

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA  
Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

05 FEB. 1979

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente declaración y según el contenido de la Memoria adjunta.

ES

11

21

23

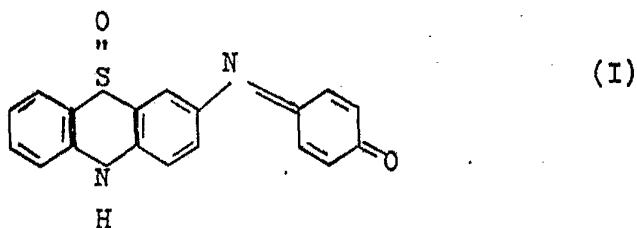
474615  
NUMERO  
FECHA DE PRESENTACION  
27 OCT. 1978

A1

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO P 27 48 744.1			32 FECHA 29 de octubre de 1.977			33 PAIS República Federal Alemana.		
47 FECHA DE PUBLICIDAD		51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C07D / C09B			62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA			
54 TITULO DE LA INVENCION PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UN PRODUCTO DE CONDENSACION DE FENOTIAZINA Y P-NITROSO FENOL.								
71 SOLICITANTE (ES) CASSELLA AKTIENGESELLSCHAFT.								
DOMICILIO DEL SOLICITANTE Hanauer Landstrasse 526, 6000 Frankfurt a. M.- Fechenheim, República Federal Alemana.								
72 INVENTOR (ES) Dr. Gert NAGL, Dr. Joachim RIBKA, Heinz DICKMANN, Dr. Ulrich GOTSMANN.								
73 TITULAR (ES)								
74 REPRESENTANTE GOMEZ ACEBO.								

La invención se refiere a un producto de condensación conteniendo como mínimo un 60% en peso del indofenol-S-óxido I



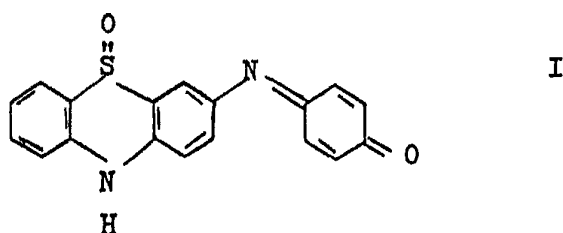
5 de fenotiazina y p-nitrosofenol así como a un procedimiento para su obtención. Además, la invención se refiere a un procedimiento para la obtención de colorantes de azúfre y los colorantes de azúfre así obtenidos.

10 Según el "Journal of the Chemical Society, London", tomo 125, páginas 802 y 803 (1924) es posible condensar fenotiazina en ácido sulfúrico concentrado con p-nitrosofenol y fundir el producto de condensación obtenido a 250 hasta 300° con azúfre y sulfuro sódico a colorantes de azúfre verdes. Los colorantes de azúfre obtenidos de esta manera presentan, sin embargo, una serie de gravosas desventajas, especialmente un mal rendimiento, reducida intensidad de color, mala solubilidad en tinas de alcali-ditionita y -sulfuro, tonalidades mates, un rendimiento desigual de las cargas de producción, reducidas solidez, especialmente solidez al mojado y a la solidez al lavado en peróxido, debido a lo cual no han podido encontrar hasta ahora aceptación en la práctica.

25 Para obtener teñidos de azúfre verdes sobre algodón era por lo tanto hasta ahora necesario emplear bien derivados de la ftalocianina de cobre conteniendo azúfre, que no se pueden entinar con ditionita sódica, estando por lo tanto

limitada su utilización y resultando su obtención industrial relativamente costosa, lo que encarecía su empleo, o bien se había de recurrir a los colorantes de azúfre verdes, tales como por ejemplo al Sulphur Green 2, C.I. N° 53 .571, ó Sulphur Green 3, C.I. n° 53.570, que sin embargo presentan malas solidesces al mojado, especialmente una mala solidez al lavado en peróxido, y por lo tanto no se pueden emplear para teñidos con alto nivel de solidez.

Existía por lo tanto la urgente necesidad hacia un procedimiento que permitiera obtener en forma industrialmente sencilla colorantes de azúfre de alta pureza con buena solubilidad, buenos rendimientos y alta intensidad de color, que suministraran sobre el algodón teñidos verdes. Sorprendentemente se ha descubierto ahora que este cometido se puede solucionar si aquellos productos de condensación de ftalocianina p-nitrosofenol se someten a la sulfuración en fusión de cocción o de ebullición que contienen, como mínimo un 60% en peso del indofenol-S-óxido de fórmula



Tales productos de condensación se obtienen, según el procedimiento de la invención, por reacción de fenotiazina y p-nitrosofenol en ácido sulfúrico. El procedimiento de la presente invención se caracteriza porque la fenotiazina, antes o durante la reacción con p-nitrosofenol, se oxida con un agente de oxidación adicional.

En los procedimientos hasta ahora conocidos, en

los que la fenotiazina se hace reaccionar en ácido sulfúrico concentrado con un mol de p-nitrosfenol actua como agente de oxidación ante todo el ácido sulfúrico empleado como disolvente. En el procedimiento de la presente invención se emplea por el contrario, adicionalmente al ácido sulfúrico, empleado en los procedimientos conocidos, y 1 mol de p-nitrosfenol, un agente de oxidación adicional.

Como agentes de oxidación adicional se pueden emplear agentes de oxidación inorgánicos u orgánicos. Agentes de oxidación inorgánicos son, por ejemplo, los halógenos, tales como cloro o bromo, los óxidos de nitrógeno,  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{HNO}_3$ , o los peróxidos y las sales de los perácidos, especialmente peróxido de hidrógeno. Especialmente ventajoso es el empleo de trióxido de azúfre como agente de oxidación adicional que, convenientemente, se emplea en forma de ácido sulfúrico fumante (Oleum) con un contenido de aproximadamente un 65% en peso de  $\text{SO}_3$ . Al emplear trióxido de azúfre se disuelve la fenotiazina convenientemente en ácido sulfúrico al 100%.

Agentes de oxidación orgánicos adecuados, son, por ejemplo, los ácidos peroxicarboxílicos, tales como por ejemplo el ácido peroxiacético, las quinonas, tales como benzoquinona, tetraclorobenzoquinona o dicianodiclorobenzoquinona. También se puede emplear el p-nitrosfenol como agente de oxidación adicional.

En el procedimiento de la presente invención se necesita para la oxidación total de un mol de fenotiazina teóricamente un equivalente de oxidación del agente de oxidación adicional. Por regla general se obtienen sin embargo buenos resultados ya con como mínimo 0,5 equivalentes de oxidación del agente de oxidación adicional. En el trióxido de azú-

fre empleado preferentemente como agente de oxidación adicional corresponde un equivalente de oxidación a 0,5 moles. Un equivalente de oxidación de p-nitrosfenol corresponde a 0,25 moles. Como el p-nitrosfenol en el procedimiento de la presente invención actúa como agente de oxidación adicional y como agente de condensación para la fenotiazina oxidada, se precisan del p-nitrosfenol, referido a 1 mol de fenotiazina, en total como mínimo 1,125 moles. Se ha demostrado que al emplear p-nitrosfenol se obtienen muy buenos resultados al emplear en total como mínimo 1,2 moles.

Se puede suponer que primeramente se oxida la fenotiazina por el ácido sulfúrico a un catión radical, con lo que se forma agua, y que también en la ulterior oxidación del catión radical con el agente de oxidación adicional a un catión se forma agua. Si ahora como agente de oxidación adicional se emplea uno que, por ejemplo, reaccione como trióxido de azufre con agua, se deberá ligar el agua de reacción mediante otros medios, por ejemplo, mediante adición de pentóxido de fósforo o se habrá de emplear un exceso correspondientemente mayor del agente de oxidación adicional. Si no se emplea ningún ulterior agente para ligar el agua de reacción, se precisa para la oxidación total y ligazón del agua de reacción 2 moles de trióxido de azufre.

Cuando la fenotiazina no se disuelve en ácido sulfúrico concentrado, sino se agrega a una solución del p-nitrosfenol en ácido sulfúrico más diluido, entonces se forma el catión radical por reacción con el  $H_2SO_4$  diluido solo lentamente, y se necesita un mayor exceso de p-nitrosfenol.

Una cierta desventaja del empleo de agentes de oxidación orgánicos consiste en que las formas reducidas de

5 estos compuestos y sus productos subsiguientes se vuelven a encontrar a continuación en las mezclas de reacción y se han de eliminar de los productos de condensación según la presente invención aislados o bien retirar en caso dado de las aguas residuales. Por esta razón se intentará, al emplear un exceso en agente de oxidación adicional, mantener éste exceso lo más reducido posible. Normalmente no será necesario, al emplear un agente de oxidación orgánico, emplear un exceso superior a 4 equivalentes de oxidación. Al emplear p-nitrosfenol por lo tanto normalmente no será necesario emplear más de un total de 2 moles para el agente de oxidación adicional y de condensación.

15 Al emplear el trióxido de azúfre preferente como agente de oxidación adicional no se presentan, tampoco al emplear un mayor exceso, impurificaciones en los productos de condensación o problemas adicionales en las aguas residuales. Si bien un mayor exceso de trióxido de azúfre no perjudica en forma alguna, generalmente no será necesario emplear más de 10 moles de trióxido de azúfre.

20 Normalmente se efectua la oxidación de la fenotiazina en un ácido sulfúrico como mínimo al 60%, mejor aún en un ácido sulfúrico como mínimo al 80%, preferentemente, en un ácido sulfúrico al 90 hasta 100% y convenientemente a temperaturas entre -40°C y + 40°C, preferentemente a temperaturas de 0° hasta 25°C. Durante la oxidación normalmente se ha de refrigerar.

30 Una vez terminada la oxidación se efectúa la condensación del producto de oxidación con p-nitrosfenol, según la presente invención, en ácido sulfúrico al 60 hasta 90%, preferentemente 75 hasta 82%. Siempre que la oxidación de la

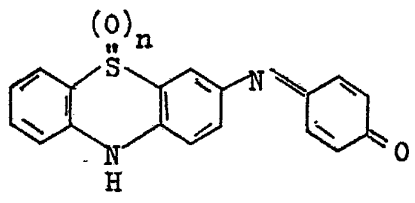
fenotiazina se haya realizado en un ácido sulfúrico concentrado se diluirá en forma correspondiente el ácido sulfúrico, por ejemplo, mediante adición de hielo. La condensación se efectúa convenientemente a temperatura desde  $-20^{\circ}\text{C}$  hasta  $+20^{\circ}\text{C}$ , preferentemente desde  $-10^{\circ}\text{C}$  hasta  $+10^{\circ}\text{C}$ . La reacción es ligeramente exotérmica, por lo que la temperatura de reacción deseada se ha de mantener mediante refrigeración. El aislamiento de los productos de condensación obtenidos se efectúa en la forma usual. Por ejemplo, por introducción de la mezcla de reacción en agua, separación por filtración, lavado, neutralización y secado.

Las indicaciones de concentración para el ácido sulfúrico se refieren, dentro del marco de la presente invención, solo a la cantidad de los componentes agua y  $\text{H}_2\text{SO}_4$  en las mezclas de reacción. Al calcular la concentración de ácido sulfúrico se ha de tener también en consideración el consumo de ácido sulfúrico y la formación de agua de reacción.

Al emplear p-nitrosfenol se efectúan simultáneamente las oxidaciones con el agente de oxidación adicional y la condensación. Esta oxidación y condensación simultáneas se realiza convenientemente en un ácido sulfúrico al 60 hasta 90%, preferentemente 75 hasta 82%. Para mantener lo más reducida posible la cantidad necesaria del agente de oxidación adicional se recomienda disolver la fenotiazina primeramente en ácido sulfúrico concentrado y diluir esta solución, antes de la adición del p-nitrosfenol, a una concentración del ácido sulfúrico de un 60 hasta 90%, preferentemente un 75 hasta 82%.

El empleo según la presente invención de un agente de oxidación adicional y la realización de la condensación

entre la fenotiazina oxidada y el p-nitrosofenol en ácido sulfúrico al 60 hasta 90%, preferentemente 75 hasta 82%, conduce sorprendentemente en alto rendimiento a productos que contienen solo unas proporciones muy reducidas de aquellos productos secundarios cuya presencia conduce a una disminución de la calidad de los colorantes de azúfre obtenidos. Así, los productos de condensación obtenidos según la presente invención están prácticamente libres de fenotiazina sin reaccionar y la suma de los productos secundarios, químicamente indefinidos, se encuentra por debajo de un 20%, por regla general, hasta por debajo de un 10%. El componente principal de los productos de condensación obtenidos según la presente invención es el indofenol-S-óxido I con una proporción de un 60 hasta 100% en peso, preferentemente un 80 hasta 100% en peso, y en especial un 90 hasta 100% en peso. Además, los productos de condensación obtenidos según la presente invención contienen el indofenol Ia en una proporción de un 0 hasta 40% en peso, preferentemente un 0 hasta 20% en peso y en especial un 0 hasta 10% en peso.



I: n= 1  
Ia: n= 0

Los productos de condensación de fenotiazina y p-nitrosofenol con un contenido así de elevado de indofenol-S-óxido de fórmula I son nuevos y no se pueden obtener según los procedimientos de condensación hasta ahora conocidos. El indofenol-S-óxido de fórmula I se puede presentar también totalmente o en parte en sus formas tautómeras.

Los productos de condensación obtenidos según la

presente invención se transforman por sulfuración en fusión de cocción o de ebullición en forma en sí conocida en colorantes de azúfre que sobre algodón suministran teñidos verdes y sobre poliamida teñidos verdes hasta negros. Estos procedimientos de sulfuración se describen, por ejemplo, en "Venkataraman, The Chemistry of Synthetic Dyes, tomo 2 (1952), páginas 1062 y siguientes y páginas 1103 y siguientes, así como tomo 7 (1974), páginas 24 y siguientes., Academic Press, New York, San Francisco, London".

Preferentemente se efectua la sulfuración de los productos de condensación de la presente invención según el procedimiento de la fusión por ebullición.

Especialmente adecuadas son las fusiones por ebullición, que trabajan empleando polisulfuro alcalino, empleándose por mol del producto a sulfurar 2 hasta 6 moles, preferentemente 2,5 hasta 4 moles de sulfuro sódico y 7 hasta 30 moles, preferentemente 13 hasta 18 moles de azúfre. Se realiza en los disolventes usuales para las fusiones de azúfre. Como disolventes, con los que se puede trabajar convenientemente, son adecuados los alcanoles o cicloalcanoles con 1 hasta 7 átomos de carbono, tales como por ejemplo metanol, etanol, propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, alcohol amídico, ciclohexanol, metilciclohexanol y monoalquiléter, especialmente monoalquiléter de etilenglicol y dietilenglicol, así como por ejemplo etilenglicolmonometiléter, -mono-etiléter, -monopropiléter, dietilenglicolmono-metiléter, -mono-etiléter y -monopropiléter.

La sulfuración de los productos de condensación se puede efectuar bajo exclusión de agua o en un medio puramente acuoso, se realiza, sin embargo, normalmente en disol-

ventes acuosos, con un contenido en agua de un 5 hasta 70%.

En el caso de los disolventes miscibles con agua se trabaja preferentemente empleando los compuestos hidróticos usuales, por ejemplo, la sal sódica del ácido xilenosulfónico.

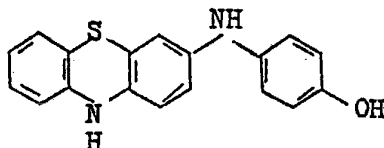
5 La fusión de ebullición se efectúa a temperaturas de 80 hasta 300°C, preferentemente 100 hasta 180°C, en especial en la zona entre 105 hasta 130°C y convenientemente con una duración de la reacción de 1 hasta 100, preferentemente 20 hasta 80 horas.

10 En la sulfuración de los productos de condensación obtenidos según la presente invención por fusión de cocción se calientan éstos con 7 hasta 30 veces su cantidad molar de azúfre y 2 hasta 6 veces la cantidad molar de sulfuro sódico durante 1 hasta 20 horas a 200 hasta 300°C. También

15 aquí se puede trabajar primeramente en un disolvente, preferentemente en agua, para garantizar una buena homogeneidad del preparado de reacción. El disolvente es entonces evaporado y la fusión libre de disolvente se calienta convenientemente en una atmósfera de gas protector a la temperatura deseada.

20 Si en lugar de los productos de condensación de fenotiazin-p-nitrosfenol en bruto, obtenido según la presente invención, se sulfuran en forma conocida los compuestos I y la aislados de ellos en la forma arriba indicada, en sí conocida, se obtienen asimismo colorantes de azúfre verdes según la presente

25 invención. También es posible obtener los colorantes de azúfre verdes de la presente invención mediante sulfuración del compuesto leuco del indofenol-I de fórmula



o de los productos de reducción en bruto de los compuestos de condensación obtenidos según la presente invención, que contienen predominantemente este compuesto leuco.

5 La reducción de los productos de condensación se pueden efectuar con los agentes reductores usuales en forma en sí conocida, por ejemplo, con hidrógenosulfuro sódico a 50-80°C. Es de suponer que también en la sulfuración de los productos de condensación de la presente invención como mínimo una parte de los productos de condensación es primeramente reducida y solo a continuación recoge azúfre.

10 Los colorantes de azúfre obtenidos según el procedimiento de la presente invención se pueden aislar en la forma usual y llevar entonces a las distintas formas comerciales.

15 Si la sulfuración se efectuó en un disolvente miscible con agua en presencia de compuestos hidrotropos, entonces la fusión se puede seguir elaborando también sin aislar el colorante directamente a los colorantes líquidos listos para su uso.

20 Los colorantes de azúfre obtenibles según la presente invención se pueden reducir muy bien mediante agentes reductores tales como ditionita sódica o sulfuro alcalino y demás soluciones acuosas claras. Se pueden emplear para teñir fibras vegetales y poliamida según los procedimientos usuales conocidos para el teñido con colorantes de azúfre o de tina sulfurosa.

25 Para ello se transforman con agentes reductores, tales como por ejemplo formaldehido-sulfoxilato sódico, glucosa, o preferentemente ditionita sódica, sulfuro sódico o 30 hidrogenosulfuro sódico en la forma leuco soluble que penetra

en las fibras. Los colorantes presentes en forma líquida, lista para su uso, contienen la forma leuco soluble y los agentes reductores y se pueden emplear también sin ulterior adición de agentes reductores para el teñido de las fibras mencionadas.

5

Después de penetrar los colorantes en la fibra se transforma la forma leuco de los colorantes de azúfre de la presente invención en la forma usual, por ejemplo, por "colgado" de los teñidos al aire u oxidación con agentes oxidantes, tales como por ejemplo peróxido de hidrógeno, clorito alcalino o iodato alcalino de nuevo en la forma insoluble del colorante de azúfre. Los colorantes de azúfre obtenibles según la presente invención tiñen la celulosa en tonalidades verdes llenas.

10

15

Sobre las fibras de celulosa tienen los colorantes de la presente invención, en comparación con los productos comerciales más similares en la tonalidad de color Sulphur Green 2, C.I. nº 53.571 y Sulphur Green 3, C.I. nº 53.570, en especial las siguientes ventajas: muy buena solidez a la luz, muy buenas solideces al mojado, muy buena solidez al lavado con peróxido según DIN 54.015 y buena solidez al mercerizado.

20

25

Sobre poliamida se obtienen, según el agente de reducción y la cantidad de colorante empleada, tonalidades de color verdes hasta negras. Mediante el empleo de una cantidad de colorante suficiente, por regla general un 3 hasta 4%, referido al peso de la fibra, empleando hidrógenosulfuro sódico como agente reductor se pueden obtener sobre la poliamida tonalidades de color negras con muy buenas propiedades de solidez. Los teñidos tienen en especial una solidez a la luz muy buena y unas solideces al mojado muy buenas. En comparación

30

5 con el producto comercial color Index Sulphur Black 11, C.I. nº 53.290, tienen los nuevos colorantes sobre poliamida entre otras, la ventaja de una oxidación más fácil, obteniéndose así por oxidación con peróxido de hidrógeno unos teñidos negros impecables sin tendencia a broncear.

Otra ventaja de los colorantes de la presente invención es su estabilidad contra los efectos de ditionita alcalina y formaldehído-sulfoxidato alcalino así como su fácil obtención industrial.

10 En comparación con los colorantes de azúfre obtenidos según las indicaciones muy generales del "Journal of the Chemical Society, London" 125, páginas 802 y 803, se caracterizan los colorantes de la presente invención por unas propiedades de solidez considerablemente mejores, en especial por una solidez al mojado mejor y una solidez al lavado en peróxido mejorada, por tonalidades más claras, solubilidad considerablemente mejor, en tinajas de ditionito alcalino y sulfuro alcalino, un rendimiento más igualado de las cargas de producción, mayor intensidad de color, mejor capacidad de penetración y unos rendimientos de color considerablemente mayores.

15 En los siguientes ejemplos de ejecución las "partes" son partes en peso y todas las indicaciones de porcentajes son porcentajes en peso.

EJEMPLO 1.-

25 40 partes de fenotiazina se disuelven en 160 partes de ácido sulfúrico al 100% bajo enfriamiento a temperatura ambiente. Después se gotean 80 partes de ácido sulfúrico fumante con un contenido de un 62,5% en peso de  $SO_3$  libre, bajo enfriamiento a temperatura ambiente. Después de seguir agitando durante una hora se gotean bajo enfriamiento a temperatura

30

ambiente 23 partes de ácido sulfúrico al 48% y se agregan 38 partes de hielo. La solución se enfría a  $-5^{\circ}\text{C}$  y bajo enfriamiento y fuerte agitación se agregan 30,5 partes de pasta de p-nitrosfenol al 85% acuosa. La mezcla de reacción se sigue agitando durante 4 horas bajo enfriamiento a  $0^{\circ}\text{C}$ . Se vierte a continuación en una mezcla fuertemente agitada de 200 partes de agua y 400 partes de hielo. El producto se separa por succión, se lava con unas 500 partes de agua, se suspende en agua, se neutraliza con lejía sódica, se separa por succión, se lava hasta estar libre de sal, se seca y se moltura. Se obtienen unas 64 partes de un producto de condensación con un contenido de aproximadamente un 93% en peso del compuesto de fórmula I (determinación del contenido por titración potenciométrica con tricloruro de titanio) y menos de un 0,5% en peso de fenotiazina.

Análisis, calculado para el indofenol I: ( $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ )  
calculado: C: 67,5% H: 3,75%, N: 8,75% O: 10% S: 10%  
hallado : C: 66,8% H: 3,6 % N: 8,4% O: 11%, S: 10,3%

El espectro infrarrojo muestra bandas de absorción características en aproximadamente  $1345\text{ cm}^{-1}$ ,  $735\text{ cm}^{-1}$  y en aproximadamente  $1125\text{ cm}^{-1}$ .

El producto se disuelve en dimetilformamida y tetrametilensulfona con color rojo. La solución etanólica tiene en la zona visible un máximo de absorción en 530 nm.

El mismo producto de arriba se obtiene y el ácido sulfúrico fumante se presenta junto con el ácido sulfúrico al 100% en esto se introduce la fenotiazina bajo enfriamiento a  $20-25^{\circ}\text{C}$  y por lo demás se sigue elaborando según las indicaciones de este ejemplo.

EJEMPLO 2.-

40 partes de fenotiazina se disuelven en 250 partes de ácido sulfúrico concentrado bajo enfriamiento a temperatura ambiente. Bajo enfriamiento a temperatura ambiente se agregan 47 partes de hielo. La solución se enfría a -5°C y bajo enfriamiento y fuerte agitación se agregan 36,5 partes de pasta de p-nitrosfenol al 85% acuosa. La mezcla de reacción se sigue agitando durante 4 horas bajo enfriamiento a 0°C. A continuación se vierte en una mezcla fuertemente agitada de 1000 partes de agua y 700 partes de hielo. El producto se separa por succión, se lava con unas 500 partes de agua, se suspende el agua, se neutraliza con lejía sódica, se separa por succión, se lava hasta estar libre de sal, se seca y moltura. Se obtienen aproximadamente 61 partes de un producto de condensación con aproximadamente un 93% en peso del compuesto I (determinación del contenido por titración potenciométrica con tricloruro de titanio) y aproximadamente un 2% de fenotiazina.

Análisis, calculado para el indofenol I: (C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S)

calculado: C: 67,5%, H: 3,75%, N: 8,75%, O: 10%, S: 10%

hallado : C: 67,3%, H: 3,7 %, N: 8,8 %, S: 10,3%

El espectro infrarrojo, el espectro de absorción en la zona visible y el color de la disolución concuerdan con el producto del ejemplo 1.

EJEMPLO 3.-

(Ejemplo comparativo al ejemplo 2)

40 partes de fenotiazina se disuelven bajo enfriamiento a temperatura ambiente en 250 partes de ácido sulfúrico concentrado. La solución se enfría a -5°C y bajo enfriamiento y fuerte agitación se agregan 30,5 partes de pasta de

p-nitrosufenol al 85% acuosa. La mezcla de reacción se sigue agitando durante 4 horas bajo enfriamiento a 0°C. Se vierte a continuación una mezcla fuertemente agitada de 1000 partes de agua y 700 partes de hielo. El producto se separa por succión, se lava con unas 500 partes de agua, se suspende en agua, se neutraliza con lejía sódica, se separa por succión, se lava hasta estar libre de sal, se seca y moltura. Se obtienen unas 52 partes de un producto con un contenido de aproximadamente un 4% en peso de fenotiazina. Según el método de determinación por titración con  $TiCl_3$  se obtiene aproximadamente los siguientes valores: aproximadamente un 35% en peso para el compuesto de fórmula I y aproximadamente un 40% en peso para el compuesto de fórmula Ia. En aproximadamente un 20% se compone el producto obtenido de compuestos orgánicos indefinidos.

#### EJEMPLO 4.-

43,5 partes de pasta de p-nitrosufenol al 85%, acuosa, se introducen bajo enfriamiento en 300 partes de ácido sulfúrico al 80% por debajo de 0°C y se disuelve. En esta solución se introducen 40 partes de fenotiazina pulverizada a -10° hasta 0°C bajo fuerte agitación y se agita en forma igualada. La mezcla de reacción se sigue agitando durante 4 horas bajo enfriamiento a 0°C. Después se vierte la mezcla de reacción en una mezcla fuertemente agitada de 1000 partes de agua y 700 partes de hielo. El producto se separa por succión, se lava con aproximadamente 500 partes de agua, se suspende el agua, se neutraliza con lejía sódica, se separa por succión, se lava hasta estar libre de sal, se seca y moltura. Se obtienen unas 64 partes de un producto de condensación con un contenido de aproximadamente un 85% en peso del compuesto de

fórmula I (determinación del contenido por titración potenciométrica con tricloruro de titanio) y aproximadamente un 0,5% en peso de fenotiazina.

Análisis, calculado para el indofenol I: ( $C_{18}H_{12}N_2O_2S$ )

calculado: C: 67,5%, H: 3,75%, N: 8,75%, O: 10%, S: 10%

hallado : C: 66,8%, H: 3,5% , N: 8,5 % , O: 10,6%, S: 10,3%

El espectro infrarrojo, el espectro de absorción en la zona visible y el color de la solución concuerdan con el producto del ejemplo 1.

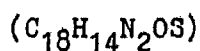
#### EJEMPLO 5.-

(ejemplo comparativo al ejemplo 4)

30,5 partes de pasta de p-nitrosfenol al 85% acuosa, se introducen bajo enfriamiento en 250 partes de ácido sulfúrico concentrado por debajo de  $0^{\circ}C$  y se disuelve. En esta solución se introducen bajo enfriamiento 40 partes de fenotiazina pulverizada a  $-10^{\circ}$  hasta  $0^{\circ}C$  bajo fuerte agitación y se agita en forma igualada. La mezcla de reacción se sigue agitando durante 4 horas bajo enfriamiento a  $0^{\circ}C$ . Después se vierte la mezcla de reacción en una mezcla fuertemente agitada de 1000 partes de agua y 700 partes de hielo. El producto se separa por succión, se lava con unas 500 partes de agua, se suspende en agua, se neutraliza con lejía sódica, se separa por succión, se lava hasta estar libre de sal, se seca y se moltura. Se obtienen aproximadamente 50 partes de un producto con un contenido de aproximadamente un 4% en peso de fenotiazina. Según el método de determinación por titración con  $TiCl_3$  se obtienen aproximadamente los siguientes valores: aproximadamente un 35% en peso para el compuesto de fórmula I y aproximadamente un 35% en peso para el compuesto de fórmula Ia.

EJEMPLO 6.-

40 partes del producto del ejemplo 1 se introducen y agitan en una solución acuosa al 10% de hidrógenosulfuro sódico calentada a unos 70°C. Después se sigue agitando fuertemente durante 3 horas a 70°C, se enfria a temperatura ambiente y el producto reducido claro se separa por succión y se lava. La torta de filtración se suspende en agua, se pone débilmente ácida con ácido clorhídrico, se separa por succión, se lava y se seca. Se obtiene unas 33 partes del compuesto leuco. Análisis, calculado para el compuesto leuco del indofenol I:



calculado: C: 70,59%, H: 4,57%, N: 9,15%, O: 5,23%, S: 10,46%,  
hallado : C: 69,5 %, H: 4,4 %, N: 9,1%, O: 6,0 %, S: 10,9%

El producto es de difícil solubilidad tanto en soluciones acuosas alcalinas de ditionita sódica como también en soluciones acuosas de sulfuro sódico en hidrógenosulfuro sódico. El espectro infrarrojo muestra bandas de absorción características en 1600, 1495, 1465, 1300, 1235 y 735  $cm^{-1}$ . La banda de absorción en 763  $cm^{-1}$  común a ambos compuestos de fórmula I y Ia, así como las bandas de absorción del compuesto de fórmula I en 1125 y 1345  $cm^{-1}$  faltan.

EJEMPLO 7.-

44 partes del producto del ejemplo 1 se introducen en una solución de polisulfuro de unos 70°C, que se prepararon de 205 partes de n-butanol al 95%, 49 partes de sulfuro sódico en forma de escamas (al 60%) y 58 partes de azúfre. Se calienta hasta hervir y la mezcla se mantiene durante 72 horas bajo fuerte ebullición y agitación al reflujo. Sin enfriar se agregan 2,5 partes de nitrito sódico y 25 partes de n-butanol al 95% y se sigue agitando durante otras dos horas

bajo reflujo. A continuación se agregan 300 partes de agua de sal de 24° Bé y el butanol se separa por destilación con vapor de agua. El colorante se separa por succión, se lava con agua salina de 12° Bé hasta estar libre de polisulfuro. La torta de filtración se suspende en agua caliente, se ajusta con ácido clorhídrico a un pH de 2 y se sigue agitando durante una hora a 60°C. A continuación se separa por succión, se lava neutro, se seca y moltura. Se obtienen aproximadamente 61 partes del colorante en forma pulverulenta. Este tiñe las fibras de celulosa a partir de solución de sulfuro alcalino o de solución de ditionita alcalina en tonalidades verdes de muy buena solidez al mojado y a la luz y la poliamida en tonalidades verdes hasta negro intenso con muy buenas solididades al mojado y a la luz.

El colorante es excelentemente solubles en tinas de ditionita, de sulfuro y de hidrógenosulfuro.

Empleando en lugar del producto del ejemplo 1 44 partes del producto del ejemplo 6 se obtiene un colorante con propiedades prácticamente iguales.

Empleando en lugar del producto del ejemplo 1 44 partes de los productos del ejemplo 2 ó del ejemplo 4 se obtienen colorantes con propiedades prácticamente iguales, pero sin embargo con una solubilidad algo menor.

#### EJEMPLO 8.-

(ejemplo comparativo al ejemplo 7)

Empleando en el ejemplo 7 en lugar del producto del ejemplo 1 44 partes del producto del ejemplo 3 y por lo demás se trabaja según las indicaciones del ejemplo 7, se obtienen unas 60 partes de colorante en forma de polvo. El colorante se diferencia del colorante del ejemplo 7 por una in-

tensidad de color considerablemente menor, una tonalidad de color considerablemente más amortiguada y una solubilidad esencialmente peor en tinas de ditionita, de sulfuro e hidrógenosulfuro.

5 EJEMPLO 9.-

(ejemplo comparativo al ejemplo 7)

10 Empleando en el ejemplo 7 en lugar del producto del ejemplo 1,44 partes del producto del ejemplo 5 y por lo demás se trabaja según las indicaciones del ejemplo 7, se obtienen unas 60 partes de colorante en forma de polvo. El colorante se diferencia del colorante del ejemplo 7 por una intensidad de color considerablemente menor, una tonalidad de color claramente más amortiguada y una solubilidad esencialmente peor en tinas de ditionita, sulfuro e hidrógenosulfuro.

15 EJEMPLO 10.-

20 44 partes del producto del ejemplo 1 se introducen en una solución de polisulfuro de unos 70°C que se preparó de 50 partes de agua, 50 partes de dietilenglicolmonostil-éter, 30 partes de la sal sódica de ácido m-xilenosulfónico, 49 partes de sulfuro sódico en forma de escamas (al 60%) y 58 partes de azúfre. Se calienta hasta hervir y la mezcla se mantiene durante 72 horas bajo fuerte ebullición y agitación al reflujo. La masa de fusión se disuelve a continuación median-  
25 te adición de 42 partes de la sal sódica del ácido m-xilenosulfónico, 160 partes de una solución al 30% de hidrógenosulfuro sódico, 53 partes de sulfuro sódico en forma de escamas y 250 partes de agua. Se obtiene una solución fluida como agua, clara, que no sedimenta, duradera, del colorante de azúfre reducido que se puede mezclar con agua sin que se presente  
30 precipitación. Con esta solución de colorante lista para su uso

5 se obtien sin ulterior adición de agentes reductores sobre las fibras de celulosa unos teñidos verdes de muy buenas solideces al mojado y a la luz, sobre fibras de poliamida, teñidos verdes hasta negros intensos de buenas solideces al mojado y a la luz. El colorante es en esta forma especialmente adecuado para el empleo en los procedimientos de teñido de trabajo continuo.

10 Empleándo en lugar del producto del ejemplo 1, 44 partes del producto del ejemplo 2, 4 ó 6, se obtienen colorantes con propiedades prácticamente iguales.

EJEMPLO 11.-

(ejemplo comparativo al ejemplo 10)

15 Empleándo en el ejemplo 10 en lugar del producto del ejemplo 1 44 partes del producto del ejemplo 3 y por lo demás se trabaja según las indicaciones del ejemplo 10, se obtiene un colorante que se diferencia del colorante del ejemplo 10 por una intensidad de color esencialmente inferior, la tonalidad de color considerablemente más mate y la solubilidad considerablemente peor.

20 EJEMPLO 12.-

(ejemplo comparativo al ejemplo 10)

25 Empleándo en el ejemplo 10 en lugar del producto del ejemplo 1 44 partes del producto del ejemplo 5 y por lo demás se trabaja según las indicaciones del ejemplo 10, se obtiene un colorante que se diferencia del colorante del ejemplo 10 por una intensidad de color esencialmente inferior, la tonalidad de color considerablemente más mate y la solubilidad esencialmente peor.

EJEMPLO 13.-

30 (ejemplo comparativo a los ejemplos 7 y 10)

De 49 partes de sulfuro sódico en forma de escamas, 58 partes de azúfre y 170 partes de agua se prepara una solución de polisulfuro. En esta solución se introduce bajo calor 44 partes del producto del ejemplo 3 y a continuación se evapora la mezcla de reacción bajo agitación. Después de haber evaporado el agua la mezcla de reacción se calienta en el transcurso de 4 horas a una temperatura de 250°C y se mantiene a continuación aún durante 4 horas a esta temperatura. Después de enfriar el producto se moltura. Se obtienen unas 110 partes de colorante. Este colorante se diferencia de los colorantes de los ejemplos 7 y 10 por una tonalidad considerablemente más amarilla (oliva), la intensidad de color esencialmente inferior, la peor solubilidad y, ante todo, por unas solideces al mojado esencialmente peores, especialmente por una solidez al lavado en peróxido considerablemente peor.

#### EJEMPLO 14.-

En una copa de teñido, que se encuentra en un baño calentable, se introducen y agitan 0,2 partes del colorante obtenido según el ejemplo 7 con 0,05 partes de un agente tensioactivo anión activo del tipo Nekal BX y 3 partes de lejía sódica al 18%, se agrega entonces 200 partes de agua de 70°C y 0,8 partes de ditionita sódica y la tina se agita hasta que el colorante se halla disuelto en forma clara. En la flota de teñido terminada se mantienen 10 partes de material de algodón a 60°C durante 45 minutos en constante movimiento. El material de algodón teñido se extrae entonces de la flota, y la flota aún adherida se exprime. A continuación se enjuaga a fondo el material teñido con agua fría. Después se introduce el material teñido inmediatamente en una solución calentada a 40°C de 0,23 partes de una solución acuosa al 35%

de peróxido de hidrógeno y una parte de dihidrógenofosfato  
sódico en 200 partes de agua, que previamente se ajustó con  
lejía sódica a un pH de 8. El material de algodón teñido se  
mantiene durante 15 minutos en movimiento a 40°C en el baño  
de oxidación, después se extrae del baño, se enjuaga a fondo  
con agua fría y se seca a 100°C. Se obtiene un teñido verde  
con muy buenas propiedades de solidez, especialmente con muy  
buena solidez a la luz, muy buenas solidez al mojado y muy  
buena solidez al mojado en peróxido.

#### EJEMPLO 15.-

En una copa de teñido, que se encuentra en un ba-  
ño calentable, se introduce y agitan 0,2 partes el colorante  
obtenido según el ejemplo 7 con 0,05 partes de un agente ten-  
sioactivo anión-activo del tipo Neka1 BX y 8 partes de una so-  
lución acuosa al 10% de sosa. Se agregan 1,25 partes de una  
solución acuosa al 20% de hidrógenosulfuro sódico, 0,85 partes  
de una solución acuosa al 45 % de tetrasulfuro sódico y 100  
partes de agua caliente y el colorante se disuelve por ebu-  
llición. A continuación se diluye la solución con 100 partes  
de agua caliente y se agregan 4 partes de sulfato sódico. En  
la flota de teñido terminada se mantienen 10 partes de mate-  
rial de algodón en constante movimiento a 90°C durante una  
hora. El material de algodón teñido se extrae entonces de la  
flota y la flota aún adherida se exprime. A continuación se  
enjuaga el material teñido a fondo con agua fría. Después se  
introduce el material teñido inmediatamente en una solución  
calentada a 40°C de 0,23 partes de peróxido de hidrógeno al  
35% y una parte de dihidrógenofosfato sódico en 200 partes  
de agua, que previamente se ajustó con lejía sódica a un pH  
de 8. El material de algodón teñido se mantiene durante 15 mi-

nutos a 40°C en movimiento en el baño de oxidación, después se extrae del baño, se enjuaga a fondo con agua fría y se seca a 100°C.

5 Se obtiene un teñido verde con muy buenas propiedades de solidez, especialmente con muy buena solidez a la luz, muy buenas solidez al mojado y una solidez al mojado en peróxido muy buena.

EJEMPLO 16.-

10 En una copa de teñido, que se encuentra en un baño calentable, se introducen y agitan 0,4 partes del colorante obtenido según el ejemplo 7 con 0,05 partes de un agente tensioactivo anión activo del tipo Nekal BX y 10 partes de una solución de sosa al 10%. Se agregan 2,3 partes de una solución acuosa al 20% de hidrógenosulfito sódico, 0,85 partes  
15 de una solución acuosa al 45% de tetrasulfuro sódico y 100 partes de agua caliente y el colorante se disuelve por ebullición. A continuación se diluye la solución con 100 partes de agua caliente y se agregan 4 partes de sulfato sódico. En la flota de teñido terminada se mantienen 10 partes de hilo  
20 de poliamida constantemente en movimiento a 95°C durante una hora. El hilo de poliamida teñido se extrae entonces de la flota y se enjuaga a fondo con agua fría. Después se introduce el material teñido inmediatamente en una solución calentada a 40°C de 0,45 partes de peróxido de hidrógeno al 35% y una  
25 parte de dihidrógenofosfato sódico en 200 partes de agua, que previamente se ajustó con lejía sódica a un pH de 8. El hilo de poliamida teñido se mantiene a 40°C en movimiento en el baño de oxidación, después se extrae del baño, se enjuaga a fondo con agua fría y se seca.

30 Se obtiene un teñido negro con muy buenas propieda-

des de solidez, especialmente con muy buena solidez a la luz y muy buenas solidez al mojado. Efectuando los ejemplos 14-16 empleando el colorante de azúfre obtenido según el ejemplo 10 se obtienen teñidos igual de buenos.

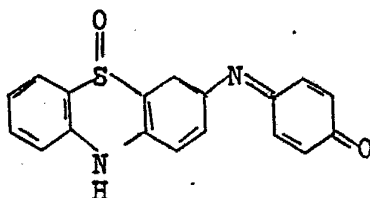
5

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la obtención de un producto de condensación de fenotiazina y p-nitrosfenol, que contiene el indofenol-S-óxido de fórmula I

5



(I)

por reacción de fenotiazina con p-nitrosfenol en ácido sulfúrico, caracterizado porque la fenotiazina antes o durante la reacción se oxida con un agente de oxidación adicional.

10

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque por mol de fenotiazina del agente de oxidación adicional se emplean como mínimo 0,5 equivalentes de oxidación.

15

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque por mol de fenotiazina, del agente de oxidación adicional se emplean como mínimo un equivalente de oxidación.

20

4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 hasta 3, caracterizado porque como agente de oxidación adicional se emplea trióxido de azufre.

5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1,

3 ó 4, caracterizado porque por mol de fenotiazina se emplean como mínimo 0,5 moles de trióxido de azúfre.

5 6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 hasta 3, caracterizado porque como agente de oxidación adicional se emplea p-nitrosfenol.

7.- Procedimiento según las reivindicaciones 1, 2 ó 6, caracterizado porque por mol de fenotiazina para la condensación y la oxidación adicional se emplean como mínimo 1,125 moles de p-nitrosfenol.

10 8.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 hasta 3 ó 6, caracterizado porque por mol de fenotiazina para la condensación y la oxidación adicional se emplean como mínimo 1,2 moles de p-nitrosfenol.

15 9.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 hasta 8, caracterizado porque el tratamiento con el agente de oxidación adicional se efectua en ácido sulfúrico al 60 hasta 100%.

20 10.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 hasta 9, caracterizado porque la condensación de la fenotiazina oxidada con p-nitrosfenol se efectua en ácido sulfúrico al 60 hasta 90%.

11.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 hasta 10, caracterizado porque la condensación de la fenotiazina oxidada con p-nitrosfenol se efectua en ácido sulfúrico

al 75 hasta 82%.

12.- Procedimiento para la obtención de un producto de condensación de fenotiazina y p-nitrosfenol, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

5

Esta Memoria consta de veintisiete hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 27 OCT. 1970

CASELLA ~~AGENCIENGESELLSCHAFT.~~  
J. M. GOMEZ ARCE Y PUMBU  
p. p. Firmado: J. Suarez Ulan

