



PATENTE DE INVENCION

Le A 9442-Spa.

327100

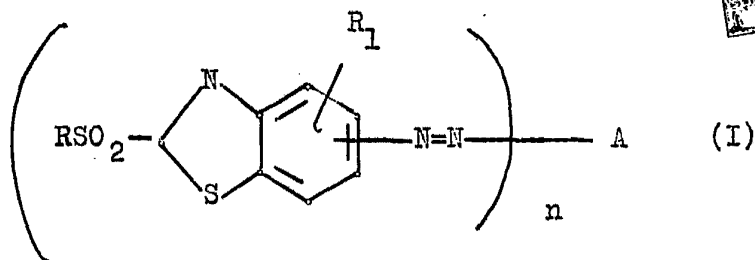
327100

Memoria Descriptiva
sobre

"Procedimiento para la obtención de colorantes azoicos"

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

La presente invención se refiere a va-
liosos colorantes reactivos de la composición ge-
neral



En esta fórmula significan A el resto de un componente azoico, R_1 hidrógeno ó un sustituyente, R un resto alifático, carbocíclico o heterocíclico y n un número de 1 hasta 2.

5. Como sustituyentes sulfonilo reactivos $-SO_2R$ en la posición 2 del anillo benzotiazólico entran entre otros en consideración los restos de alquilsulfonilo inferior, preferentemente con 1 hasta 5 átomos de carbono, tales como restos de metilsulfonilo, etilsulfonilo ó propilsulfonilo, restos de arilsulfonilo, tales como restos de fenilsulfonilo, p-toluenosulfonilo, p-clorosulfonilo, restos de aralquilsulfonilo, tales como restos de bencilsulfonilo y p-toluilmetil-sulfonilo y también los
- 10.
15. restos de heterosulfonilo, tal como el resto 2-benzotiazolsulfonilo.

- Como sustituyentes R_1 son de mencionar como ejemplo: los restos alquilo, arilo y aralquilo, sustituyentes del ácido sulfónico, del ácido carboxílico y del halógeno, tales como sustituyentes de
20. cloro y bromo, además los radicales hidroxilo, alcoxi,

327100



-3-

ciano y, en caso dado, sulfonamida sustituida.

Los nuevos colorantes de fórmula (I) pueden, según la clase de sus sustituyentes, ser solubles en agua como también de difícil solubilidad o insolubles en agua.

5.

El componente azoico A puede contener los sustituyentes usuales para los colorantes, tales como radicales ácido sulfónico, ácido carboxílico, en caso dado sustituidos radicales de sulfonamida, sulfón, alquilamino, aralquilamino, arilamino, acilamino, nitro, ciano, halógeno, hidroxilo, alcoxi, azo, agrupaciones azoporfínicas y similares. Los colorantes pueden contener por lo demás ulteriores grupos que los hagan capaces de fijación, tales como los radicales mono-, di- ó trihalógenopirimidinilamino, mono-, di- ó triazinilamino, radicales ácido sulfónico-axalquilamida y -oxalquilsulfónicos esterificados y otros radicales reactivos conocidos en gran número.

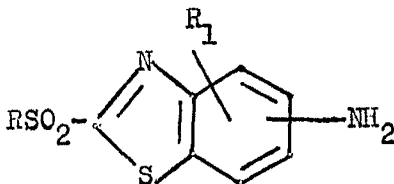
10.

15.

20.

Los nuevos colorantes pueden estar libres de metal o ser metalosos y representar colorantes mono- o poliazoicos.

Como componente diazoico de la serie benzotiazólica de fórmula





que en la posición 2 muestran un sustituyente sulfonilo reactivo, adecuado para la síntesis de los nuevos colorantes, sean mencionados como ejemplo:

- el 7-amino-2-metilsulfonilbenzotiazol
- 5. el 6-amino-2-metilsulfonilbenzotiazol
- el 5-amino-2-metilsulfonilbenzotiazol
- el 4-amino-2-metilsulfonilbenzotiazol
- el 5-amino-6-metil-2-metilsulfonilbenzotiazol
- el 6-amino-7-metil-2-metilsulfonilbenzotiazol
- 10. el 5-amino-6-cloro-2-metilsulfonilbenzotiazol
- el 6-amino-7-sulfo-2-metilsulfonilbenzotiazol
- el 6-amino-2-(4'-tolilsulfonil)-benzotiazol
- el 5-amino-6-metoxi-2-metilsulfonilbenzotiazol
- el 6-amino-4-sulfo-2-metilsulfonilbenzotiazol
- 15. el 6-amino-5-sulfo-2-metilsulfonilbenzotiazol
- el 6-amino-5-cloro-2-metilsulfonilbenzotiazol
- el 6-amino-5-metoxi-2-metilsulfonilbenzotiazol
- el 6-amino-5-metil-2-metilsulfonilbenzotiazol
- el 4-amino-6-metil-2-metilsulfonilbenzotiazol
- 20. el 4-amino-6-metoxi-2-metilsulfonilbenzotiazol
- el 4-amino-6-cloro-2-metilsulfonilbenzotiazol.

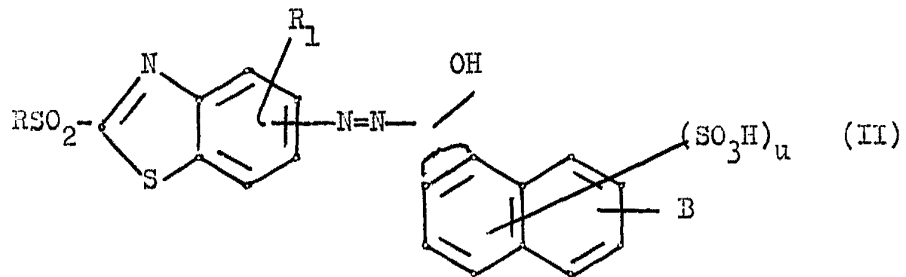
Dentro del margen de las clases de colorantes mencionados son especialmente valiosos, entre otras, las siguientes composiciones generales

- 25. (II) hasta (XI)

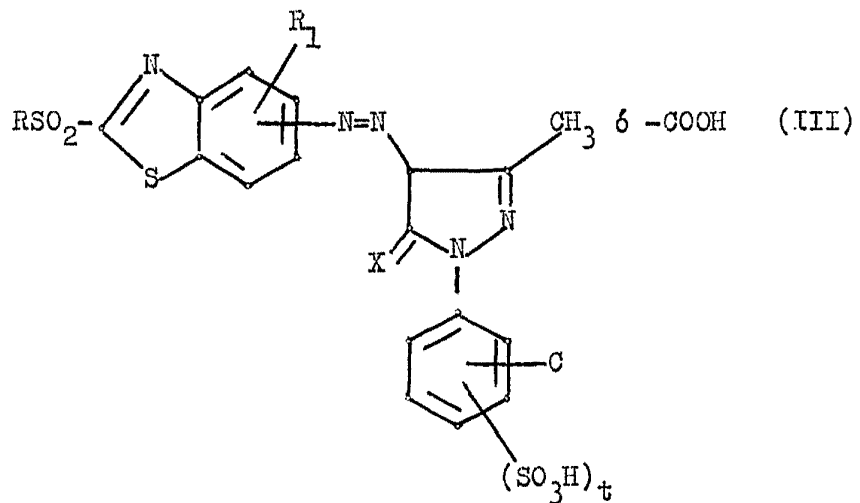
327100²⁴



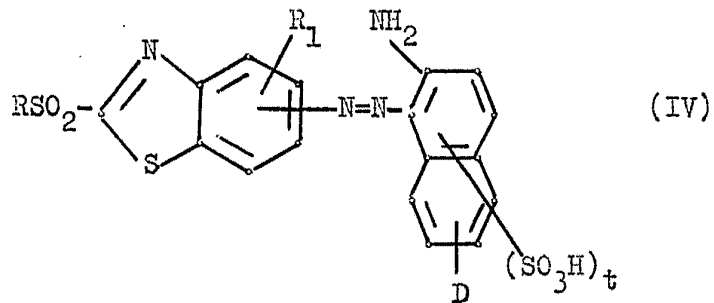
-5-



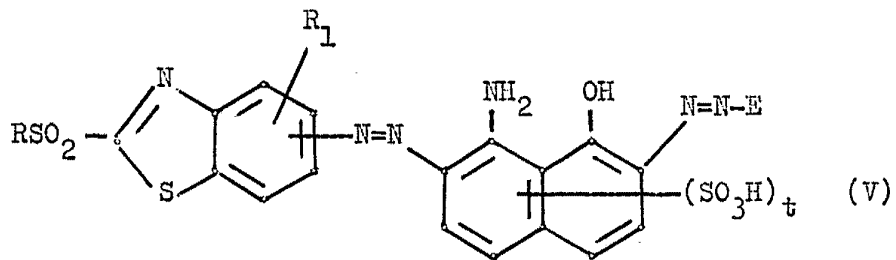
aquí significa B hidrógeno, alcoxi o un sustituyente acilamino o arilamino, u un número de 1 - 3, R y R₁ tienen el significado ya indicado.



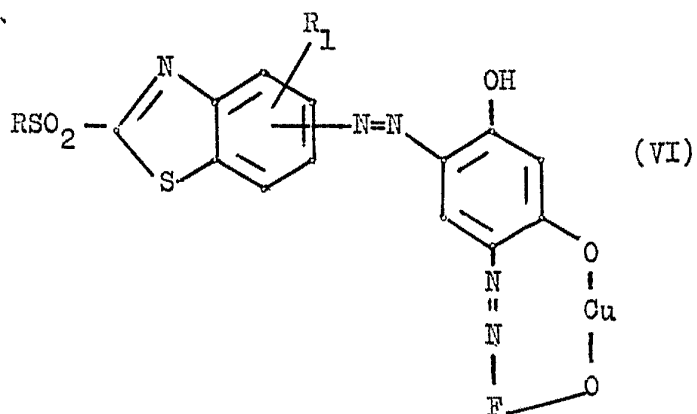
5. aquí significa X oxígeno ó HN, C hidrógeno o un sustituyente tal como cloro, bromo, alquilo, R y R₁ tienen el significado ya indicado, t significa 1 ó 2.



aquí significa D hidrógeno, un radical hidroxilo ó acilamino, R, R₁ y t tienen el significado ya indicado.



5. E significa el resto de un componente diazoico, preferentemente uno de la serie bencénica o naftalínica, R, R₁ y t tienen el significado arriba indicado.



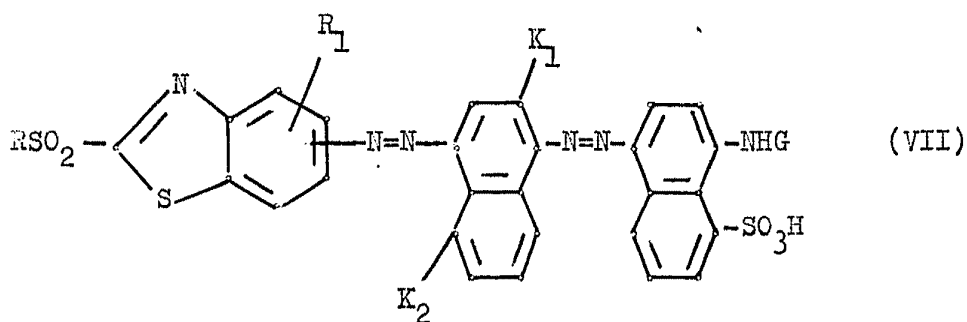
327100



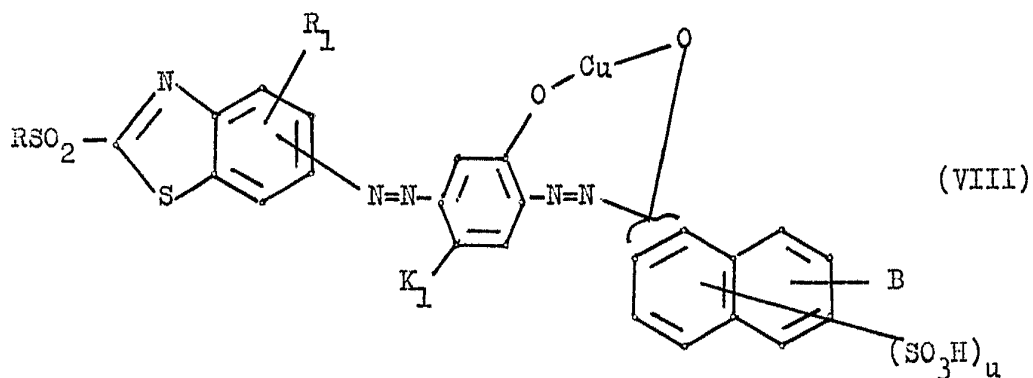
-7-

F significa un resto fenílico sustituido por uno o varios radicales ácido sulfónico, encontrándose la agrupación azo y O en posición orto entre sí, y R y R₁ tienen el significado ya indicado.

5.

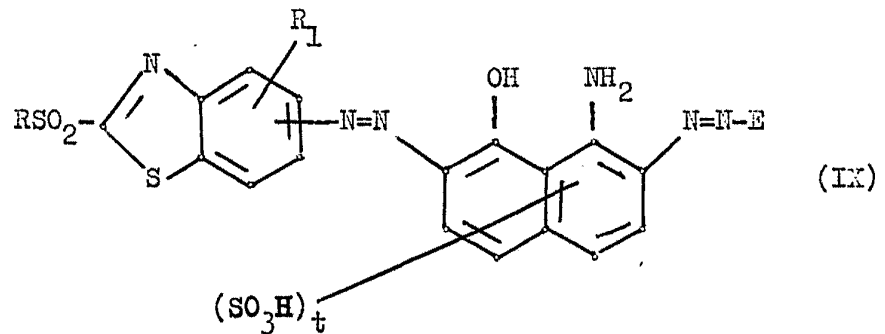


G significa un radical acilo, K₁ y K₂ hidrógeno o un sustituyente tal como un radical metilo, metoxi, acilamino o un radical ácido *W*-metano-sulfónico.



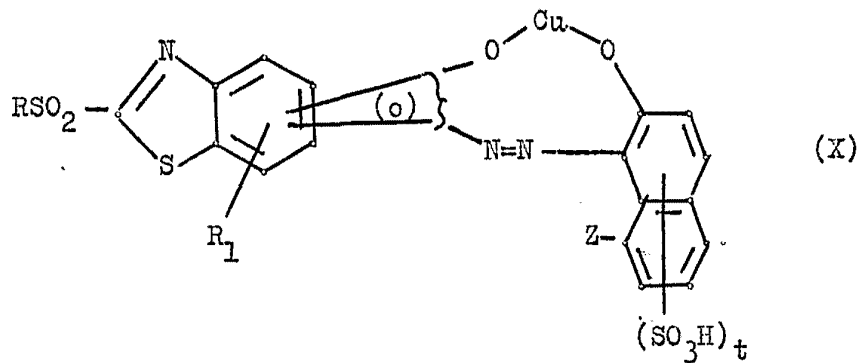


R, R₁, B, K₁ y u tienen el significado indicado.

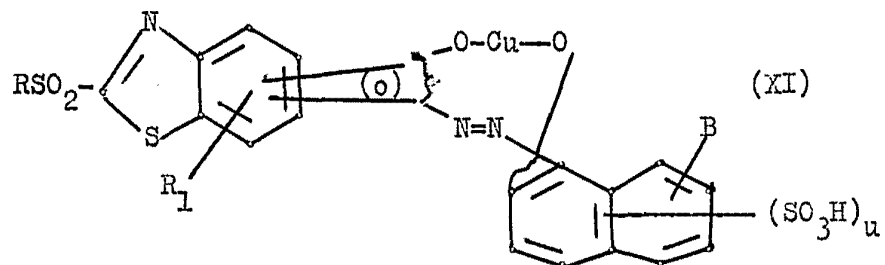


E significa el resto de un componente diazoico, preferentemente uno de la serie bencénica o naftalínica, R, R₁ y t tienen el significado arriba indicado.

5.



Z significa un radical hidroxilo, R, R₁ y t tienen el significado ya indicado.



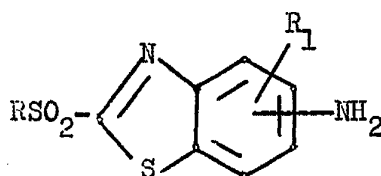


R, R₁, B y u tienen el significado arriba indicado.

Dentro de los colorantes de fórmula (I) hasta (XI) son aquellos de especial interés en los cuales la agrupación azoica se encuentra en la posición 5 ó 6 del anillo bencénico del componente benzotiazólico.

5.

Los nuevos colorantes de fórmula (I) se obtienen si los aminobenzotiazoles diazotados de fórmula



10.

y según la clase de los componentes de copulación que se emplean, estos se copulan con ellos en medio ácido mineral, ácido acético, neutro, sosa-alcalino y sodio-alcalino. Como componente azoico entran aquí preferentemente en consideración aque-

15.

llos de la serie de los aminobencenos, hidroxibencenos, hidroxinaftalinas, aminonaftalinas, pirazolonas, aminopirazoles y amidas del ácido acético. Del gran número de componentes azoicos que

20.

aquí se pueden mencionar sean enumerados, en forma extractada, los siguientes:

el 1-amino-3-metil-benceno,

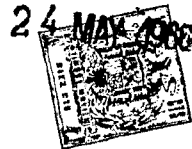
1-amino-3-metil-6-metoxibenceno,

1-amino-benceno-3-sulfoacetilamino-benceno,

resorcina,

25.

el ácido 1-amino-benceno-3-*W*-metanosulfónico,



- el ácido 1-hidroxinaftalin-4-sulfónico
- " " 1- " -4,8-disulfónico
- " " 1- " -3,6- "
- " " 1- " -4,7- "
5. " " 1- " -3,8- "
- " " 1- " -3,6,8-trisulfónico
- " " 2- " -3,6-disulfónico
- " " 2- " -6,8- "
- " " 2- " -5,7- "
10. " " 2- " -6-sulfónico
- " " 2- " -5- "
- el ácido 1-amino-naftalin-6,7 y 8-sulfónico
- " " 2- " -5-sulfónico
- " " 2- " -5,7-disulfónico
15. el ácido 1,3-dihidroxinaftalin-5,7-disulfónico
- " " 1-hidroxi-8-acetamino-naftalin-3,6-disulfónico
- " " 1- " -8- " " -3,5- "
- " " 1- " -8-benzoilamino- " -3,5- "
- " " 1- " -8- " " -3,6- "
20. " " 1- " -8-amino-naftalin-3,6-disulfónico
- " " 1- " -8- " " -3,5- "
- " " 1- " -7- " " -3,6- "
- " " 1- " -7- " " -3-sulfónico
- " " 1- " -6- " " -3-sulfónico
25. " " 1- " -6- " " -3,5-disulfónico
- " " 1- " -7-(3'-sulfofenil)amino-naftalin-3-sulfónico
- " " 1- " -6-(4'- ")amino-naftalin-3-sulfónico

327100 2



-11-

- el ácido 1-hidroxi-6-acetamino-naftalin-3-sulfónico
- " " 1- " -8-amino-naftalin-5,7-disulfónico
- " " 1- " -8-acetamino-naftalin-5-sulfónico
- " " 1-(4'-sulfofenil)pirazolon-5-carboxílico-3
5. " " 1-(4'-sulfo-2'-metilfenil-)pirazolon-5-carboxílico-3
- el 1-(2',5'-dicloro-4'-sulfofenil-)3-metil-pirazolon-5
- el 1-(4'-sulfofenil-)3-metil-pirazolon-5
- el 1-(4'-sulfo-2'-metil-)3-metil-pirazolon-5
10. el 1-(2',5'-disulfofenil-)3-metil-pirazolon-5
- el 1-(4'-sulfofenil-)3-metil-5-amino-pirazol.

Si los colorantes monoazoicos, que se obtienen según el procedimiento de la presente invención, contienen aún radicales amino diazotables, entonces estos se pueden diazotar según uno de los procedimientos usuales y reaccionar nuevamente con un componente de copulación adecuado, obteniéndose así colorantes disazoicos.

15.

Otra posibilidad de sintetizar colorantes disazoicos consiste en preparar colorantes monoazoicos, que aún contienen lugares capaces de copulación, y reunir estos entonces con componentes diazoicos adecuados, empleando los componentes diazoicos de aminobenzotiazol, a utilizar según la presente invención, que muestran en la posición 2 un sustituyente sulfonilo reactivo, bien para la primera o para la segunda o para una ulterior etapa de copulación.

20.

25.

Como componentes azoicos que sirven para la síntesis de los colorantes monoazoicos, se

30.



emplean ante todo aquellos de la serie de los ya mencionados dihidroxibencenos, dihidroxinaftalinas o amino-hidroxinaftalinas,

- Como segundo o ulterior componente diazoico para la síntesis de colorantes disazoicos se pueden emplear entre otros:
5. el aminobenceno
el ácido 1-amino-benceno-2,3- y 4-sulfónico
el ácido 1-amino-benceno-2,4-disulfónico
10. el ácido 1-amino-benceno-2,5-disulfónico
el ácido 1-amino-2-hidroxi-benceno-3,5-disulfónico
el ácido 1-amino-2-hidroxi-benceno-5-sulfónico
el ácido 1-amino-2-hidroxi-3-cloro-benceno-5-sulfónico
el ácido 1-amino-2-hidroxi-3-nitro-benceno-5-sulfónico
15. el ácido 2-amino-naftalin-1,5-disulfónico
el ácido 2-amino-naftalin-1-sulfónico
y aquellos de la serie de los 4,5,6- y 7-amino-2-metilsulfonilbenzotiazoles. También se pueden emplear dos veces los componentes diazoicos de este grupo.
- 20.

- Si los colorantes obtenidos según el presente procedimiento contienen grupos formadores de complejos de metal, entonces éstos se pueden transformar mediante reacción con medios cededores de metal, por ej. con sales de cobre, níquel, cromo o cobalto, en sus complejos metálicos 1:1 ó 1:2.
- 25.

- La introducción de los radicales formadores del complejo de metal se puede efectuar por ej. reuniendo componentes diazoicos con componen-
- 30.

327100 2'



-13-

- tes azoicos, seleccionando los componentes de manera que el grupo azoico esté flanqueado por dos radicales formadores de complejo de metal en la posición orto, tales como radicales hidroxilo.
5. Si esto no es el caso, entonces se puede introducir, según el procedimiento de la cuprización oxidativa, a un radical hidroxilo ya existente un segundo radical hidroxilo y con ello sintetizar asimismo complejos de metal. Según este procedimiento acabado de describir se pueden obtener también complejos de metal de los colorantes monoazoicos que como componente diazoico contienen 4,5,6- ó 7-amino-2-metil-sulfonilbenzotiazol.
- 10.

- Los nuevos colorantes son productos extraordinariamente valiosos que son adecuados para los más distintos fines de aplicación. Como colorantes solubles en agua, que contienen especialmente radicales ácido sulfónico, tienen un interés especial para el tñido de materiales textiles que contienen radicales hidroxilo y nitrógeno, especialmente los materiales textiles de celulosa nativa y regenerada, además de lana, seda, fibras sintéticas de poliamida y poliuretano. Gracias al o a los sustituyentes sulfonilo reactivos en la posición 2 del anillo tiazólico son estos productos especialmente adecuados como colorantes reactivos para el tñido de materiales de celulosa según técnicas para ello conocidas. Las solideces obtenidas, especialmente la solidez al mojado, son excelentes. Son de destacar también los grandes
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



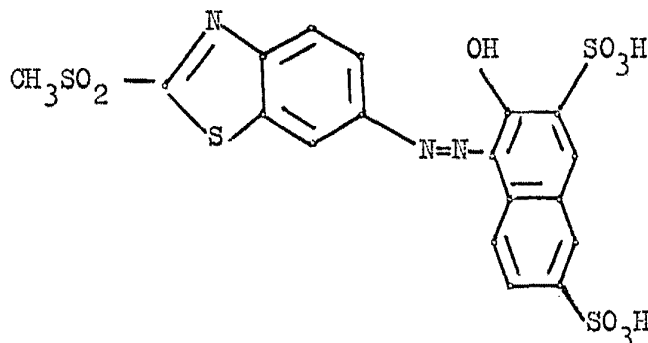
rendimientos de los nuevos colorantes reactivos.

En los ejemplos siguientes significan las partes, siempre que no se indique otra cosa, partes en peso; las temperaturas se indican en grados centígrados.

5.

EJEMPLO 1 -

- 13,2 partes de 2-metilsulfonil-6-amino-
-benzotiazol se agitan en 100 partes en volumen
de agua-hielo y 16 partes en volumen de solución
concentrada de ácido clorhídrico; aquí se vierte
una solución de 4,1 partes de nitrito sódico en 10
partes en volumen de agua. El compuesto diazoico
se disuelve con color amarillo. Después de haber
retirado el ácido nitroso en exceso se agrega la
solución diazoica a una solución de 17,6 partes
de ácido 2-hidroxinaftalin-3,6-disulfónico y 10
partes de sosa en 200 partes de agua-hielo. La co-
pulación termina rápidamente. El colorante se as-
pira y se seca a 50°. Se obtiene un polvo rojo.
20. El colorante obtenido corresponde, en forma de
ácido sulfónico libre, a la fórmula siguiente



327100



-15-

Tiñe la celulosa en tonalidades rojas con muy buenas propiedades de solidez, especialmente con muy buenas solidez al mojado.

- Procedimiento en forma análoga al modo de trabajo de este ejemplo, pero empleando los componentes mencionados en la tabla a continuación, se obtienen asimismo colorantes reactivos que, según uno de los procedimientos de aplicación usuales, dan teñidos sólidos cuyas tonalidades están asimismo indicadas en la tabla.

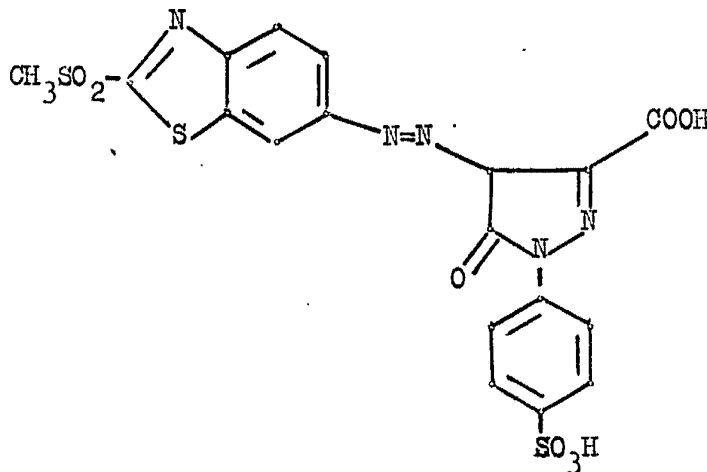
Nº	Componente diazoico	Componente de copulación	Tonalidad de color
2	2-metilsulfonil-6-amino-benzotiazol	ácido 2-hidroxi-naftalin-6,8-disulfónico	amarillo
3	"	ácido 1-hidroxi-8-benzoilamino-naftalin-3,5-disulfónico	rojo
4	"	ácido 1-hidroxi-8-acetilamino-naftalin-3,5-disulfónico	rojo
5	"	ácido 1-hidroxi-8-acetilamino-naftalin-3,6-disulfónico	rojo tirando a azul
6	"	ácido 1-hidroxi-naftalin-4,7-disulfónico	escarlata
7	"	ácido 1-hidroxi-naftalin-4,8-disulfónico	escarlata
8	7-metil-6-amino-2-metilsulfonil-benzotiazol	ácido 1-hidroxi-8-acetilamino-naftalin-3,6-disulfónico	rojo
9	4-sulfo-6-amino-2-metilsulfonil-benzotiazol	"	rojo
10	6-amino-5-metoxi-2-metilsulfonil-benzotiazol	ácido 2-hidroxi-naftalin-3,6-disulfónico	rojo



Nº	Componente diazoico	Componente de copulación	Tonalidad de color
11	5-amino-6-metoxi-2-metil-sulfonil-benzotiazol disulfónico	ácido 2-hidroxinaftalin-3,6-	rojo
12	6-amino-7-metoxi-2-metil-sulfonil-benzotiazol	"	rojo
13	6-amino-5-sulfo-2-metil-sulfonil-benzotiazol	"	rojo

EJEMPLO 14 -

La solución diazoica del 6-amino-2-metilsulfonil-benzotiazol, preparada según el ejemplo 1, se mezcla con una solución neutra de 5. 16,5 partes de ácido-1-(4'-sulfofenil-)pirazolon-5-carboxílico-3. Agregando acetato sódico se rebaja el pH a 4-5 con lo que rápidamente se presenta la copulación. El colorante se aspira y se seca a 50°. Se obtiene un polvo amarillo. El colorante obtenido corresponde a la composición siguiente:



32710024



-17-

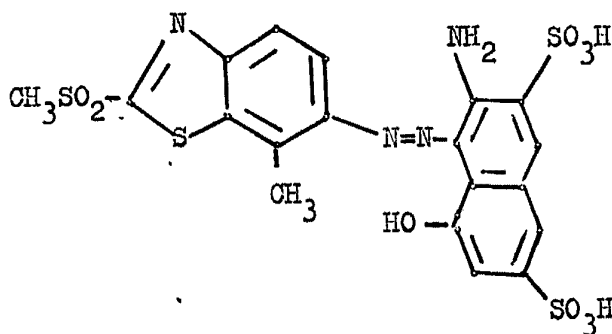
- Si se estampa tejido de celulosa con una pasta de estampación, que por kilo contiene 10 g del colorante, 100 g de úrea, 300 ml de agua, 500 g de espesamiento de alginato (60 g de alginato sódico por kg de espesamiento), 10 g de sosa y que se completa con agua a 1 kilogramo, se seca, se vaporiza durante 1 minuto a 105°, se enjuaga con agua caliente y se saponifica hirviendo, entonces se obtiene una estampación amarilla, tirando a rojo, fuerte, de buena solidez al mojado y a la luz.

- Procediendo según el procedimiento indicado en este ejemplo, pero empleando los componentes diazoicos y de copulación indicados en la tabla siguiente, se obtienen asimismo valiosos colorantes reactivos.

Nº	Componente diazoico	Componente de copulación	Tonalidad de color
15	2-metilsulfonil-6-amino-benzotiazol	1-(3'-sulfofenil)-3-metil-pirazon-5	amarillo
16	"	1-(2',5'-dicloro-4'-sulfofenil)-3-metil-pirazon-5	
17	"	1-(4'-sulfofenil)-3-metil-pirazon-5	
18	"	1-(2'-metil-4'-sulfofenil)-3-metil-pirazon-5	
19	6-amino-5-metoxi-2-metilsulfonil-benzotiazol	ácido 1-(4'-sulfofenil)-pirazon-(5)-3-carboxílico	amarillo
20	5-amino-6-metoxi-2-metilsulfonil-benzotiazol	"	amarillo
21	6-amino-5-sulfo-2-metilsulfonil-benzotiazol	"	amarillo

EJEMPLO 22 -

- 14 partes de 2-metilsulfonil-6-amino-7-metil-benzotiazol se agitan con 100 partes en volumen de agua-hielo y 16 partes en volumen de solución concentrada de ácido clorhídrico. Se introducen 4,1 partes de nitrito sódico, disueltas en poca agua, con lo que se obtiene una solución amarilla, casi clara, de la sal diazónica. Después de destruir el nitrito en exceso se gotea una solución neutra de 18,5 partes de ácido 1-hidroxi-7-amino-naftalin-3,6-disulfónico en 100 partes de agua; después de agitar varias horas está terminada la copulación. Después de aspirar y secar a 50° se obtiene un polvo rojo. El colorante corresponde a la fórmula siguiente:



Tiñe la celulosa de color rojo.

- En la tabla a continuación se indican colorantes que se obtuvieron en forma análoga a las indicaciones de este ejemplo, pero empleando otros componentes de partida.

327100 2'

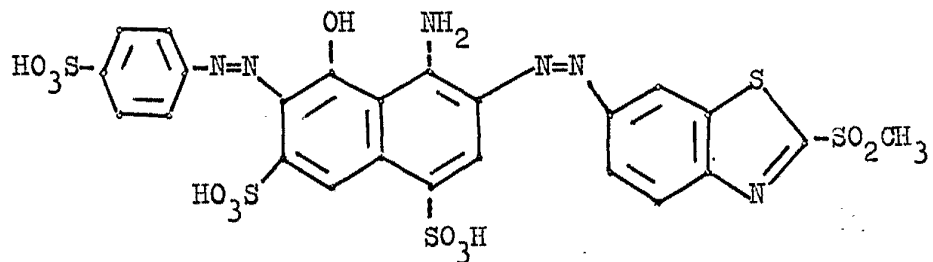


-19-

Nº	Componente diazoico	Componente de copulación	Valor pH del medio de copulación	Tonalidad de color
23	2-metilsulfonil-4-sulfo-6-amino-benzotiazol	ácido 1-hidroxi-7-amino-naftalin-3-sulfónico	ácido mineral	rojo
24	2-metil-sulfonil-6-amino-benzotiazol	ácido 2-amino-naftalin-5,7-disulfónico	ácido acético	naranja

EJEMPLO 25 -

- A la solución diazoica de 6-amino-2-metil-sulfonil-benzotiazol, preparada según las indicaciones del ejemplo 1, se gotea una solución neutra
5. de 18,5 partes de ácido 1-hidroxi-8-amino-naftalin-3,5-disulfónico en 100 partes en volumen de agua. Después de agitar durante 2-3 horas ha terminado la copulación. El colorante monoazoico se aspira, se suspende en 100 partes en volumen de agua, se
10. neutraliza con sosa y después de agregar 10 partes de sosa se mezcla con una solución diazoica preparada de 10,1 partes de ácido p-sulfanílico. Después de agitar brevemente a 10° ha terminado la copulación. El colorante se separa mediante adición
15. de cloruro potásico. Es un polvo negro que se disuelve con color azul en agua. En forma del ácido sulfónico libre corresponde a la fórmula



Un tejido de algodón o celulosa regenerada se puede teñir con el colorante de la manera siguiente:

- 50 g de madeja de algodón se tifican en 1 litro de una flota de teñido que contiene 1,5 g del colorante de arriba, subiendo la temperatura en el plazo de 30 minutos de 20°C a aprox. 80°C, agregándose en total 50 g de sal común en varias porciones, se añaden a continuación 20 g de fosfato trisódico y se trata durante 60 minutos a esta temperatura. Después de enjuagar, saponificar hirviendo y secar se obtiene un tejido claro, azul marino, de buena solidez al mojado, al frote y a la luz.
- También se puede proceder impregnando tejido de algodón con una solución de 20-25°C, que, por litro de flota, contiene 20 g del colorante de arriba y 0,5 g de un humectador no ionógeno (por ej. de un alcohol oleílico polioxi-etilado) así como 150 g de úrea y 15 g de bicarbonato sódico, y a continuación exprimiendo el

327100 2



-21-

5. tejido entre dos cilindros de goma a un contenido de humedad de aprox. 100%. Después del secado intermedio a 50-60°C se calienta 10 minutos a 140°C y el teñido así obtenido se enjuaga a fondo con agua caliente y se trata durante 20 minutos hirviendo con una solución que por litro contiene 5 g de jabón de Marsella y 2 g de sosa. Después de enjuagar y secar se obtiene un fuerte teñido azul marino de buena solidez al mojado, al frote y a la luz.
- 10.

15. Resultados similares se obtienen también si se procede como en el primer procedimiento de aplicación mencionado (teñido de flota larga) pero la adición de sal y el tratamiento ulterior de una hora con trifosfato sódico no se efectúa a 80°C sino a temperatura ambiente (20-30°C). Lo mismo vale para el modo de trabajo mencionado en último lugar (Teñido por estampación) según el cual, como allí, con 15 g de bicarbonato sódico ó al emplear 10 g de sosa en lugar de los 15 g de bicarbonato sódico, y almacenamiento de 5 hasta 20 horas del tejido de celulosa exprimido a un contenido de humedad del 100% a temperatura ambiente, en lugar del secado intermedio y en lugar del calentamiento a 140°C, asimismo se obtienen teñidos azules con las solideces arriba indicadas.
- 20.
- 25.

30. En la tabla a continuación se mencionan colorantes que se obtienen de los componentes allí indicados bajo empleo correspondiente del procedimiento descrito en el ejemplo 25.



-22-

T A B L A

Nº	Componente diazoico para copulación ácida en posición orto con $-NH_2$	Componente central	Componente diazoico para copulación alcalina en posición orto con $-OH$	Tonalidad de color del tñido sobre celulosa
26	2-metilsulfonil-6-amino-benzotiazol	ácido 1-hidroxi-8-amino-naftalin-3,5-disulfónico	ácido 1-aminobenceno-2-sulfónico	azul marino
27	"	"	aminobenceno	"
28	"	"	ácido 1-aminobenceno-2,5-disulfónico	"
29	"	"	ácido 1-aminobenceno-2,4-disulfónico	"
30	"	"	ácido 1-aminobenceno-3-sulfónico	"
31	"	ácido 1-hidroxi-8-amino-naftalin-3,6-disulfónico	aminobenceno	azul oscuro tirando a verde
32	"	"	ácido 1-aminobenceno-4-sulfónico	"
33	"	"	ácido 1-aminobenceno-2-sulfónico	"
34	"	"	ácido 1-aminobenceno-2,4-disulfónico	"
35	"	"	ácido 1-aminobenceno-2,5-disulfónico	"
36	ácido 1-aminobenceno-4-sulfónico	"	2-metilsulfonil-6-amino-benzotiazol	"
37	2-metilsulfonil-6-amino-benzotiazol	"	ácido 4-amino-azobenceno-3,4'-disulfónico	"
38	ácido 1-amino-benceno-3-sulfónico	"	6-amino-5-sulfo-2-metilsulfonil-benzotiazol	azul marino

327100



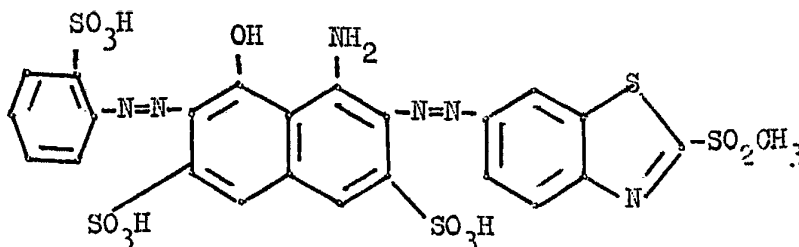
-23-

EJEMPLO 39 -

- 23,2 partes de 2-metilmercapto-6-amino-benzotiazol se agitan en 100 partes de hielo y 32 partes en volumen de ácido clorhídrico concentrado durante una hora, con lo que se forma una pasta del hidrocioruro casi incolora. Se diluye con 100 partes de hielo, se agrega aún una solución de 8,5 partes de nitrito sódico en poca agua y se deja agitando durante 1-2 horas a 0-5°C. Después de este tiempo se ha formado una solución amarillo claro del compuesto diazoico. Esta se mezcla con otras 300 partes de hielo. A continuación se introducen, en el transcurso de una hora, 20 partes de cloro bajo agitación. El cloro es rápidamente recibido. Se sigue agitando durante 3-4 horas, no debiendo la temperatura sobrepasar los 5°C. La cantidad principal del cloro en exceso se expulsa soplando con aire. El resto se retira mediante adición de una pequeña cantidad de sulfito sódico.
5. Después de aclarar se ajusta con solución de acetato sódico un pH de 2. En el transcurso de una hora se gotea una solución neutra de 34,6 partes de ácido 1-amino-8-oxinaftalin-3,6-disulfónico en 200 partes en volumen de agua. Terminada la copulación se neutraliza con sosa cáustica diluida.
10. Se agrega entonces una suspensión diazoica preparada de 18,8 partes de ácido o-sulfanílico manteniéndose mediante adición simultánea de sosa un valor pH de 6-7. Terminada la copulación se calienta a 45°C y se precipita en forma de sal con
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



20% de KCl, calculado sobre el volumen. Se aspira y se seca a 50°C. El colorante obtenido corresponde, en forma del ácido sulfónico libre, a la fórmula



5. Sobre algodón se obtienen según uno de los procedimientos de teñido mencionados tonalidades de color azul tirando a verde hasta negro, según la cantidad del colorante empleado.

EJEMPLO 40 -

10. 33,6 partes de 2-fenilsulfonil-6-amino-benzotiazol se introducen agitando en 200 partes de ácido sulfúrico concentrado, a 0-10°C. Cuando se haya presentado la solución se gotean 38 partes de solución al 43,3% de ácido nitrosilsulfúrico a 0-10°C.
15. Después de agitar durante una hora en el baño de hielo se agregan 400 partes de hielo y a la solución inicialmente clara se agregan 40 partes de sulfato sódico calcinado. El compuesto diazoico se precipita, después de agitar brevemente, como masa de cristal espesa, que se aspira y se lava con poca solución saturada de cloruro sódico.
- 20.

El compuesto diazoico, obtenido de esta manera, se agita en 400 partes de agua de hielo y

327100

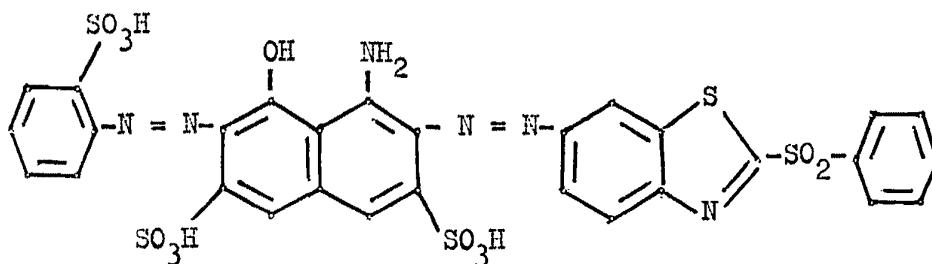
24



-25-

5. mediante adición de acetato sódico cristalino se ajusta a un pH de 1,5. A esta suspensión se gotea una solución neutra de 37 partes de ácido 1-hidroxi-8-amino-naftalin-3,6-disulfónico en 200 partes en volumen de agua.

10. Después de agitar varias horas está terminada la copulación ácida. Goteando sosa cáustica diluída se neutraliza. Después de agitar con agua de hielo y agregar 20 partes de sosa se agrega una suspensión diazoica preparada de 20,2 partes de ácido o-sulfanílico. Terminada la copulación se separa el colorante a 40-50°C. mediante adición de cloruro sódico. Después de secar a 50°C se obtiene un polvo negro azulado que se disuelve en agua con color azul.
15. En forma de ácido sulfónico libre corresponde el colorante a la fórmula



20. El colorante tiñe algodón según uno de los procedimientos indicados en tonalidades azul marino hasta negro de buena solidez al mojado, al frote y a la luz.

En la tabla a continuación se indican algunos componentes diazoicos que se pueden emplear en este ejemplo con resultados igual de buenos en



lugar del 2-fenilsulfonil-6-amino-benzotiazol:
2-(4'-metilfenilsulfonil)-6-amino-benzotiazol
2-(4'-clorofenilsulfonil)-6-amino-benzotiazol
2-(3'-carboxifenilsulfonil)-6-amino-benzotiazol

5. EJEMPLO 41 -

A la solución diazoica preparada según las indicaciones del ejemplo 1, de 23,4 partes de 6-amino-2-metilsulfonil-benzotiazol, se agregan 10,7 partes de 3-amino-1-metilbenceno, como hidrocloreto, disueltas en 50 partes de agua. El colorante monoazoico precipitado se aspira y se lava con ácido clorhídrico diluido. El colorante monoazoico agitado en 400 partes de formamida se diazota después de agregar 20 partes de ácido clorhídrico concentrado con 6,9 partes de nitrito sódico. El compuesto diazoico se vierte a una solución de 38,4 partes de ácido 1-hidroxinaftalin-3,6,8-trisulfónico en 1500 partes de agua. Mediante adición de una suspensión de hidróxido de calcio en agua se mantiene el valor pH 8. Después de 2 horas se precipita como sal el colorante disazoico formado, mediante adición de 10% en volumen de sal común. La pasta se disuelve en 1500 partes de agua y se mezcla con 25 g de sulfato cúprico cristalino. En el plazo de una hora se gotean, a 25°C y un valor pH de 5-6, 55 partes de una solución al 15% de peróxido de hidrógeno. Se forma una solución azul. Con 20% en volumen de sal común se precipita el colorante terminado en forma de sal. Se aspira y se seca a 50°C.

30. Sobre algodón se obtiene un tejido azul con

327100



-27-

buena solidez al mojado.

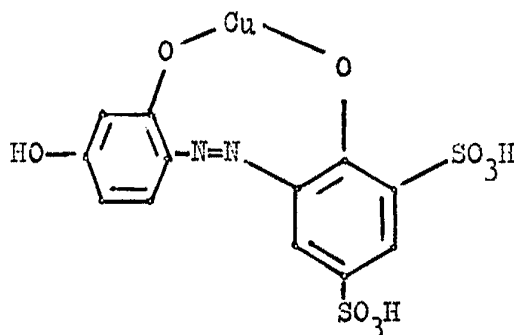
Procediendo según este ejemplo, pero empleando los componentes mencionados en la tabla a continuación, se obtienen asimismo valiosos colorantes reactivos.

5.

1er. componente diazoico	2º componente diazoico	Componente azoico	Tonalidad de color
6-amino-2-metil-sulfonil-benzotiazol	1-amino-3-oxiacetil-amino-benceno	ácido 1-hidroxinaftalin-3,6,8-trisulfónico	azul
6-amino-5-sulfo-2-metilsulfonil-benzotiazol	ácido 1-amino-naftalin-6-sulfónico	"	azul
5-amino-6-sulfo-2-metilsulfonil-benzotiazol	"	"	azul

EJEMPLO 42 -

26,2 partes del colorante de fórmula



se disuelven neutro en 200 partes en volumen de agua y se agrega una solución diazoica de 13,3 partes de 2-metilsulfonil-6-aminobenzotiazol. Después de agregar acetato sódico se termina la copu-

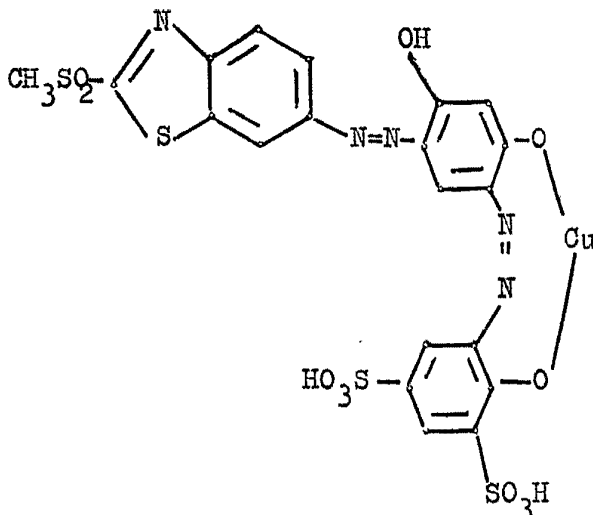
10.



327100

-28-

- lación. Mediante adición de cloruro sódico se separa el colorante. Después de aspirar y secar a 50° se obtiene un polvo marrón oscuro que se disuelve en agua con color marrón. El colorante obtenido corresponde a la fórmula siguiente:
- 5.



Tiñe al algodón de color marrón.

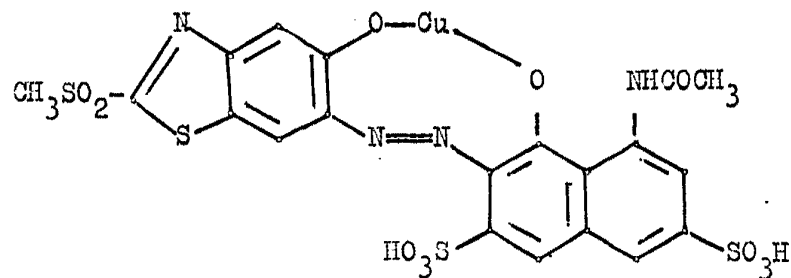
EJEMPLO 43 -

10. 13,3 partes de 2-metilsulfonil-5-amino-benzotiazol se diazotan según el procedimiento indicado en el ejemplo 1. La diazotación se gotea a una solución de 20,9 partes de ácido 1-hidroxi-8-acetaminonaftalin-3,6-disulfónico y 10 partes de sosa en 100 partes en volumen de hielo. Terminada la copulación se precipita el colorante en forma de sal con cloruro sódico, y el colorante precipitado se aspira.
- 15.

La pasta de colorante obtenida se disuelve en caliente con 1000 partes en volumen de agua y se agregan 80 partes en volumen de solución al 20%



- de acetato sódico así como 80 partes en volumen de solución al 18% de sulfato cúprico-(II). A un valor pH de 5-6 y una temperatura de 50-60° se gotean en el plazo de una hora unas 160 partes en volumen de peróxido de hidrógeno al 3% hasta que haya terminado la cuprización oxidante. El colorante complejo de cobre se precipita en forma de sal con cloruro sódico y se aísla. Después de secar a 50° se obtiene un polvo oscuro que en agua se disuelve con color violeta y según uno de los procedimientos indicados tiñe algodón de color violeta. En forma de ácido sulfónico libre corresponde el colorante a la fórmula probable siguiente:



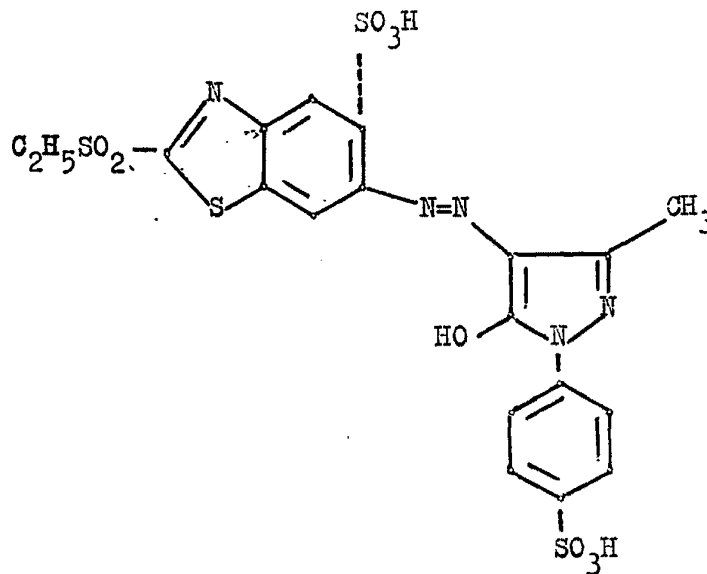
- Procedimiento según las indicaciones de este ejemplo, pero empleando los componentes mencionados en la tabla a continuación, se obtienen asimismo valiosos componentes.



Componente diazoico	Componente azoico	Tonalidad del complejo-Cu
2-metilsulfonil-6-amino-benzotiazol	ácido 1-hidroxi-naftalin-4,8-disulfónico	violeta
"	ácido 2-hidroxi-naftalin-3,6-disulfónico	rubi
"	ácido 1-(4'-sulfofenil)-pirazon-(5)-carboxílico-3	marrón amarillento

EJEMPLO 44 -

- 18,7 partes de ácido 2-etilsulfonil-6-amino-benzotiazol-5-sulfónico se diazotan indirectamente. El compuesto diazoico se aspira. La pasta húmeda se introduce en una solución neutra de 14,7 partes de 1-(4'-sulfofenil)-3-metil-pirazon-5 en 500 partes en volumen de agua de hielo, Mediante adición de acetato sódico se mantiene un valor pH de 4-5. El colorante se separa con 20% de cloruro sódico, se aspira y se seca a 50°; corresponde probablemente a la fórmula
- 5.
- 10.



327100

-31-

24 MAY 1953



El colorante se disuelve en agua con color amarillo. Sobre algodón se obtiene, según uno de los procedimientos indicados, un tejido amarillo de buena solidez al mojado y a la luz.

5. El componente diazoico empleado en este ejemplo se obtiene según el procedimiento siguiente:

10. 140 partes de 2-etilsulfonil-6-amino-benzotiazol se introducen en 440 partes de monohidrato del ácido sulfúrico. Sube así la temperatura de unos 20 a 70°C. A 70-80°C se gotean entonces, en aproximadamente una hora, 670 partes de oleum al 20%, después se calienta a 120°C y se mantiene durante una hora a esta temperatura.
15. A continuación se enfría a temperatura ambiente, se vierte sobre 1300 partes de hielo, se aspira y se lava con solución saturada de sal común hasta la reacción neutra.

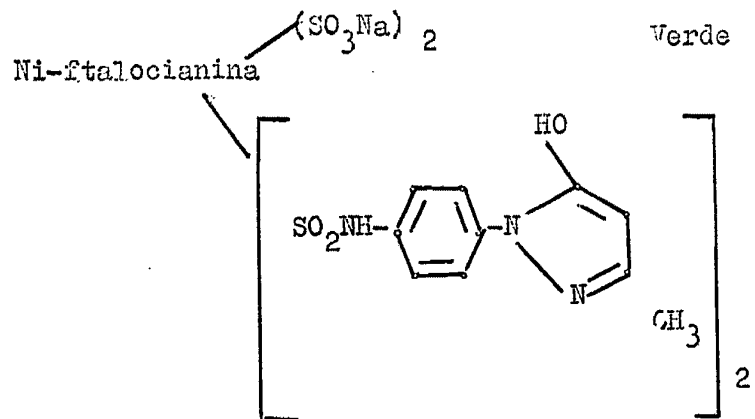
20. Procediendo según el ejemplo indicado en este ejemplo, pero empleando los componentes diazoicos y de copulación indicados en la tabla a continuación se obtienen asimismo valiosos colorantes reactivos.

327100



-32-

Componente diazoico	Componente de copulación	Tonalidad de color
Acido 2-etilsulfonil-6-amino-benzotiazol-5-sulfónico	1-(3'-sulfofenil)-3-metil-pirazolon-5	Amarillo
"	1-(2'-metil-4'-sulfofenil)-3-metil-pirazolon-5	"
"	1-(4'-sulfofenil)-3-carboxi-pirazolon-5	Amarillo tirando a rojo
"	Ni-ftalocianina	Verde

EJEMPLO 45 -

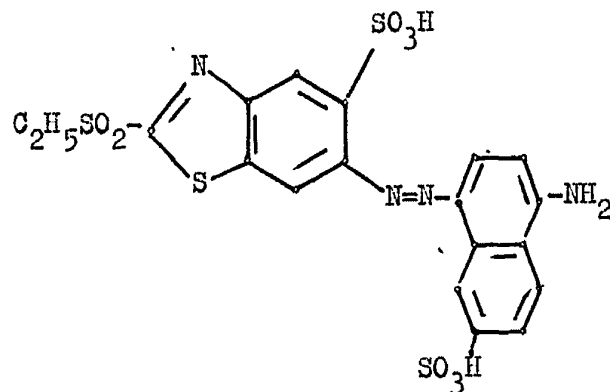
18,7 partes de ácido 2-etilsulfonil-6-amino-benzotiazol-5-sulfónico se diazotan indirectamente. El compuesto diazoico de difícil solubilidad se aspira. La suspensión del compuesto diazoico se mezcla en 500 partes de agua con una solución neutra de 12,9 partes de ácido 1-amino-naftalin-6-sulfónico. Después de agitar varias horas en medio ácido acético está terminada la copulación. El colorante monoazoico obtenido corresponde en forma del ácido sulfónico libre probable-

327100

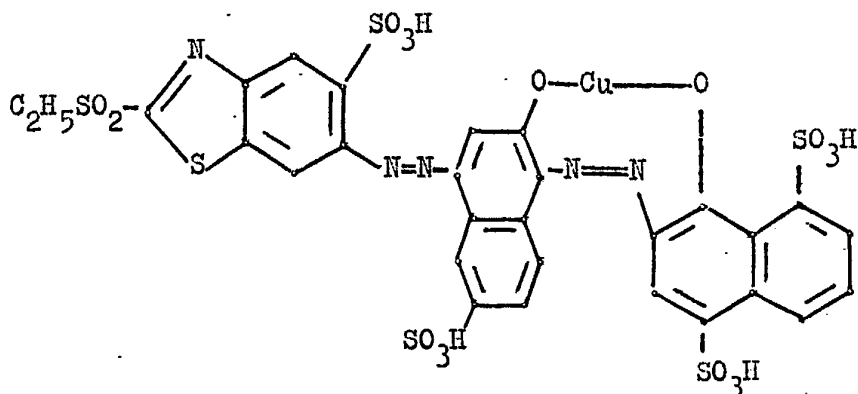


-33-

mente a la fórmula siguiente:



- Este se sigue diazotando indirectamente y alcalinamente con bicarbonato se copula a 17,6 partes de ácido 1-hidroxinaftalin-4,8-disulfónico.
5. Mediante adición de sal común se separa el colorante diazoico. La pasta húmeda se agita con 500 partes en volumen de agua. Después de agregar 80 partes en volumen de solución al 20% de acetato sódico y 80 partes en volumen de solución al 18% de sulfato de cobre-(II) se gotean, a temperatura ambiente, 150 partes en volumen de solución al 3% de peróxido de hidrógeno. El colorante se precipita con cloruro potásico. Este se disuelve en agua con color verde oscuro y tiñe el algodón, según uno
10. de los procedimientos mencionados, en tonalidades verde oscuro con buenas solidez a la luz. En forma de ácido sulfónico libre corresponde probablemente a la fórmula siguiente:
- 15.

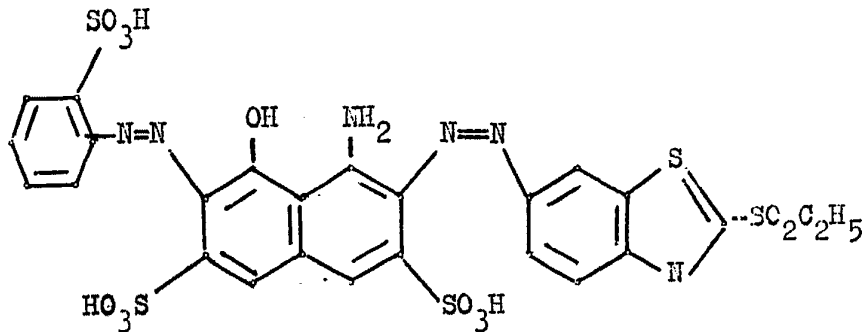
EJEMPLO 46 -

- 14 partes de 2-etilsulfonil-6-amino-benzotiazol se agitan en 200 partes en volumen de agua de hielo y 16 partes en volumen de ácido clorhídrico concentrado; a esto se vierte una solución de 4,1 partes de nitrito sódico en 10 partes en volumen de agua. El compuesto diazoico se disuelve, después de agitar brevemente, con color amarillo.
5. El nitrito en exceso se retira mediante adición de ácido amidosulfónico. Después de agregar solución concentrada de acetato sódico se ajusta el valor pH a 1,5. Una solución neutra de 18,5 partes de ácido 1-hidroxi-8-amino-naftalin-3,6-disulfónico en 100 partes en volumen de agua se gotea en el
10. plazo de una hora . Después de agitar durante varias horas está terminada la copulación ácida. A continuación se neutraliza con sosa y después de agregar 10 partes de sosa se mezcla con una solución diazoica preparada de 10,1 partes de ácido
- 15.



-35- 327100

5. o-sulfanílico. Terminada la copulación se separa el colorante mediante adición de cloruro potásico. Secado representa el colorante un polvo negro que en agua se disuelve con color azul. En forma del ácido sulfónico libre corresponde a la fórmula siguiente:



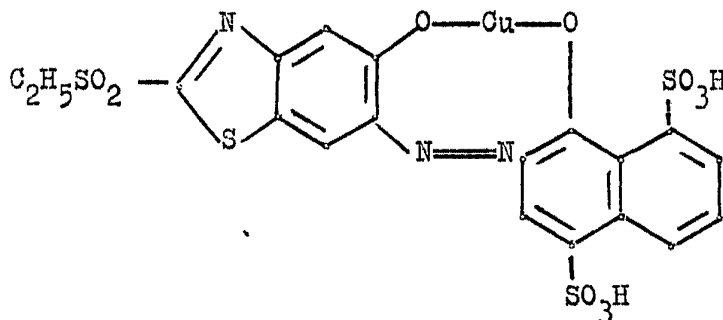
10. El colorante tiñe algodón, según uno de los procedimientos de teñido descritos, en fuertes tonalidades de color azul marino hasta negro de buena solidez al mojado y a la fricción. Empleando en lugar de ácido o-sulfanílico ácido m-sulfanílico, p-sulfanílico, anilina o ácido 2-amino-naftalindisulfónico-1,5 entonces se obtienen asimismo colorantes que producen tonalidades fuertes azul marino hasta negro sobre algodón.
- 15.

EJEMPLO 47 -

- 14 partes de 2-etilsulfonil-6-aminobenzotiazol se diazotan según el procedimiento indicado en el ejemplo anterior. El diazotado se gotea a una solución de 17,6 partes de ácido 1-hidroxinafta
- 20.



- lin-4,8-disulfónico y 16 partes de bicarbonato sódico en 200 partes en volumen de agua-hielo. Terminada la copulación se agregan 80 partes en volumen de solución al 20% de acetato sódico así
5. como 80 partes en volumen de solución al 18% de sulfato de cobre(II). A temperatura ambiente se gotean entonces 200 partes en volumen de solución al 3% de peróxido de hidrógeno. Con cloruro potásico se precipita el colorante complejo de cobre. Después de secar a 50° se obtiene un polvo oscuro que en agua se disuelve con color violeta y tinte el algodón, según uno de los procedimientos antes indicados, en fuertes tonalidades violetas tirando a rojo de buena solidez a la luz y al mojado.
10. En forma de ácido sulfónico libre corresponde el colorante probablemente a la siguiente fórmula:
- 15.



- En la tabla a continuación se mencionan colorantes que se obtienen de los componentes allí mencionados bajo aplicación correspondiente del procedimiento descrito en este ejemplo.
- 20.

327100

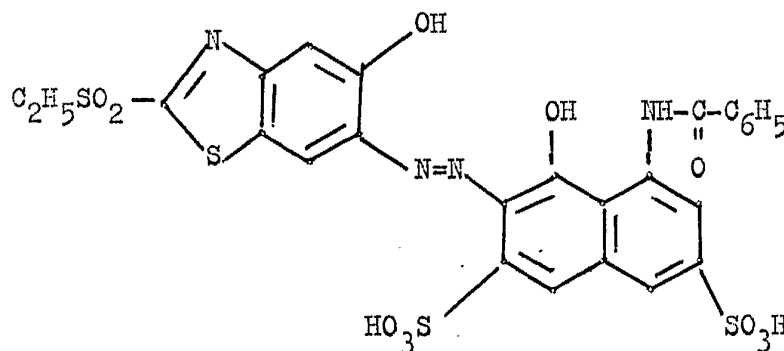


-37-

Componente diazoico	Componente de copulación	Tonalidad de color
2-etilsulfonil-6-amino-benzotiazol	ácido 2-hidroxi-naftalin-3,6-disulfónico	rubi
"	ácido 2-hidroxi-naftalin-5,7-disulfónico	"
"	ácido 2-hidroxi-naftalin-6,8-disulfónico	"
"	ácido 1-hidroxi-naftalin-3,6-ó -4,6- ó -4,7-disulfónico	violeta tirando a rojo
"	ácido 1-hidroxi-naftalin-3,6-8-trisulfónico	violeta
"	ácido 1-hidroxi-6-ureido-naftalin-3,5-disulfónico	rubi
"	ácido 1-hidroxi-8-acetamino (ó benzoilamino)-naftalin-3,6-disulfónico	violeta
"	ácido 1-hidroxi-8-acetamino (ó benzoilamino)-naftalin-3,5-disulfónico	violeta

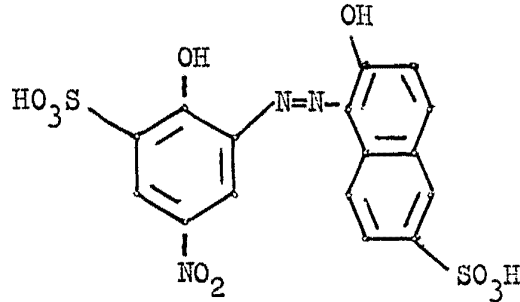
EjemPlo 48 -

40 partes de la sal trisódica del colorante de la probable fórmula

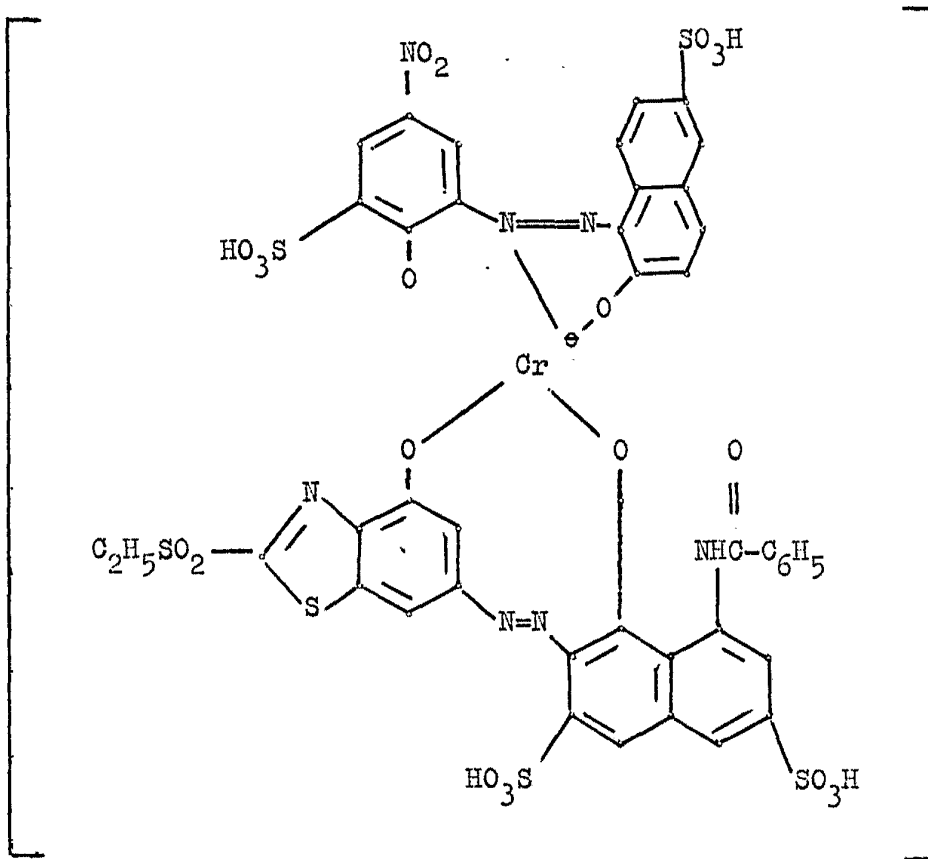




se mezclan en 300 partes de agua, a 60°C y un valor pH de 7, con el complejo de cromo 1:1 de 27,2 partes del colorante de fórmula

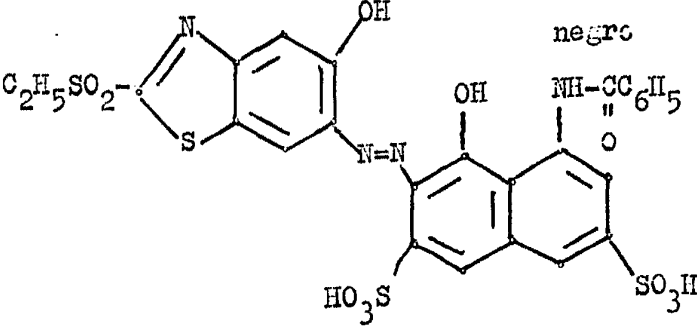


5. El complejo mixto formado se precipita con cloruro sódico.



Sobre algodón se obtiene, según uno de los procedimientos indicados, un teñido negro azulado de excelentes solideces a la luz y al lavado.

5. Los colorantes indicados en la tabla a continuación, asimismo valiosos, se obtienen en forma similar.

Complejo de cromo 1:1	Colorante libre de metal (Fórmula probable)	Tonalidad de color sobre algodón
ácido 4-nitro-2-amino-1-hidroxi-benceno-6-sulfónico → ácido 1-benzoil amino-8-hidroxi-naftalin-3,6-disulfónico		negro
4-nitro-2-amino-1-hidroxi-benceno → ácido 1-benzoil amino-8-hidroxi-naftalin-3,6-disulfónico	"	negro
ácido 6-nitro-1-amino-2-hidroxi-naftalin-4-sulfónico → 2-hidroxi-naftalina	"	"
ácido 1-amino-2-hidroxi-naftalin-4-sulfónico → ácido 1-benzoilamino-8-hidroxi-naftalin-3,6-disulfónico	"	"

327100

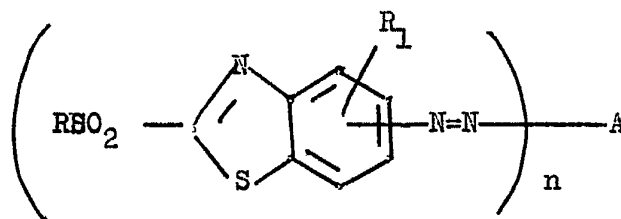


-40-

N O T A

- 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. También se hace constar que el invento se refiere a una Solicitud de Patente presentada en Alemania nº F 46 133 IVc/22a de 24 de mayo de 1.965 acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España:
5. "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COLORANTES AZOICOS"; caracterizándose por lo siguiente:
- 10.
- 15.

1ª - Procedimiento para la obtención de colorantes azoicos, caracterizado porque los colorantes azoicos de fórmula



20. en la cual A significa el resto de un componente azoico, R₁ hidrógeno o un sustituyente, R un sustituyente alifático, carbocíclico o heterocíclico y n un número de 1 hasta 2 se preparan mediante diazotación, copulación y en caso dado metaliza-



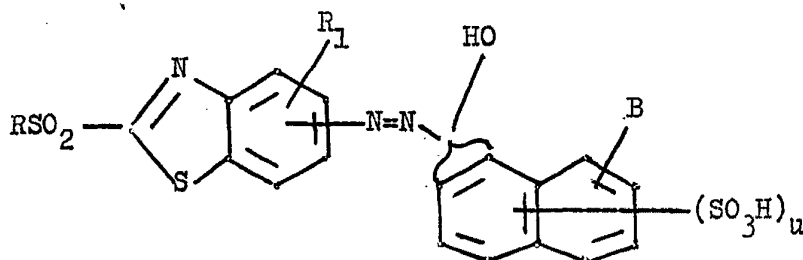
ción.

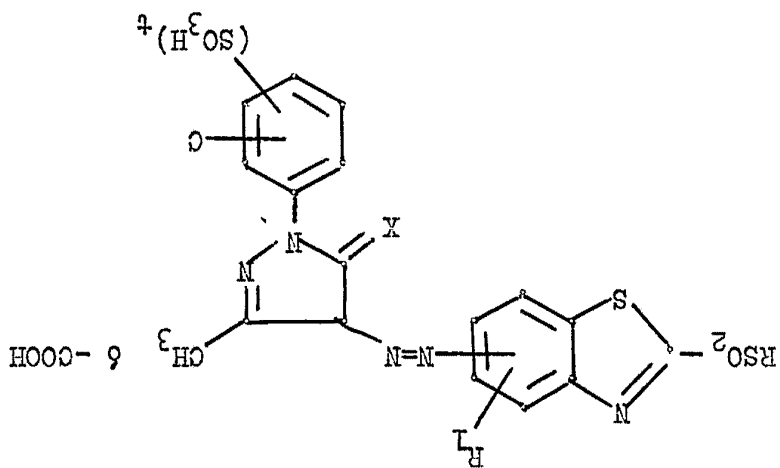
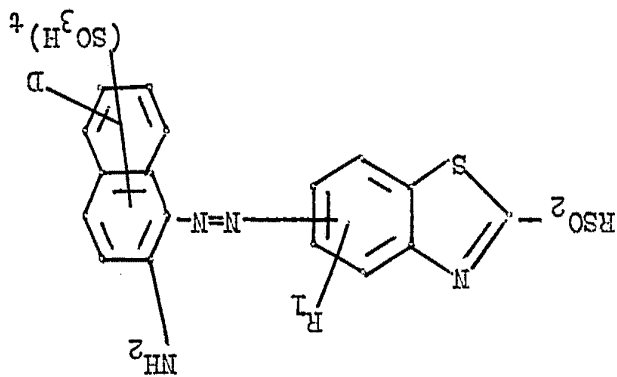
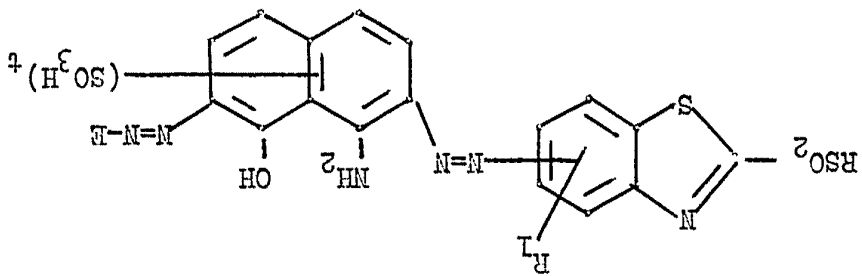
- 2ª - Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque un diazo-benzotiazol, en caso dado ulteriormente sustituido en el núcleo, que en la posición 2 muestra un sustituyente sulfonílico reactivo



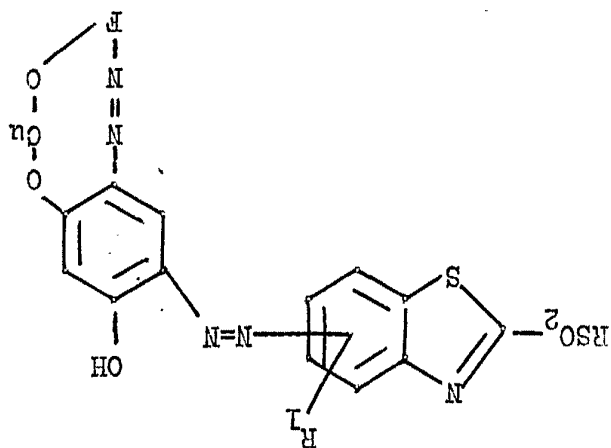
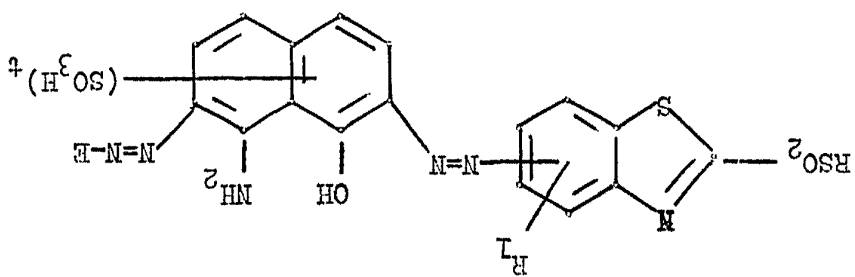
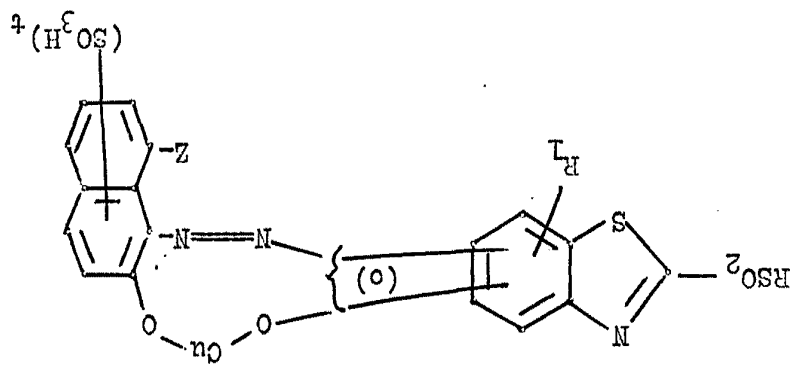
- en la cual R significa un resto alifático, carbocíclico o heterocíclico, se copula con un componente de copulación y, en el caso de que el componente de copulación muestre un radical amino ulteriormente diazotable, en caso dado éste se sigue diazotando y nuevamente se copula con un componente azoico y/o en el caso de que los colorantes obtenidos contengan radicales formadores de complejos de metal o sustituyentes transformables en radicales formadores de complejos de metal, en caso dado el colorante se metaliza.

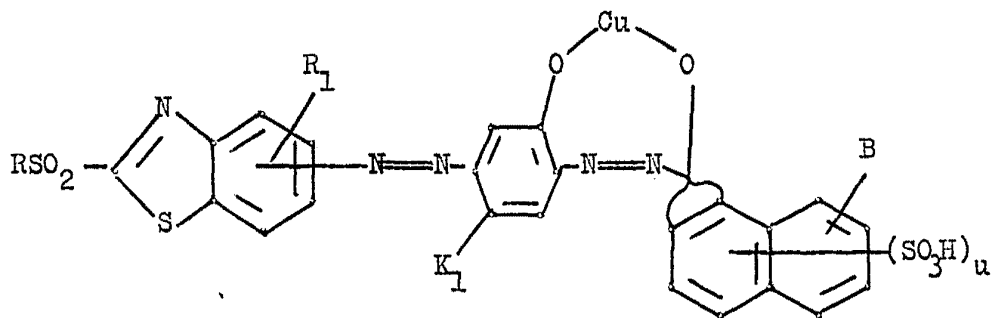
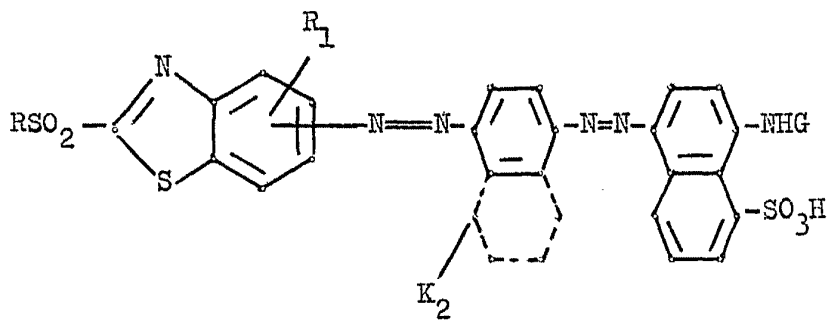
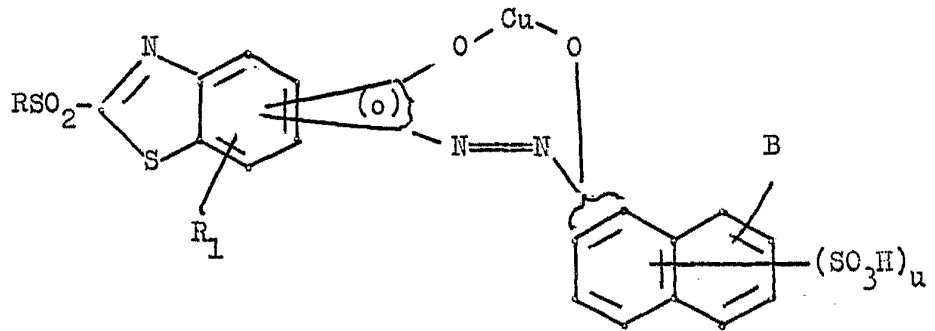
- 3ª - Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se sintetizan colorantes de las siguientes fórmulas





327100





en las cuales R significa un resto alifático, carbocíclico o heterocíclico, R_1 hidrógeno o un sustituyente, B hidrógeno, un radical alcoxi, acilamino o arilamino, C hidrógeno o un sustituyente, D hidrógeno, un radical hidroxilo o acil-

5.

327100

2



-45-

- amino, E el resto de un componente diazoico, F un resto fenílico sustituido por uno o varios radicales ácido sulfónico, en el cual la agrupación azo y O se encuentran en posición orto entre sí, G un
5. resto acílico, X = O ó NH, K₁ y K₂ hidrógeno o sustituyentes, Z un radical hidroxilo, u es un número de 1-3 y t un número de 1-2.
- 4^a - Procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque un 2-metilsulfonil- ó 2-etilsulfonil-6-aminobenzotiazol diazotado, que en el resto bencénico puede mostrar aún un radical ácido sulfónico o metílico, se copula con un ácido amino-oxinaftalinsulfónico en caso dado N-acilado o N-arilado, o con un ácido oxinaftalinsulfónico.
10. 15.
- 5^a - Procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque un 2-metilsulfonil- ó 2-etilsulfonil-6-aminobenzotiazol diazotado, que en el resto bencénico puede mostrar aún un radical ácido sulfónico o metílico, se copula con un componente de copulación 1-sulfoaril-3-metil- ó 3-carboxipirazolón-5 ó 5-aminopirazol.
- 20.
- 6^a - Procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque un 2-metilsulfonil- ó 2-etilsulfonil-6-aminobenzotiazol diazotado, que en el resto bencénico puede mostrar aún un radical ácido sulfónico o metílico, se copula con un ácido 1-amino-8-hidroxi-naftalindisulfónico en medio ácido en posición orto con el radical amino y el colorante obtenido a conti-
25. 30.

327100

24 MAY



-46-

- nuación se reúne en medio alcalino, en posición orto con el radical hidroxilo, con un componente diazoico de la serie benceno, ó naftalina, o porque un ácido 1-amino-8-hidroxi-naftalin-disulfónico primeramente se copula en medio ácido con un componente diazoico de la serie benceno o naftalina en la posición orto con el radical amino y, a continuación, se reúne en medio alcalino en posición orto con el radical hidroxilo con 2-metilsulfonil- ó 2-etilsulfonil-6-aminobenzotiazol, que en el resto bencénico puede mostrar aún un radical sulfónico o metílico.
- 5.
- 10.

- 7^a - Procedimiento para la obtención de colorantes azoicos, tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.
- 15.

Esta Memoria consta de cuarenta y seis hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 24 MAY. 1966

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,

J. GOMEZ ACEBO Y MODEI
P. p. Firmador F. Hernández Ruiz