

385993



**Memoria descriptiva**

28

SECCION TECNICA	28
CLASIFICACION I. P. C.	
CLASE <u>C09</u>	
SUBCLASE <u>B</u>	

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de FARBERWERKE HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT  
VORMALS MEISTER LUCIUS & BRUNING

entidad / ~~nacionalidad~~ alemana

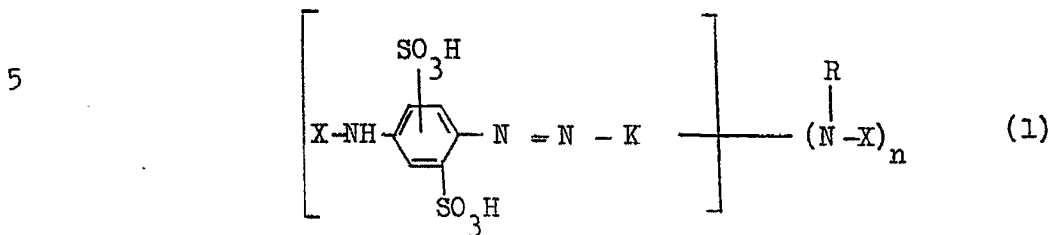
con domicilio en Frankfurt/Main, República Federal  
Alemana.

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVOS  
COLORANTES MONOAZOICOS" (Clase Internacional C09b)

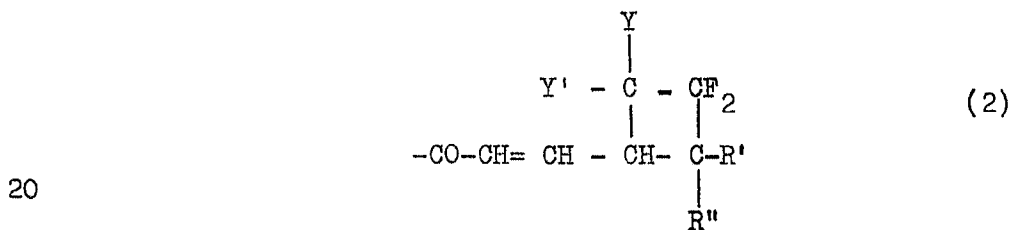


385993

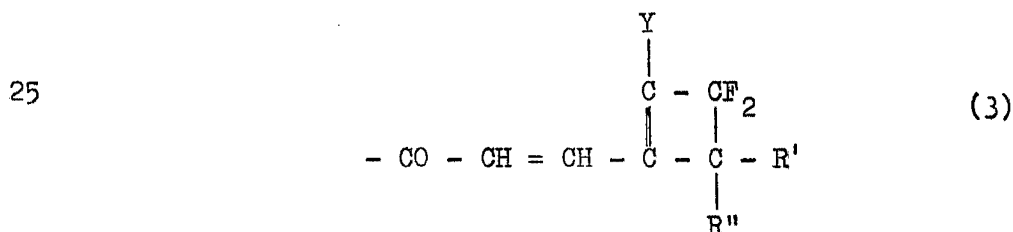
Se ha encontrado que se pueden preparar nuevos colorantes monoazoicos reactivos de la fórmula general (1)



10 en la cual K significa el radical de un componente de copu-  
lación de las series de benceno, naftaleno, arilamida de  
ácido acetoacético, pirazolona o dihidroxiquinoleína, que  
en calidad de grupos acuosolubilizantes puede contener gru-  
pos de ácido sulfónico o grupos de ácido carboxílico, R sig-  
nifica un átomo de hidrógeno o un grupo alcohilo o arilo,  
15 X significa una agrupación de la fórmula (2)



o (3)



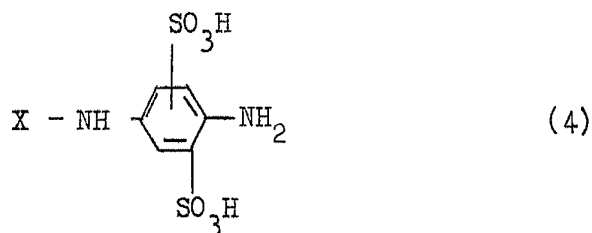
30 en la cual R' significa un átomo de hidrógeno o un grupo  
alcohilo, R'' significa un átomo de hidrógeno o un grupo al



cohilo o fenilo, Y e Y significan átomos de flúor o de cloro, y n significa los números 0 o 1:

a) Copulando el compuesto diazoico de una amina de la fórmula (4)

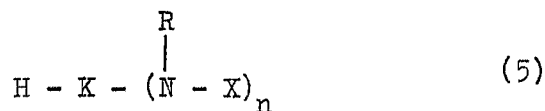
5



10

en la cual X tiene el significado más arriba citado, con un componente de copulación de la fórmula general (5)

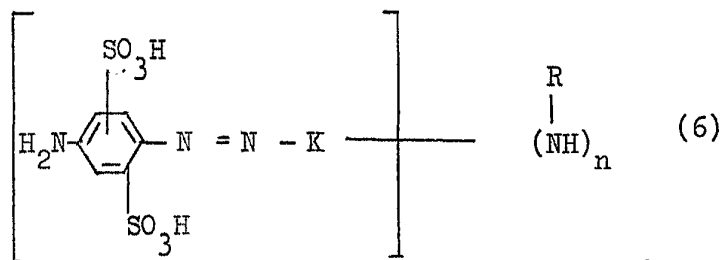
15



en que K, R, X y n tienen los significados más arriba citados; o

b) Acilando el colorante amino-azoico de la fórmula general (6)

20

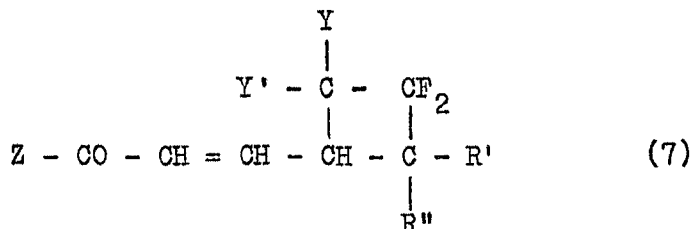


25

en que K, R y n tienen los significados más arriba citados, con un halogenuro de ácido de la fórmula (7)

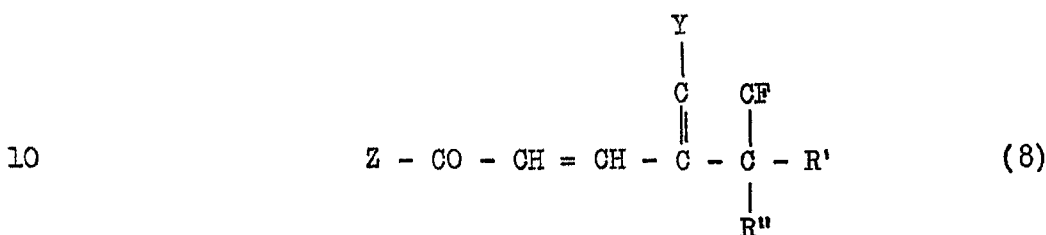
385993

28



5

o (8)



10

en la cual R', R'', Y e Y' tienen los significados más arriba citados, y Z representa un átomo de cloro o de bromo.

15

Los componentes diazoicos utilizados para la preparación de los nuevos colorantes azoicos en forma de compuestos acíclicos se obtienen por sulfonación de 1,4-fenilén diamina con ácido sulfúrico fumante a 140°C (memoria de patente alemana 47.426; Frdl. 2, 312). Como producto principal se separa en este caso ácido 1,4-diamino-benceno-2,5-disulfónico, que es separado por filtración del ácido 1,4-diamino-benceno-2,6-disulfónico que permanece en solución.

20

Para la preparación de los nuevos colorantes azoicos se utilizan componentes de copulación los cuales, además de una de las agrupaciones (2) o (3) arriba indicadas, pueden tener sustituyentes usuales en colorantes azoicos, tales como por ejemplo átomos de halógeno y/o grupos hidroxilo, alcohol, alcoxi, nitro, amino, ciano, alcoholamino, arilamino, ácido carboxílico, acilamino y/o especialmente grupos de ácido sulfónico. Además, la molécula del coloran

30

385993

28 NOV



te puede llevar otras agrupaciones capaces de reaccionar, tales como por ejemplo grupos mono- o di-halógenotriazinil amino, grupos di- o tri-halógenopirimidilamino, además grupos hidroxialcohilsulfonamida o hidroxialcohilsulfónicos es  
5 terificados con ácido sulfúrico, y también grupos halógeno acilamino, acrilamino, uretano, halógenoalcoholo, epoxilo e isotiocianato.

La acilación de acuerdo con la variante de procedimiento b) puede tener lugar en medio puramente acuoso,  
10 acuoso-orgánico u orgánico, en presencia de agentes fijadores de ácido entre aproximadamente 0 y aproximadamente 80°C, preferiblemente entre 10 y 40°C, a valores de pH entre aproximadamente 4 y aproximadamente 10. Cuando se trabaja en medio acuoso o acuoso-orgánico pueden servir como agentes fijadores de ácido, por ejemplo, hidróxidos, carbonatos o bicarbonatos de los metales de los grupos primero hasta tercero del Sistema Periódico, preferiblemente los compuestos de sodio. En el caso de la reacción en medio orgánico pueden utilizarse, en calidad de agentes fijadores de ácido, preferiblemente bases orgánicas terciarias, tales como por ejemplo dimetilánilina, piridina o picolina. Disolventes orgánicos apropiados, que se pueden emplear cuando se trabaja en medio acuoso-orgánico u orgánico, son por ejemplo acetona, dioxano o dimetilformamida.

25 Los nuevos colorantes son apropiados para teñir y estampar los más diferentes materiales, tales como seda, lana, cuero, poliamidas y poliuretanos sintéticos, materiales proteínicos y celulósicos regenerados tales como especialmente algodón, lino y seda artificial de viscosa. La  
30 aplicación de los nuevos colorantes se lleva a cabo en este

385993

28 M



caso de acuerdo con los procedimientos de tinción y estampación generalmente usuales en la técnica.

5 Los nuevos colorantes son especialmente valiosos como colorantes reactivos para teñir material textil que contiene celulosa. Para este fin, estos colorantes son aplicados sobre el material textil celulósico, por ejemplo según el método de tinción directa, por impregnación o en una pasta de estampación, en unión con un tratamiento con un agente fijador de ácido, tal como por ejemplo hidróxido de sodio, carbonato o bicarbonato de sodio, metasilicato de sodio o fosfato trisódico. El agente fijador de ácido puede ser aplicado en este caso antes, durante o después de la aplicación del colorante. La fijación de los colorantes tiene lugar a la temperatura habitual o por calentamiento, por ejemplo por tratamiento con vapor de agua.

15 Las tinciones que se pueden obtener sobre fibras celulósicas con los colorantes azoicos solubles en agua del tipo descrito se caracterizan en general por la nitidez de sus tonos de color y por una elevada intensidad de color. En unión con un tratamiento con un agente fijador de ácido se logran sobre materiales textiles celulósicos tonos de color intensos con buen límite de saturación del color sobre la fibra, que tienen solidez desde buenas hasta muy buenas frente a tratamientos de lavado y a la acción de la luz.

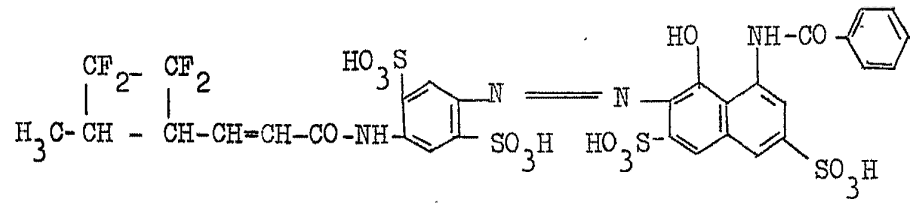
20 En comparación con el colorante más comparable, descrito en la memoria de patente alemana 1.219.155, de la fórmula







385993



5

proporciona, sobre tejidos de telar de algodón, en presencia de compuestos con efecto alcalino, tinciones y estampaciones de color rojo azulado con buenas propiedades de solidez frente a la luz y de solidez en húmedo.

10

Los colorantes enumerados en la siguiente tabla pueden ser preparados de manera similar a la que se describe en el Ejemplo 1 y en el Ejemplo 2. Proporcionan sobre materiales celulósicos también tinciones y estampaciones con las buenas solidez arriba especificadas:

15

<u>Ejemplo</u>	<u>Componente de copulación</u>	<u>Tono de color</u>
3	Acido 2-acetil-metil-amino-5-naftol-7-sulfónico	Naranja
4	Acido 1-naftol-4,8-disulfónico	Rojo
5	Acido 1-naftol-4-sulfónico	Rojo
20	6 Acido 1-naftol-3,8-disulfónico	Rojo
7	3-metil-1-(3'-sulfo-fenil)-pirazolo na-(5)	Amarillo
8	Acido 1-benzoilamino-8-naftol-4,6-disulfónico	Rojo azulado
9	Acido 1-naftol-3,6-disulfónico	Rojo
25	10 Acido 1-acetilamino-8-naftol-3,6-disulfónico	Rojo azulado
11	2,4-dihidroxi-quinoleína	Amarillo
12	Acido 2-naftol-3,6-disulfónico	Rojo
13	Acido 1-beta-(2',2',3',3'-tetraflúor-ciclobutil)-acriloilamino-8-naftol-3,6-disulfónico	Rojo azulado
30	14 1,3-dihidroxibenceno	Amarillo



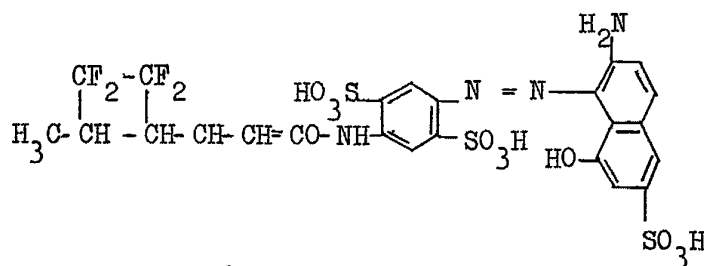


385993

Ejemplo 16. Del modo descrito en el Ejemplo 1 se acilan 26,8 partes en peso de ácido 1,4-diaminobenceno-2,5-

-disulfónico con cloruro de ácido beta-(2,2,3,3-tetrafluor-4-metil-ciclobutil)-acrílico y a continuación se diazotan.  
 5 A la solución diazoica se añade una suspensión en ácido clorhídrico (pH 2) de 25 partes en peso de ácido 2-amino-8-naftol-6-sulfónico recientemente precipitado y se agita durante 15 horas a la temperatura ambiente. Por adición gota a gota de 250 partes en volumen de solución 1 N de acetato de sodio se ajusta en el espacio de 2 horas un valor de pH entre 2,0 y 2,5, y se agita durante 12 horas más. A continuación se somete a precipitación salina con cloruro de so-  
 10 dio, se separa por filtración, y se suspende el residuo de filtración en 1000 partes en volumen de agua. A esto se añae de solución 2 N de carbonato de sodio hasta ajustar el valor del pH a 6, se somete a precipitación salina con cloruro de sodio, se separa por filtración y se seca a 50°C bajo vacío. El colorante obtenido, que en forma del ácido libre  
 15 corresponde a la fórmula

20



25

proporciona, sobre tejidos de telar de fibras celulósicas en presencia de agentes con efecto alcalino, tinciones y es-  
 30 tampaciones de color rojo azulado con muy buenas propiedades de solidez frente a la luz y de solidez en húmedo.

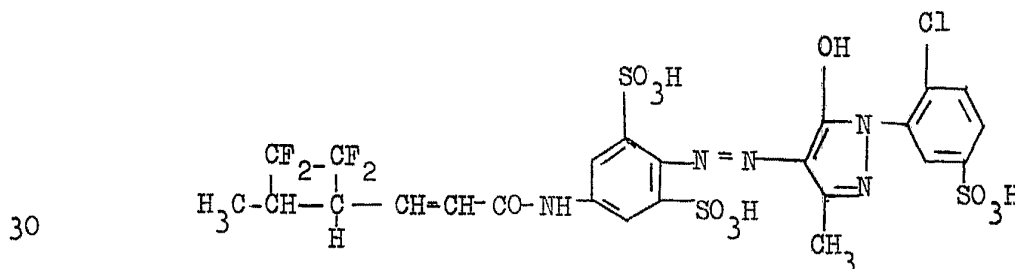
385993



Los colorantes de la siguiente tabla pueden ser preparados de manera similar a la que se describe en el Ejemplo 16 y, en el caso de la aplicación sobre fibras celulósicas en presencia de agentes con efecto alcalino, proporcionan tinciones y estampaciones con propiedades de solidez similarmente buenas.

<u>Ejemplo</u>	<u>Componente de copulación</u>	<u>Tono de color</u>
17	Acido 2-metilamino-5-naftol-7-sulfónico	Rojo azulado
10	18 Acido 2-metilamino-8-naftol-6-sulfónico	Violeta
	19 Acido 2-naftilamino-5-sulfónico	Naranja
	20 Acido 2-naftilamino-5,7-disulfónico	Naranja

Ejemplo 21. Del modo descrito en el Ejemplo 1 se acilan 26,8 partes en peso de ácido 1,4-diaminobenceno-2,6-disulfónico con 24,2 partes en peso de cloruro de ácido beta-(2,2,3,3-tetraflúor-4-metil-ciclobutil)acrílico y a continuación se diazotan. A la solución diazoica obtenida se añade una solución neutra de 30,4 partes en peso de 3-metil-1-(2'-cloro-5'-sulfo-fenil)-pirazolona-(5) y se ajusta el valor de pH 6 con carbonato de sodio. Después de terminada la copulación, se somete al colorante a precipitación salina con cloruro de sodio, se filtra con succión y se seca a 50°C bajo vacío. El colorante, que en forma del ácido libre corresponde a la fórmula





proporciona, sobre tejidos de telar de algodón en presencia de agentes con efecto alcalino, tinciones y estampaciones de color amarillo con buenas solidez frente a la luz y en húmedo.

5 Los colorantes de la tabla siguiente pueden ser preparados de manera similar a la que se describe en el Ejemplo 21, y en el caso de la aplicación sobre fibras de celulosa en presencia de agentes con efecto alcalino, proporcionan tinciones y estampaciones con propiedades de solidez similarmente buenas.

<u>Ejemplo</u>	<u>Componente de copulación</u>	<u>Tono de color</u>
22	3-metil-1-(2'-metil-6'-cloro-4'-sulfofenil)-pirazolona-(5)	Amarillo
23	Acido 2-naftol-3,6-disulfónico	Rojo
15 24	Acido 1-amino-8-naftol-2,4-disulfónico	Violeta
25	3-metil-1-(2',5'-dicloro-4'-sulfofenil)-pirazolona-(5)	Amarillo
26	Acido 1-(4'-sulfofenil)-5-pirazolón-3-carboxílico	Amarillo

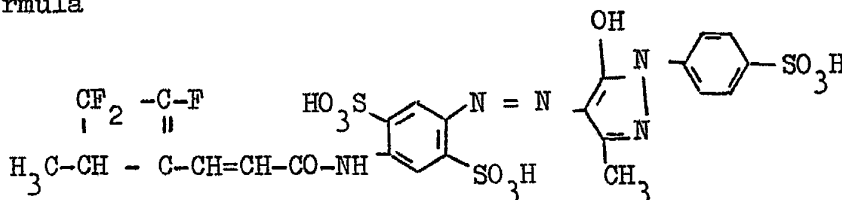
20 Ejemplo 27. 26,8 partes en peso de ácido 1,4-diamino-benceno-2,5-disulfónico son aciladas del modo descrito en el Ejemplo 1 con 20,7 partes en peso de cloruro de ácido beta-(2,3,3-trifluoro-4-metil-ciclobutén-(1,2)-il)-acrílico y a continuación se diazotan. A esto se añade luego, tal como se describe en el Ejemplo 1, la solución de 25,4 partes en peso de 3-metil-1-(4'-sulfofenil)-pirazolona-(5) y se ajusta el valor de pH 6 con carbonato de sodio. Después de terminada la copulación se somete al colorante a precipitación salina, y se aísla tal como se describe. El

30 colorante, que en forma del ácido libre corresponde a la

385993



fórmula



5

proporciona sobre tejidos de telar de fibras celulósicas en presencia de compuestos con reacción alcalina, tinciones y estampaciones de color amarillo con muy buenas propiedades de solidez frente a la luz y de solidez en húmedo.

10

Los colorantes enumerados en la siguiente tabla pueden ser preparados de manera similar a la que se describe en el Ejemplo 28. Proporcionan sobre materiales celulósicos en presencia de agentes con efecto alcalino también tinciones y estampaciones con las buenas propiedades de solidez arriba especificadas.

15

<u>Ejemplo</u>	<u>Halogenuro de ácido</u>	<u>Componente de copulación</u>	<u>Tono de color</u>
28	Cloruro de ácido beta-(2,2,3,3-tetrafluoro-ciclobutil)-acrílico	Acido 2-naftol-3,6-disulfónico	Rojo
20	29 Cloruro de ácido beta-(2,2,3,3-tetrafluoro-ciclobutil)-acrílico	3-metil-1-(4'-sulfofenil)-pirazolona-(5)	Amarillo
	30 Cloruro de ácido beta-(2,3,3-trifluoro-ciclobutén-(1,2)-il)-acrílico	3-metil-1-(4'-sulfofenil)-pirazolona-(5)	Amarillo
25	31 Cloruro de ácido beta-(2,3,3-trifluoro-4-metil-ciclobutén-(1,2)-il)-acrílico	3-metil-1-(4'-sulfofenil)-pirazolona-(5)	Amarillo
30	32 Cloruro de ácido beta-(2,2,3,3-tetrafluoro-4-fenil-ciclobutil)-acrílico	Acido 1-acetil-amino-8-naftol-3,6-disulfónico	Rojo azulado

385993



<u>Ejemplo</u>	<u>Halogenuro de ácido</u>	<u>Componente de copulación</u>	<u>Tono de color</u>
5	33 Cloruro de ácido beta-(2,2,3,3-tetrafluoro-4-metil-ciclobutil)-acrílico	Acido 1- $\sqrt{\text{beta-(2,3,3-trifluorociclobutén-(1,2)-il)-acriloil-amino}}$ 7-8-naftol-3,6-disulfónico	Rojo azulado
10	34 Cloruro de ácido beta-(2,2,3,3-tetrafluoro-4,4-di-metil-ciclobutil)-acrílico	Acido 1-acetilamino-8-naftol-3,6-disulfónico	Rojo azulado
15	35 Cloruro de ácido beta-(2,3,3-trifluoro-2-clorociclobutil)-acrílico	Acido 1-acetilamino-8-naftol-3,6-disulfónico	Rojo azulado
15	36 Cloruro de ácido beta-(2,3,3-trifluoro-2-cloro-ciclobutil)-acrílico	3-metil-1-(4'-sulfofenil)-pirazolona-(5)	Amarillo

Ejemplo 37. 26,8 partes en peso de ácido 1,4-diaminobenceno-2,5-disulfónico son disueltas con 600 partes en volumen de agua por adición de solución de hidróxido de sodio, al valor de pH 6. A la solución obtenida se añaden gota a gota bajo agitación, en el espacio de 1 hora, 24,2 partes en peso de cloruro de ácido beta-(2,2,3,3-tetrafluoro-4-metil-ciclobutil)-acrílico y se mantiene durante la acilación el valor de pH 6 por adición de carbonato de sodio. Se sigue agitando durante 1 a 2 horas. La solución, después de ajustar el valor de pH 7, es mezclada con 20 partes en volumen de solución 5 N de nitrito de sodio y es añadida gota a gota a una mezcla de 300 partes en peso de hielo, 200 partes en volumen de agua y 30 partes en volumen de

385993

28

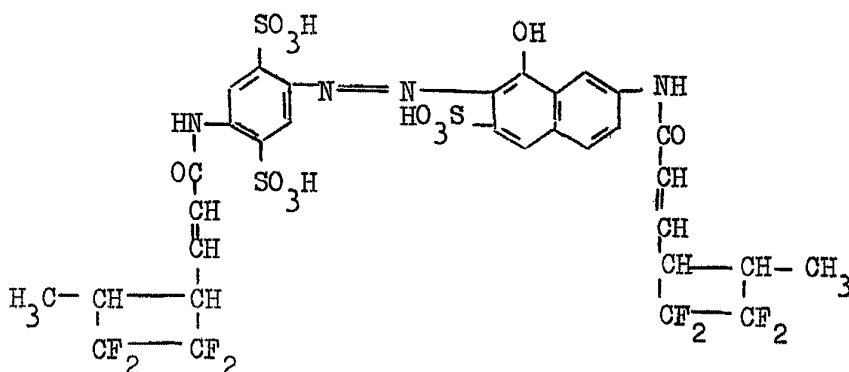


ácido clorhídrico concentrado. A la solución diazoica neu-  
 tralizada se añade una solución neutra de 23,9 partes en pe-  
 so de ácido 2-amino-8-naftol-6-sulfónico y se mantiene con  
 carbonato de sodio un valor de pH entre 7,0 y 7,5. Después  
 5 de terminada la copulación, se añaden gota a gota en el es-  
 pacio de 3 horas 25,5 partes en peso de cloruro de ácido  
 beta-(2,2,3,3-tetrafluoro-4-metil-ciclobutil)-acrílico, man-  
 teniéndose el valor de pH 6 por introducción por espolvoreo  
 de carbonato de sodio. Se sigue agitando, se somete luego  
 10 a precipitación salina con cloruro de sodio, se separa por  
 filtración el colorante y se seca bajo vacío a 50°C.

El colorante obtenido, que en forma del ácido li-  
 bre corresponde a la fórmula

15

20



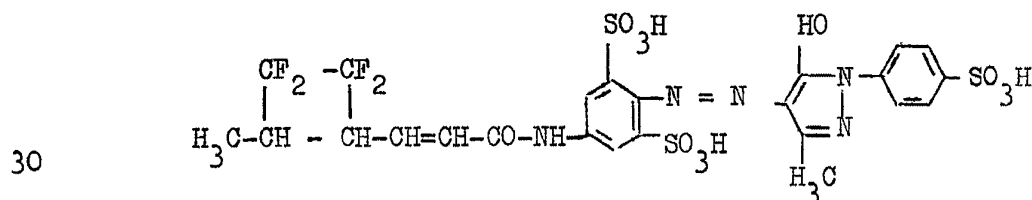
proporciona sobre tejidos de telar de algodón en medio alcali-  
 25 no tinciones y estampaciones de color rojo con buenas pro-  
 piedades de solidez en húmedo.

Ejemplo 38. 26,8 partes en peso de ácido 1,4-  
 -diamino-benceno-2,6-disulfónico son disueltas en 600 par-  
 tes en volumen de agua por adición de solución de hidróxido  
 30 de sodio al valor de pH 6. A la solución obtenida se añaden

385993



gota a gota bajo agitación, en el espacio de 1 hora, 13 partes en peso de anhídrido de ácido acético y se mantiene durante la acilación el valor de pH 6 por adición de carbonato de sodio. Se sigue agitando durante 1 a 2 horas. La solución, después de ajustar el valor de pH 7, es mezclada con 20 partes en volumen de solución 5 N de nitrito de sodio y es añadida gota a gota a una mezcla de 300 partes en peso de hielo, 200 partes en volumen de agua y 30 partes en volumen de ácido clorhídrico concentrado. A la mezcla diazoica se añade entonces una solución neutra de 25,4 partes en peso de 3-metil-1-(4'-sulfo-fenil)-pirazolona-(5) y se ajusta el valor de pH 6 con carbonato de sodio. Después de terminada la copulación se añade una cantidad de hidróxido de sodio tal que la solución está concentrada el 5% en éste y se separa el grupo acetilamino por agitación durante 1 hora a 100°C. La solución enfriada del colorante aminoazoico se neutraliza con ácido clorhídrico y entonces se añaden gota a gota en el espacio de 3 horas, 25,5 partes en peso de cloruro de ácido beta-(2,2,3,3-tetrafluoro-4-metil-ciclobutil)-acrilico, manteniéndose el valor de pH 6 por introducción por espolvoreo de carbonato de sodio. Después de terminada la acilación se sigue agitando, se somete a precipitación salina con una mezcla de cloruro de sodio y de potasio, se separa por filtración y se seca bajo vacío a 50°C. El colorante obtenido, que en forma del ácido libre corresponde a la fórmula





# 385993

proporciona, sobre tejidos de telar de algodón en medio al  
calino, tinciones y estampaciones de color amarillo con bue  
nas propiedades de solidez frente a la luz y en húmedo.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en  
5 la República Federal Alemana, el 4 de Diciembre de 1.969,  
bajo el N<sup>o</sup> P 19 60 895.8, se acoge a los beneficios del ar  
tículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

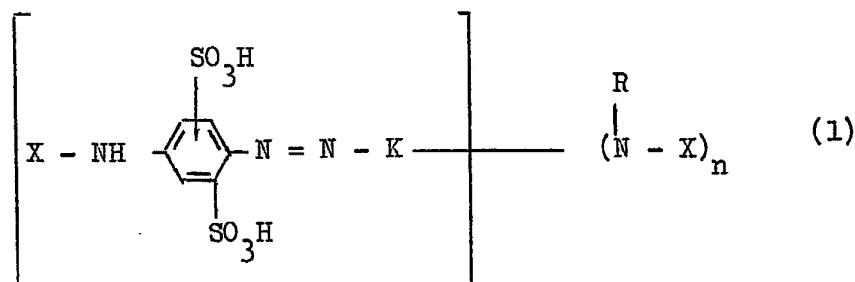
10

## N O T A

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

1.- Procedimiento para la preparación de nuevos  
colorantes monoazoicos solubles en agua de la fórmula gene  
ral (1)

20



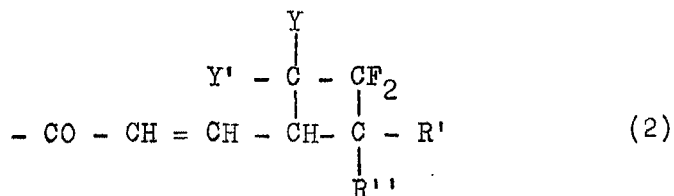
25

en la que K significa el radical de un componente de copu-  
lación de las series de benceno, naftaleno, arilamida de  
ácido acetoacético, pirazolona o dihidroxiquinoleína, que  
en calidad de grupos acuosolubilizantes puede contener gru  
30 pos de ácido sulfónico o de ácido carboxílico, R significa

385993<sup>-1</sup>

un átomo de hidrógeno o un grupo alcoholo o arilo, X significa una agrupación de la fórmula (2)

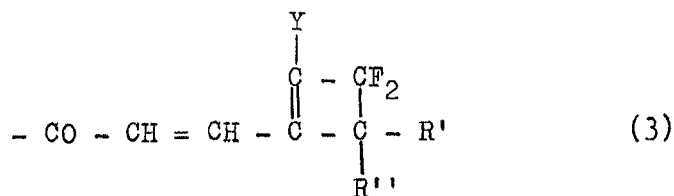
5



10

o de la fórmula (3)

15



20

en las cuales R' significa un átomo de hidrógeno o un grupo alcoholo, R'' significa un átomo de hidrógeno o un grupo alcoholo o fenilo, Y e Y' significan átomos de flúor o de cloro, y n significa los números 0 ó 1, caracterizado porque se diazota una amina de la fórmula

25

general

29-5-73

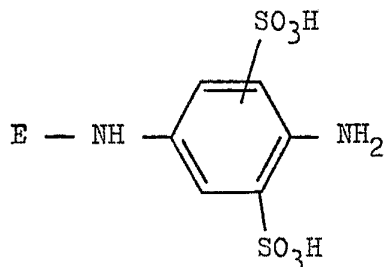
- 19 -



385993



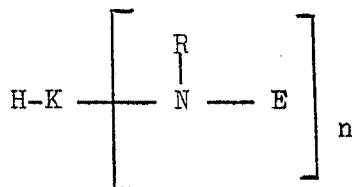
5



10

en la que E es un átomo de hidrógeno o tiene el significado de X antes mencionado, y porque el compuesto de diazonio obtenido se copula con un componente azoico de la fórmula general

15



20

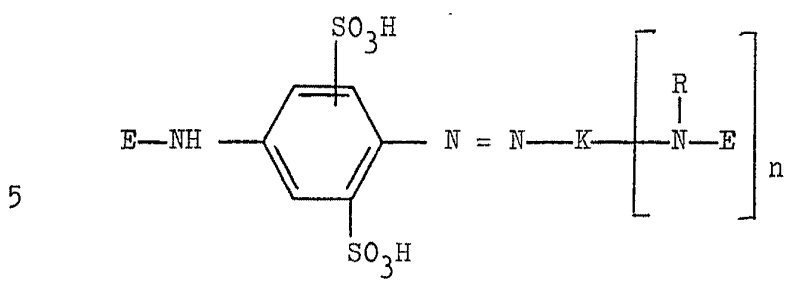
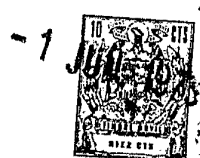
en la que E, K, R y n tienen los significados antes mencionados, y el compuesto monoazoico así obtenido de la fórmula

25

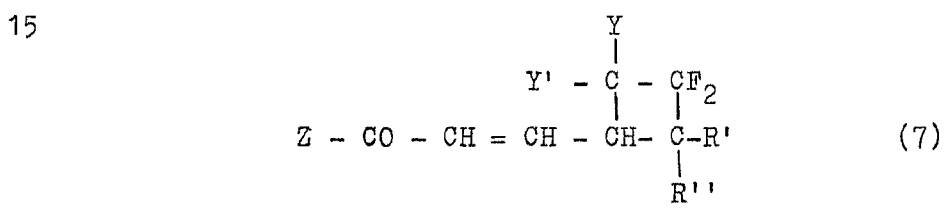
29-5-73

- 20 -

385993



10 en la que E significa un átomo de hidrógeno y K, R y n  
 tienen los significados antes mencionados, se hace reac  
 cionar con un halogenuro de ácido de la fórmula general  
 (7)



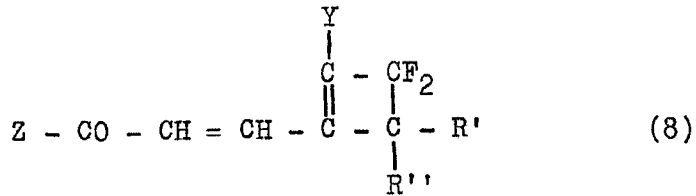
20 o de la fórmula general (8)

25

29-5-73



385993



10 en las cuales R', R'', Y e Y' tiene los significados antes citados y Z representa un átomo de cloro o de bromo, en medios puramente acuosos, acuoso-orgánicos y orgánicos en presencia de agentes fijadores de ácido, a temperaturas comprendidas entre 0 y 80°C y a valores de pH comprendidos entre 4 y 10.

15 2.- Procedimiento para la preparación de nuevos colorantes monoazoicos.

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

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

20

-1 JUN. 1973

Madrid,

P.A.

25

ANC/RMM  
29-5-73

Alberto de Ezaburo  
San Pedro