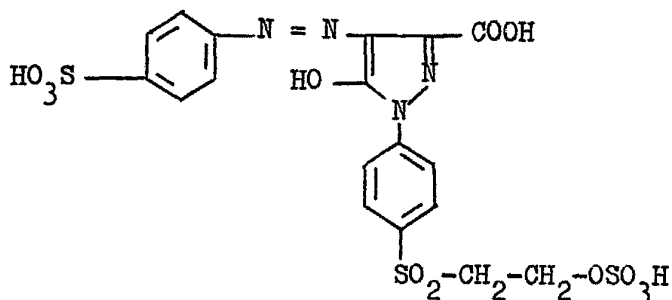
22 F



Este proporciona sobre materiales fibrosos celulósicos, en presencia de hidróxido de sodio, tinciones y estampaciones de color amarillo rojizo con muy buenas propiedades de solidez en húmedo y de solidez frente a la luz y buenas propiedades para la técnica de aplicación, tal como por ejemplo una buena aptitud de la porción de colorante no fijada para ser separada por lavado después del proceso de estampación, elevada nitidez de contornos y un fondo blanco muy claro de las estampaciones.

Ejemplo 2. 31,2 partes en peso de ácido 1-(4'-beta-hidroxietilsulfonil)-fenil-5-pirazolón-3-carboxílico son incorporadas a 10-15°C en 140 partes en peso de ácido sulfúrico concentrado y son agitadas durante 8 horas a la temperatura ambiente. La mezcla de reacción viscosa es agitada sobre 1000 partes en peso de hielo y es neutralizada a 10-20°C por adición de 160 partes en peso de carbonato de sodio sólido.

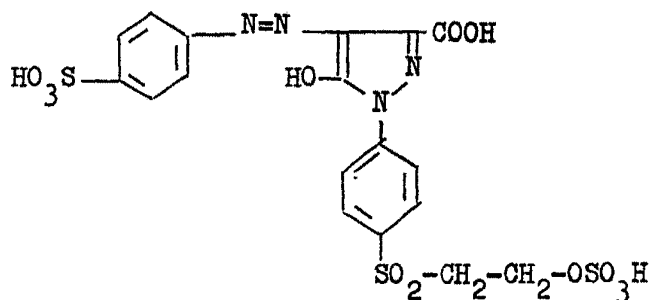
17,3 partes en peso de ácido sulfanílico son diazotadas del modo usual y son añadidas a la solución de los componentes de copulación precedentemente citados. Por adición de carbonato de sodio sólido se lleva a término la copulación. El colorante se recupera mediante secado por pulverización. En forma del ácido libre, el colorante corresponde a la fórmula



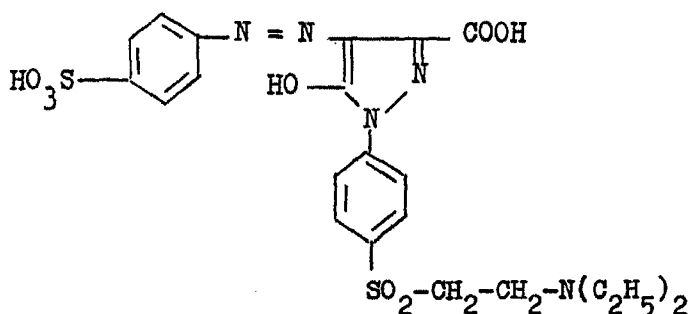


El colorante proporciona sobre materiales fibrosos celulósicos, en presencia de agentes con efecto alcalino, tinciones y estampaciones de color amarillo muy sólidas frente a la luz y a la humedad. Las estampaciones se caracterizan por un fondo blanco muy claro.

Ejemplo 3. 57,7 partes en peso del colorante de la fórmula



15 (que se puede obtener de acuerdo con el Ejemplo 2) son mezcladas con 15 partes en peso de solución acuosa al 38% de dietilamina. A continuación, en el transcurso de 15 minutos, se añaden gota a gota 125 partes en volumen de lejía de sosa 2 N y se agita posteriormente durante 1 hora a 50°C y
20 con un valor de pH de 11. Después del enfriamiento el valor del pH es llevado de retorno a 6 con ácido clorhídrico diluido y el colorante es sometido a precipitación salina con cloruro de potasio. El colorante, que en forma de ácido libre corresponde a la fórmula



388497

22



5 forma una pasta de estampación muy estable frente a los ál-
calis. Proporciona sobre materiales fibrosos celulósicos,
en presencia de agentes con efecto alcalino, tinciones de
color amarillo con muy buenas propiedades de solidez en hú-
medo y solidez frente a la luz, y estampaciones con las
buenas propiedades para la técnica de aplicación que se han
citado.

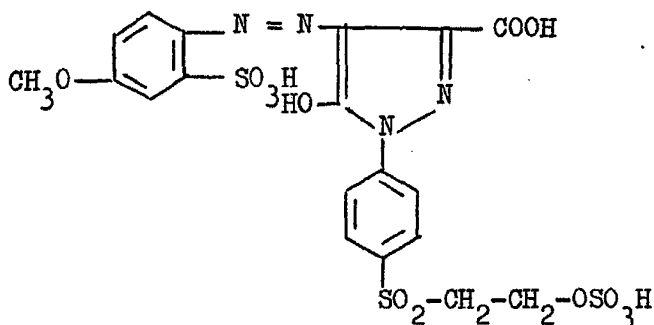
10 Ejemplo 4. 20,3 partes en peso de ácido 1-metoxi-
-4-amino-2-sulfónico son diazotadas indirectamente del modo
usual. En la suspensión acuosa de la sal de diazonio se in-
corporan 31,2 partes en peso de ácido 1-(4'-beta-hidroxietil-
sulfonil)-fenil-5-pirazolón-3-carboxílico. La mezcla de co-
pulación es neutralizada por adición de carbonato de sodio
y es agitada hasta que está terminada la formación de colo-
15 rante. El colorante es sometido a precipitación salina con
cloruro de potasio, es separado por filtración y es secado
a 70 hasta 80°C.

20 Para la transformación en los ésteres de ácido
sulfúrico, el colorante es molido finamente, es incorporado
en 450 partes en peso de ácido sulfúrico concentrado y es
agitado hasta la disolución total. La mezcla de reacción es
vertida sobre 2000 partes en peso de polvo de hielo, es neu-
tralizada con carbonato de sodio, es separada con cloruro
de potasio, es filtrada y es secada en vacío a 70 hasta 80°C.

25 Se obtienen 140 partes en peso de un polvo de co-
lor amarillo, que se disuelve en agua con el mismo color.
En forma del ácido libre el colorante corresponde a la fó-
mula

388497

22



5

El colorante proporciona sobre materiales fibrosos celulósicos, en presencia de agentes con efecto alcalino, tinciones de color amarillo rojizo con elevadas propiedades de solidez en húmedo y de solidez frente a la luz, y estampaciones con elevada nitidez de contornos e irreprochable fondo blanco.

Ejemplo 5. 15,6 partes en peso de ácido 1-(4'-beta-hidroxietilsulfonil)-fenil-5-pirazolón-3-carboxílico se incorporan a 10 hasta 20°C en 70 partes en peso de ácido sulfúrico concentrado y se agita a la temperatura ambiente hasta total disolución. Luego se vierte sobre hielo y se neutraliza con carbonato de sodio sólido.

10,9 partes en peso de ácido cresidinsulfónico son diazotadas del modo usual. En la suspensión de la sal de diazonio obtenida se vierte la solución precedentemente citada del éster de ácido sulfúrico de ácido 1-(4'-beta-hidroxietilsulfonil)-fenil-5-pirazolón-3-carboxílico. Por adición de carbonato de sodio sólido se lleva a término la copulación en el margen desde débilmente ácido hasta neutro.

Por adición de lejía de sosa concentrada se ajusta un valor de pH de 10-11 y se agita en frío durante 1 hora. A continuación se ajusta de retorno a 4 el valor de pH con ácido clorhídrico concentrado. El colorante se separa

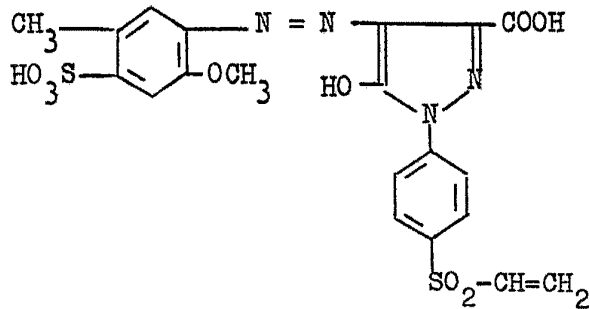
388497



22 FEB 1971

parcialmente sin más adición de sal y puede ser separado totalmente con un poco de cloruro de potasio. En forma del ácido libre, el colorante corresponde a la fórmula

5



10

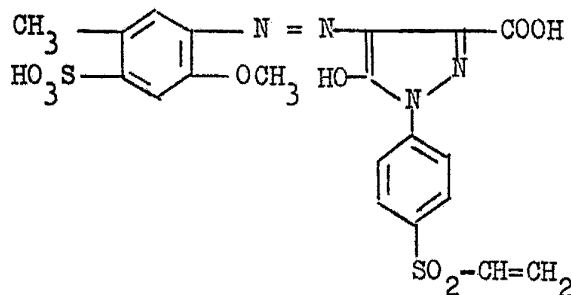
Se obtiene también el mismo colorante si a partir de la solución de copulación neutra, por acción de hidróxido de metal alcalino a temperatura ambiente, se separa 1 mol de ácido sulfúrico y luego se copula en el margen desde débilmente ácido hasta neutro. El colorante proporciona en presencia de agentes con efecto alcalino sobre materiales fibrosos celulósicos, tinciones de color amarillo rojizo, que son estables frente a la acción del lavado y de la luz.

15

20

Ejemplo 6. 49,8 partes en peso del colorante de la fórmula

25

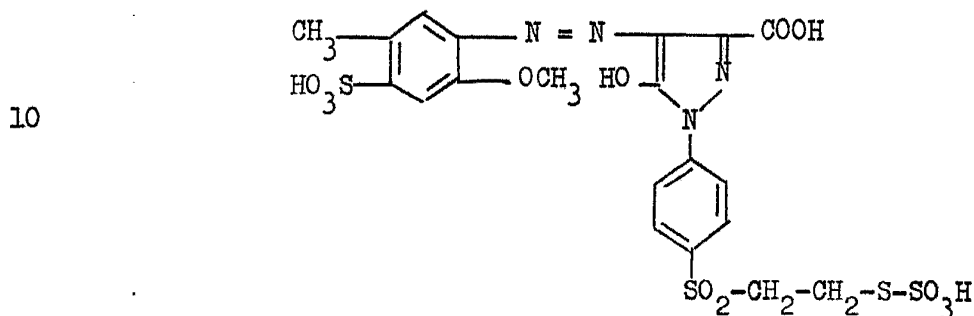


30

(preparado según el Ejemplo 4) son disueltas en 1500 partes en volumen de agua a 60°C y son mezcladas, con un valor de pH de 5 hasta 6, con 37,2 partes en peso de sulfato de so-



dio cristalino y son agitadas durante 6 horas a 60 hasta
 65°C. Añadiendo gota a gota ácido acético diluido se mantie
 ne constante el valor del pH. La solución de colorante es
 filtrada en caliente y es secada por pulverización en vacío.
 5 Se obtiene un polvo de color amarillo, que se disuelve con
 facilidad en agua. El colorante obtenido, en forma del áci
 do libre, corresponde a la fórmula



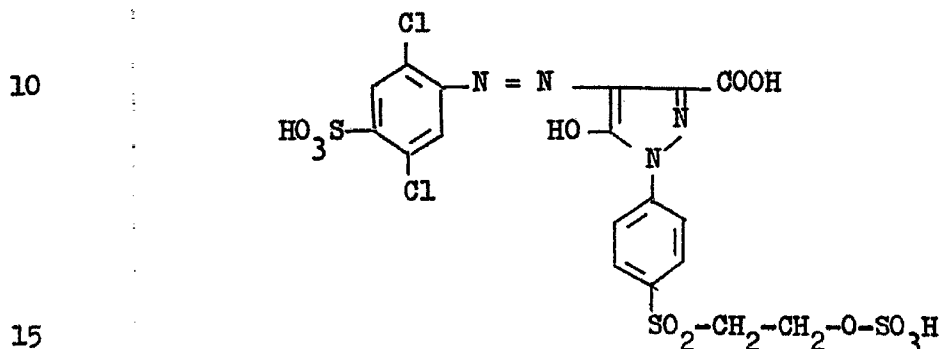
15 El colorante proporciona sobre lana, seda y mate
 riales fibrosos de poliamida y sobre fibras celulósicas, en
 presencia de agentes con efecto alcalino, tinciones de co
 lor amarillo rojizo con muy buen límite de saturación del
 color sobre las fibras (proporción de la concentración de
 20 colorante en el baño de tinción o en la pasta de estampa
 ción a la intensidad de color lograda) y estampaciones con
 muy buena nitidez de contornos y fondo blanco claro junto
 con muy buenas propiedades de solidez frente a la luz y en
 húmedo.

25 Ejemplo 7. 31,2 partes en peso de ácido 1-(4'
 -beta-hidroxietilsulfonil)-fenil-5-pirazolón-3-carboxílico
 son incorporadas a 10 hasta 15°C en 140 partes en peso de
 ácido sulfúrico concentrado y son agitadas durante 8 horas
 a la temperatura ambiente. La mezcla de reacción viscosa es
 30 agitada sobre 1000 partes en peso de hielo y se neutraliza

388497²²

a 10-20°C por adición de 160 partes en peso de carbonato de sodio sólido. A continuación se diazotan del modo usual 24,2 partes en peso de ácido 2,5-dicloroanilin-4-sulfónico y se añade el componente de copulación a la solución neutra.

5 La copulación tiene lugar a pH 4-6 por adición de carbonato de sodio sólido. El colorante es recuperado por precipitación salina con sal común. En forma del ácido libre, éste corresponde a la fórmula



15 Sobre fibras celulósicas en presencia de agentes con efecto alcalino se obtienen tinciones y estampaciones de color amarillo con muy buenas propiedades de solidez en húmedo y buenas solideces frente a la luz, y estampaciones
20 con elevada nitidez de contornos.

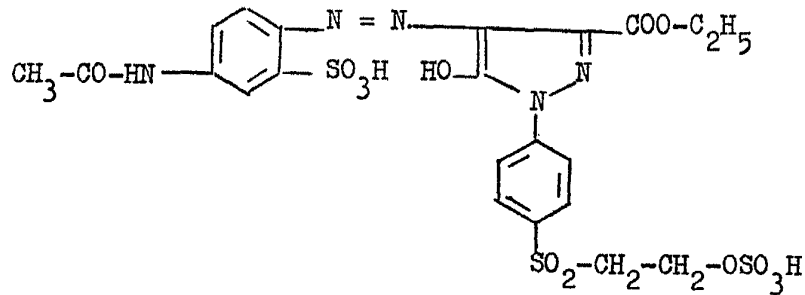
Ejemplo 8. 34 partes en peso de éster etílico de ácido 1-(4'-beta-hidroxietilsulfonil)-fenil-5-pirazolón-3-carboxílico son incorporadas a 85 hasta 90°C en una cantidad ponderal 2 a 3 veces mayor de piridina anhidra. Luego
25 se añaden 5 partes en peso de urea y 42 partes en peso de ácido amidosulfónico y se calienta durante 1/2 hora a 100 hasta 105°C. A continuación se vierte sobre 1000 partes en peso de agua helada. Luego se diazotan 23 partes en peso de ácido aminoacetanilido-sulfónico del modo usual, y se
30 mezcla el componente de copulación a 0-5°C con la solución

388497

22 FEB 1951

anteriormente preparada. La copulación se lleva a término eventualmente con adición con carbonato de sodio sólido. El colorante amarillo es recuperado por precipitación salina y en forma del ácido libre corresponde a la fórmula

5



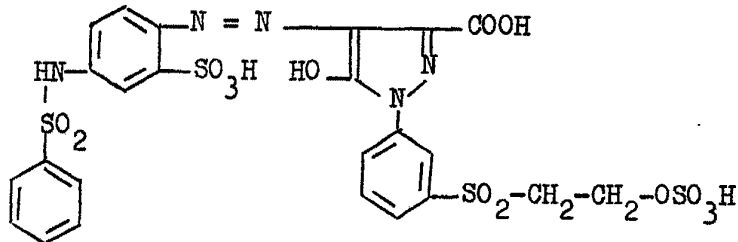
10

Sobre fibras celulósicas, en presencia de agentes con efecto alcalino, se obtienen tinciones y estampaciones con buena solidez frente a la luz.

15

Ejemplo 9.

20



31,2 partes en peso de ácido 1-(3'-beta-hidroxi-etilsulfonil)-fenil-5-pirazolón-3-carboxílico son incorporados a 10-15°C en 140 partes en peso de ácido sulfúrico concentrado y son agitadas durante 8 horas a la temperatura ambiente. La mezcla de reacción viscosa es agitada sobre 1000 partes en peso de hielo y es neutralizada a 10-20°C por adición de 160 partes en peso de carbonato de sodio sólido.

30

388497 22 FEB 1966



32,8 partes en peso de ácido 4-amino-bencenosulfanilido-3-sulfónico son diazotadas de modo indirecto y son vertidas en la solución del componente de copulación esterificado. Por adición de carbonato de sodio sólido se ajusta un valor de pH de 4-6. Después de terminación de la formación de colorante se somete a precipitación salina con cloruro de potasio. En forma del ácido libre, el colorante corresponde a la fórmula arriba citada.

Este proporciona sobre fibras celulósicas, en presencia de agentes con efecto alcalino, tinciones de color amarillo con muy buen límite de saturación del colorante sobre la fibra, muy buenas propiedades de solidez frente a la luz y de solidez en húmedo, y estampaciones con elevada nitidez de contornos y fondo blanco claro.

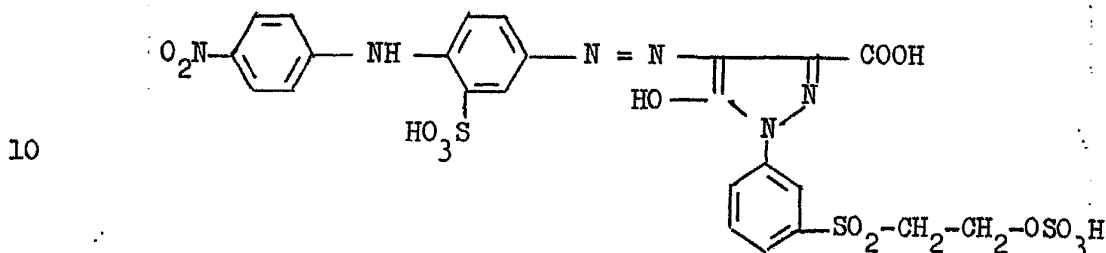
Ejemplo 10. 31,2 partes en peso de ácido 1-(3'-beta-hidroxietilsulfonil)-fenil-5-pirazolón-3-carboxílico son incorporadas a 10-15°C en 140 partes en peso de ácido sulfúrico concentrado y son agitadas durante 8 horas a la temperatura ambiente. La mezcla de reacción viscosa es agitada sobre 1000 partes en peso de hielo y es neutralizada a 10-20°C por adición de 160 partes en peso de carbonato de sodio sólido. 28,9 partes en peso de ácido 4-amino-4'-nitro-difenilamino-2-sulfónico son disueltas a neutralidad en 300 partes en volumen de agua y son mezcladas con 13,8 partes en peso de nitrito de sodio. A 0-5°C se añaden a continuación 35 partes en volumen de ácido clorhídrico concentrado y se agita durante 1 hora a la misma temperatura. El nitrito en exceso es eliminado mediante ácido amidosulfónico. La suspensión de la sal de diazonio es mezclada luego con la solución del componente de copulación y se ajusta un va



lor de pH de 5-7 por adición de carbonato de sodio sólido.

A partir de la mezcla de reacción el colorante puede ser sometido a precipitación salina mediante cloruro de sodio o de potasio.

5 En forma del ácido libre, el colorante corresponde a la fórmula



15 Este proporciona sobre fibras celulósicas, a partir de un baño alcalino, tinciones de color rojo naranja estables frente al lavado.

Ejemplo 11. 36,9 partes en peso de ácido 1-(2'-metoxi-5'-beta-hidroxietilsulfonil)-fenil-5-pirazolón-3-carboxílico son incorporadas a 10-15°C en 140 partes en peso de ácido sulfúrico concentrado y son agitadas durante 8 horas a la temperatura ambiente. La mezcla de reacción viscosa es agitada sobre 1000 partes en peso de hielo y es neutralizada a 10-20°C por adición de 160 partes en peso de carbonato de sodio sólido.

25 17,2 partes en peso de ácido 4-cloroanilín-2-sulfónico son diazotadas del modo usual, y la suspensión de la sal de diazonio es reunida con la solución del componente de copulación esterificado. La copulación tiene lugar a pH 4-6 por adición de carbonato de sodio sólido.

30 El colorante, que es aislado por precipitación sa

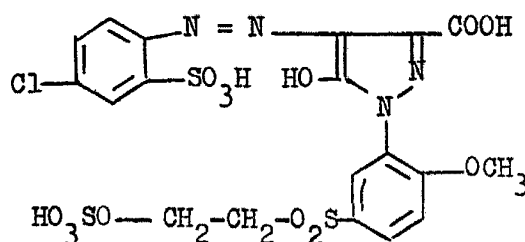
388497



22 FEB 1977

lina con cloruro de sodio, corresponde en forma del ácido libre a la fórmula

5

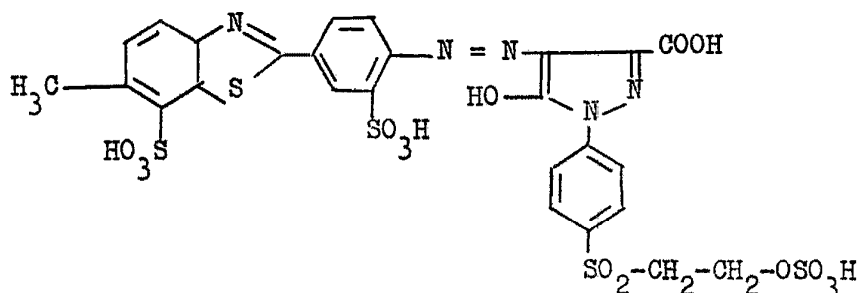


10

y proporciona en presencia de agentes con efecto alcalino, sobre fibras celulósicas, tinciones de color amarillo neutras sólidas frente a la luz y al lavado.

Ejemplo 12.

15



20

31,2 partes en peso de ácido 1-(4'-beta-hidroxi-etilsulfonil)-fenil-5-pirazolón-3-carboxílico son incorporadas a 10-15°C en 140 partes en peso de ácido sulfúrico concentrado y son agitadas durante 8 horas a la temperatura ambiente. La mezcla de reacción viscosa es agitada sobre 1000 partes en peso de hielo y es neutralizada a 10-20°C por adición de 160 partes en peso de carbonato de sodio sólido.

25

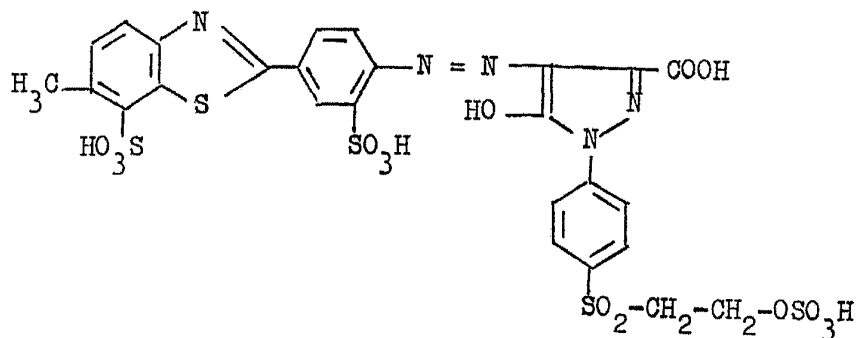
40 partes en peso de ácido deshidro-4-tiotoluidín-disulfónico son diazotados del modo usual y son reunidas con la solución del componente de copulación. Por adición

30



de carbonato de sodio sólido se lleva a término la copulación a pH 4-6.

El colorante es aislado por precipitación salina con cloruro de sodio. En forma del ácido libre, el colorante corresponde a la fórmula



Este proporciona sobre fibras celulósicas, en presencia de agentes con efecto alcalino, tinciones transparentes de color amarillo rojizo sólidas frente a la luz y al lavado. Las tinciones y estampaciones muestran un muy buen límite de saturación del colorante sobre la fibra. Las estampaciones muestran adicionalmente una elevada nitidez de contornos y un fondo blanco claro.

Ejemplo 13. 38,4 partes en peso de éster etílico de ácido 1-(2'-metoxi-5'-metil-4'-hidroxietilsulfonil)-fenil-5-pirazolón-3-carboxílico son incorporadas a 10-15°C en 140 partes en peso de ácido sulfúrico concentrado y son agitadas durante 8 horas a la temperatura ambiente. La mezcla de reacción viscosa es agitada sobre 1000 partes en peso de hielo y es neutralizada a 10-20°C por adición de 160 partes en peso de carbonato de sodio sólido.

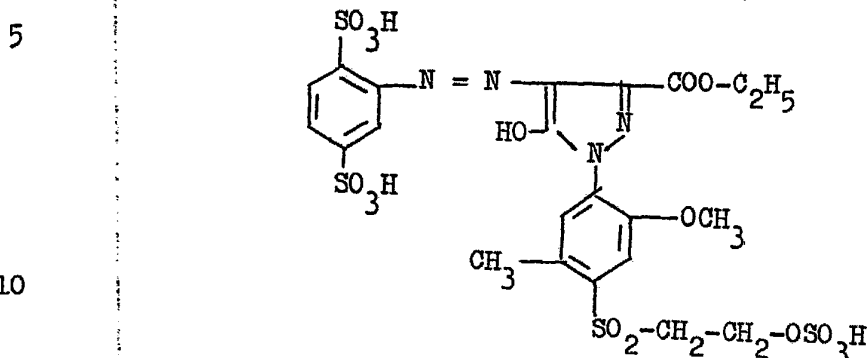
25,3 partes en peso de ácido anilino-2,5-disulfónico son diazotadas del modo usual, y son reunidas con la solución del componente de copulación. La copulación tiene

388497

22 FEB 1972



lugar a pH 4-6 por adición de carbonato de sodio calcinado. El colorante es recuperado por precipitación salina con cloruro de potasio o mediante secado por pulverización. En forma del ácido libre el colorante corresponde a la fórmula



Este proporciona sobre fibras celulósicas, en presencia de agentes con efecto alcalino, tinciones y estampaciones de color amarillo sólidas frente al lavado y a la luz, con elevada nitidez de contornos y fondo blanco claro.

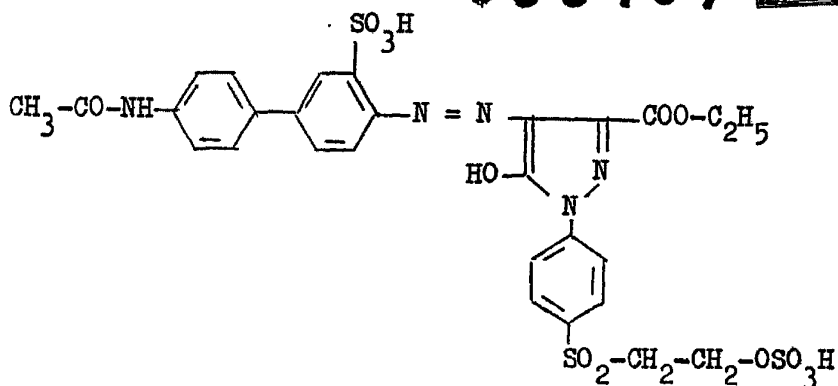
Ejemplo 14. 34 partes en peso de éster etílico de ácido 1-(4'-beta-hidroxietilsulfonil)-fenil-5-pirazolón-3-carboxílico son incorporadas a 10-15°C en 140 partes en peso de ácido sulfúrico concentrado y son agitadas durante 8 horas a la temperatura ambiente. La mezcla de reacción viscosa es agitada sobre 1000 partes en peso de hielo y es neutralizada a 10-20°C por adición de 160 partes en peso de carbonato de sodio sólido.

28,8 partes en peso de ácido 4-amino-4'-acetamino difenil-3-sulfónico son diazotadas del modo usual y son reunidas con la solución del componente de copulación. En este caso se mantiene un valor de pH de 4 hasta 6 por adición de carbonato de sodio anhidro. El colorante es recuperado por precipitación salina. En forma del ácido libre corresponde a la fórmula

22 FEB 1954
 388497



5

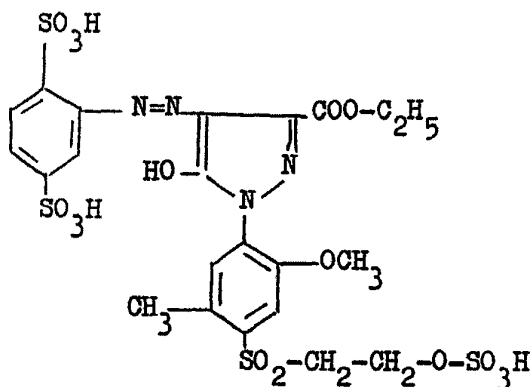


10

El colorante proporciona sobre fibras celulósicas en presencia de agentes con efecto alcalino, tinciones y estampaciones de color naranja amarillento, que son bien estables frente a tratamientos de lavado.

Ejemplo 15. 84,6 partes en peso del colorante de la fórmula

15



20

25

(preparado según el Ejemplo 13) en forma de la sal potásica, son mezcladas con 50 partes en peso de solución acuosa al 38% de dietilamina. Luego se añaden gota a gota, en el transcurso de 30 minutos, 5 partes en peso de lejía de sosa al 33% en peso. A continuación se agita posteriormente durante una hora a 60-70°C y con un valor de pH de 11-12.

30

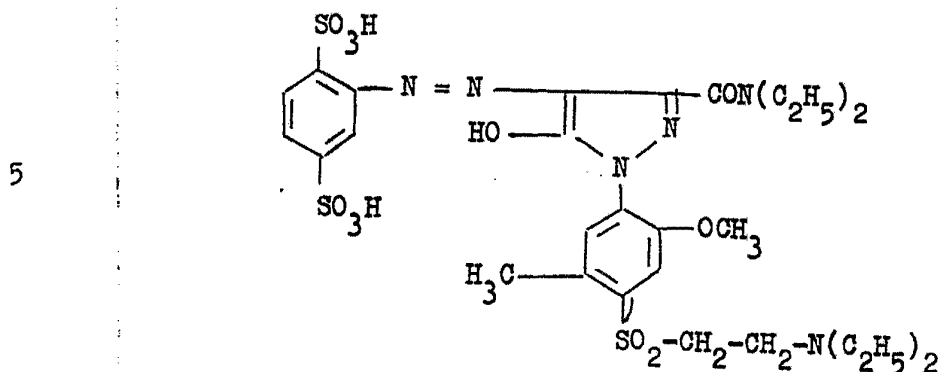
Después del enfriamiento se ajusta de retorno a 5 el valor de pH con ácido mineral diluido y se somete al colorante a precipitación salina con cloruro de potasio.

El colorante, en forma del ácido libre, correspon

388497 22



de a la fórmula



Este forma una pasta de estampación muy estable frente a los álcalis. Sobre fibras celulósicas proporciona, en presencia de agentes con efecto alcalino, tinciones de color amarillo con muy buenas propiedades de solidez en húmedo y solidez frente a la luz, y estampaciones con elevada nitidez de contornos y fondo blanco claro.

15

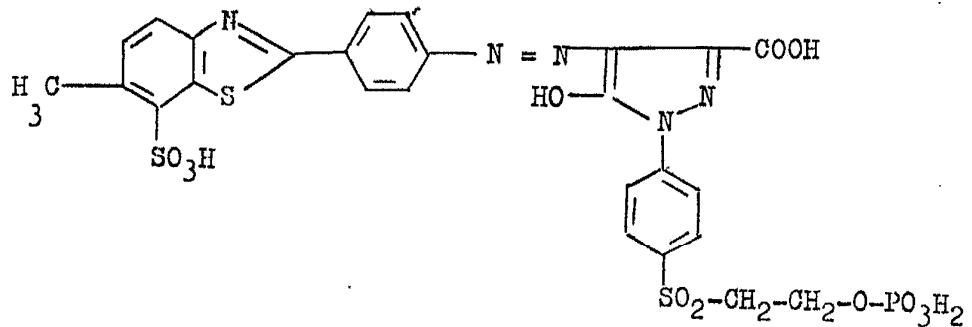
Ejemplo 16. 34 partes en peso de éster etílico de ácido 1-(4'-beta-hidroxiethylsulfonil)-fenil-5-pirazolón-3-carboxílico son incorporadas a 130°C en 120 partes en peso de ácido polifosfórico con un contenido de P₂O₅ de 80%. Después de 1 hora se vierte en 170 partes en peso de agua y se agita durante 3 horas a 80 hasta 90°C.

20

La solución obtenida es enfriada, es mezclada con 32 partes en peso de ácido deshidro-4-toluidino-sulfónico y es diazotada en suspensión en ácido clorhídrico con 20 partes en volumen de solución de nitrito 5 N. Por adición de carbonato de sodio anhidro se mantiene un valor de pH de 5 hasta 6. El colorante es sometido a precipitación salina con cloruro de potasio y es secado. El colorante, que en forma del ácido libre corresponde a la fórmula

25

388497



5

proporciona sobre fibras celulósicas, en presencia de agentes con efecto alcalino, tinciones de color amarillo dorado muy sólidas frente a la luz. El colorante muestra muy buena capacidad de saturación del colorante sobre la fibra y de impregnación. Las estampaciones tienen una sobresaliente nitidez de contornos y un fondo blanco claro.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en la República Federal Alemana, el 28 de Febrero de 1.970, bajo el N° P 20 09 421.7, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

20

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:

1.- Procedimiento para la preparación de colorantes monoazoicos solubles en agua, que en forma del ácido libre corresponden a la fórmula general (1)

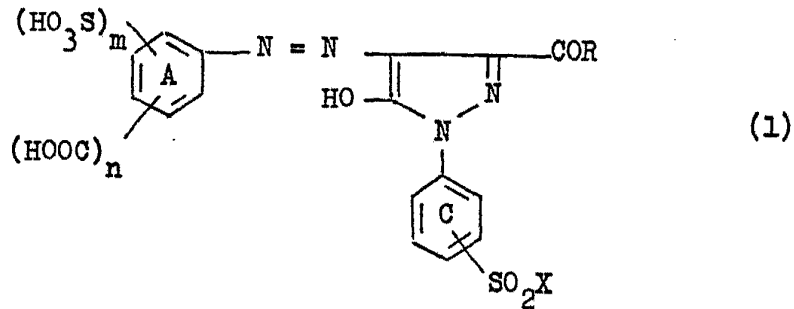
1.2.71

Ref.

22 FEB 1961



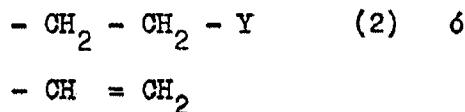
388497



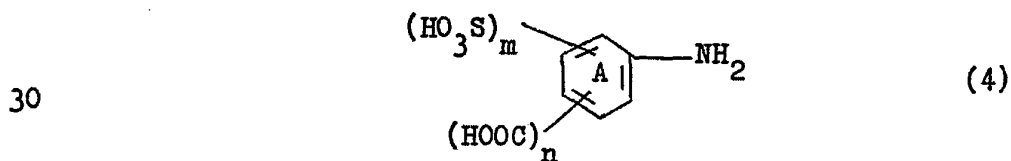
10 en que el núcleo bencénico A puede contener adicionalmente grupos alcoholo, halógenoalcoholo y/o grupos alcoxi con 1 hasta 4 átomos de carbono, átomos de halógeno, grupos aralcoholo, arilo, ariloxi, alcoholamino, arilamino, acilamino y/o nitro y/o el radical 2-benzotiazolilo, que puede estar sustituido por grupos de ácido alcohol-sulfónico y/o ácido sulfónico, R significa el grupo hidroxilo, un grupo alcoxi con 1 hasta 4 átomos de carbono, un grupo amino o alcoholamino o el radical hidrazino, el núcleo bencénico C puede contener adicionalmente uno o dos átomos de cloro y/o grupos alcoholo y/o alcoxi inferiores con 1 hasta 4 átomos de carbono, m y n representan números de 0 hasta 2, siendo la suma de m y n al menos de 1, y X representa una agrupación de la fórmula

15

20



25 en que Y representa el grupo hidroxilo o un radical susceptible de ser separado en medio alcalino, caracterizado por que se diazotan aminas de la fórmula general (4)



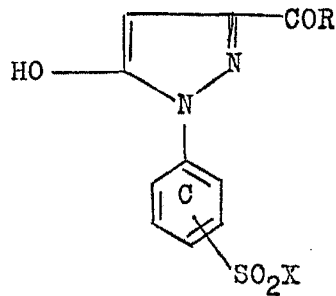
[Handwritten signature]



3884972 FEB. 1946

en que A, m y n tienen los significados más arriba indicados, se copula con un derivado de pirazolona de la fórmula general (5)

5



10

en que los radicales R y X tienen los significados precedentemente indicados, y el núcleo bencénico C puede estar sustituido tal como se describe en lo que antecede, y eventualmente los colorantes obtenidos de la fórmula (1) citada, en los cuales Y representa la agrupación de la fórmula $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ son transformados a continuación de acuerdo con métodos de por sí conocidos en colorantes de la fórmula (1) con la agrupación $-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Y}$, en que Y significa un radical orgánico o inorgánico susceptible de ser separado en medio alcalino.

20

2.- Procedimiento para la preparación de colorantes monoazoicos solubles en agua.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

1.2.71

388497



Esta Memoria consta de veinticinco hojas y la presente escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 22 FEB 1971

P.A.

~~ROBERTO DE LA ROSA~~
Por Poder
[Handwritten signature]

[Handwritten mark]