



SECCION TECNICA
 CLASIFICACION I. P. C.
 CLASE _____
 SUBCLASE _____

PATENTE DE INVENCION

Ref: Le A 13 712-Sp.

402367

Memoria Descriptiva

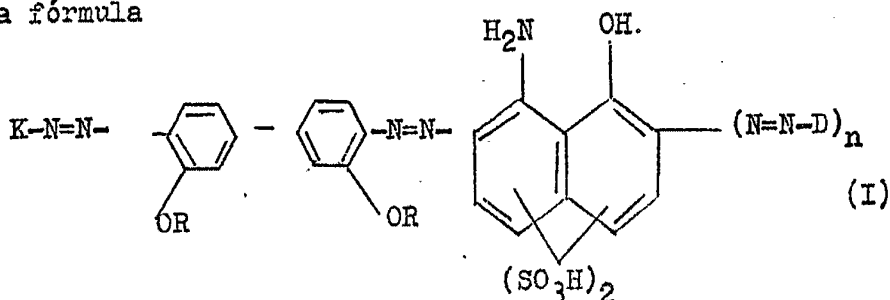
sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COLORANTES POLIAZOICOS.-

Solicitante FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.-

Int. Cl.: C 09 B

Constituye el objeto de la presente invención, un procedimiento para la obtención de nuevos colorantes poliazóicos que, en forma de los ácidos libres, corresponden a la fórmula





402367

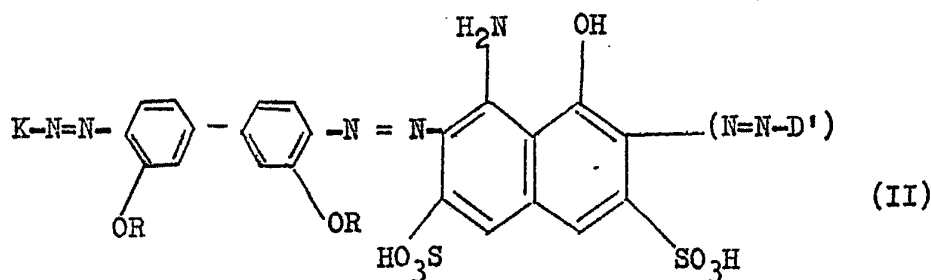
en la cual representan R alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, preferiblemente metilo y etilo, D un miembro del grupo consistente en un resto exento de grupos sulfo de la serie de benceno y un resto de la serie de naptaleno, K un miembro del grupo consistente en los radicales, o-hidroxifenilo, p-hidroxifenilo, o-aminofenilo y p-aminofenilo, n uno de los números 0 y 1, y su aplicación para teñir materiales fibrosos.

5.

Colorantes preferidos, obtenidos por el procedimiento de la invención, son tales de la fórmula

10.

15.



20.

en la cual R, K y n tienen los significados arriba definidos y D' representa un resto exento de grupos sulfo de la serie de benceno.

25.

Los radicales alquilo R, así como los radicales hidroxifenilo y aminofenilo pueden tener sustituyentes ulteriores, los radicales hidroxifenilo y aminofenilo, por ejemplo, alquilo, halógeno, amino, sulfo, nitro, carboxi, alquilamino, dialquilamino, acilamino, entrando en consideración, como grupos alquilo, preferiblemente tales con 1 a 4 átomos de carbono.

30.

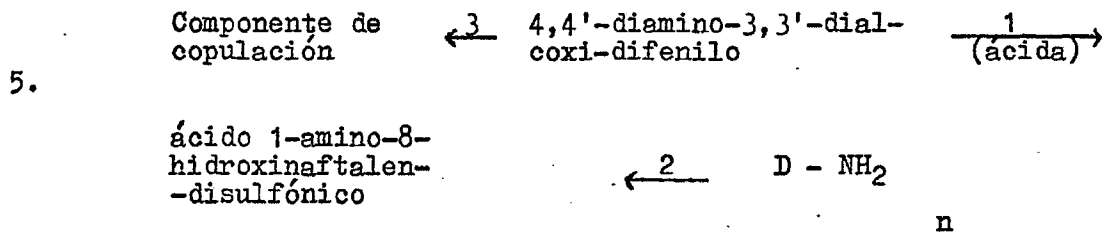
Los colorantes de la fórmula (I) son producidos en

402367

- 3 -



forma usual según el siguiente esquema (vease: Houben - Weyl: Methoden der organischen Chemie, tomo X/3, página 226):

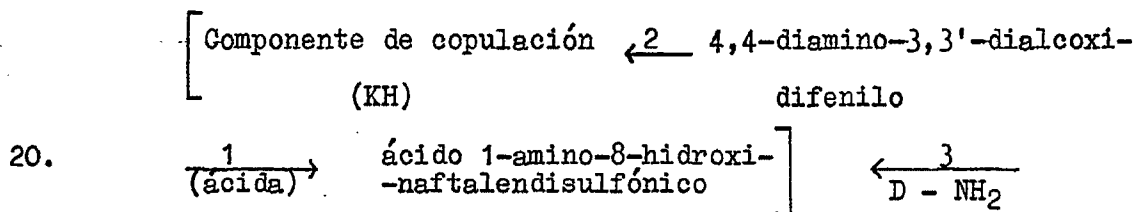


10. En esto, la copulación en la etapa 2 puede proceder en un medio neutro, alcalino o ácido.

En el caso dado, la segunda etapa de operación (n = 0) no procede. En este caso, después de la primera copulación ácida se efectúa la copulación inmediatamente con el componente de copulación (KH), preferiblemente en un medio alcalino.

15.

Pueden producirse los colorantes (I) también según el siguiente esquema de reacción:



25.

Los procedimientos de la bis-diazotación del 4,4'-diamino-3,3'-dialcoxi-difenilo, de la copulación con ácido 1-amino-8-hidroxi-naftalendisulfónico, del componente de copulación (KH), así como de la copulación con D-NH₂ diazotado, son llevados a cabo preferiblemente en un medio acuoso.

30.

La copulación de NH₂ ácida del diaminodialcoxi-difenilo bis-diazotado con el ácido 1-amino-8-hidroxi-naftalendisulfónico procede en un medio ácido eventualmente

402367

- 4 -



en presencia de un agente acelerador de copulación, tal como urea, formamida, dimetilformamida.

En ésto, se procede de tal manera que se disuelve el componente de copulación, en presencia de un agente acelerador de copulación, en un medio acuoso o anhidro y que se agrega la solución de bis-diazotación a temperaturas de 0° a 50°C, preferiblemente de 10° a 20°C.

5.

Como ácidos 1-amino-8-hidroxi-naftalendisulfónicos, a título de ejemplo, pueden mencionarse: ácido 1-amino-8-hidroxi-naftalen-disulfónico-(4,6) ó -(3,5), particularmente ácido 1-amino-8-hidroxi-naftalen-3,6-disulfónico, (ácido H).

10.

Como diazo-componentes D-NH₂ entran en consideración: anilina, así como anilinas sustituidas por ejemplo por halógeno, particularmente cloro, por alquilo, particularmente metilo, por hidroxilo, por alcoxi, particularmente metoxi o etoxi, por carboxi, por grupos ésteres de ácido carboxílico, por grupos acilamino, particularmente alquil- o arilcarbonilo, tales como formilo, acetilo, oxalilo, benzoilo; por nitro, por grupos arilamino, particularmente grupos fenilamino sustituidos, o por grupos arilazo, particularmente grupos fenilazo eventualmente sustituidos.

15.

20.

A título de ejemplo, sean mencionadas las siguientes anilinas: 2-, 3- ó 4-cloroanilina, 2,4- ó 2,5- ó 3,4-dicloroanilina, 2,4,5-tricloroanilina, 2-, 3- ó 4-metil-anilina, 2-metil-4- ó 5-cloroanilina, 2-metil-4,5-dicloroanilina, 2-, 3- ó 4-nitroanilina, 2-cloro-4-nitroanilina, 2-metil-4- ó -5-nitroanilina, 2-, 3- ó 4-carboxianilina, éster metílico o etílico de ácido 4-aminobenzoico, 3- ó 4-aminoanisol, 4-aminofenatol, acetil-p-fenilendiamina,

25.

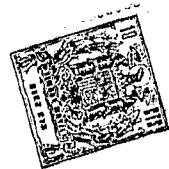
30.

402367 - 5 -

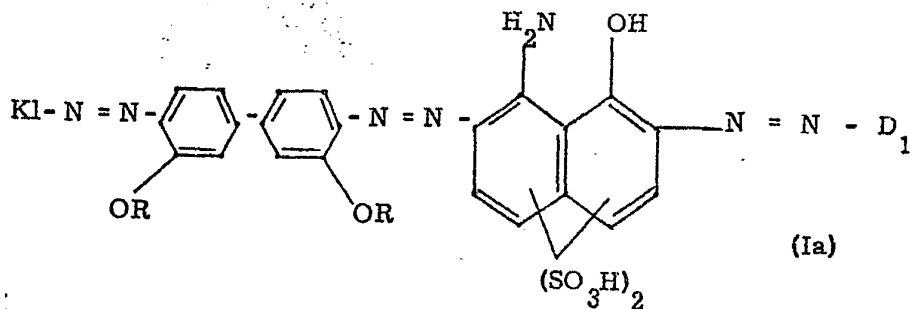


benzoil-p-fenilendiamina, p-nitro- (o cloro) benzoil-p-fenilendiamina, éter 4-aminodifenílico, ácido 4- ó 5-amino-2-oxi-benzoico, 4-amino-difenilamina.

- Además, entran en consideración ácido 1-amino-naftalen-sulfónico-(4), -(5), -(6) ó (7), así como ácido 1-amino-naftalen-disulfónico-(3,6), -(3,7), -(3,8), -(4,6), -(4,7), -(4,8), -(5,7) ó -(6,8), ácido 2-amino-naftalen-sulfónico -(5), -(6), -(7) u -(8) ó ácido 2-amino-naftalendisulfónico-(3,6), -(4,7), -(4,8) ó -(6,8).
- 5.
10. Como componentes de copulación K-H, a título de ejemplo, entran en consideración anilinas o fenoles eventualmente sustituidos por alquilo, halógeno, amino, alquil amino, dialquilamino, sulfo, nitro, carboxi o acilamino, particularmente alquilcarbonilamino o aminocarbonilamino.
15. Como componentes de copulación KH, a título de ejemplo, sean citados los siguientes compuestos:
- fenol, 2-, 3- ó 4-cresol, 2-, 3- ó 4-clorofenol, 3-amino fenol, 3-acetilaminofenol, 3-hidroxi-4'-metildifenilamina, anilina, 3-aminotolueno, 1,3-fenilendiamina, 3- β -hidroxietilamino-anilina, 2- ó 4-metil-1,3-fenilendiamina, 3-acetilamino-anilina, 3-aminofenil-urea, 3-aminofenil-glicina, 6-metil-3-aminofenil-glicina, ácido 1,3-diaminobenceno-4-sulfónico, 4-cloro-1,3-fenilendiamina, resorcina, 4-nitro-1,3-fenilendiamina, ácido fenol-2-, -3- ó -4-sulfónico, ácido salicílico, ácido 3-metil-salicílico,
- 20.
25. 3-aminoanisol, 3-dimetilamino-anilina, N,N-dietil-N'-acetil-1,3-fenilendiamina, 3-oxalilamino-anilina, 3-glicolil amino-anilina, 2,4-diamino-acetanilida.
- Además, constituyen el objeto de la presente invención nuevos colorantes poliazóicos que, en forma de
- 30.



los ácidos libres, corresponden a la fórmula



en la cual representan R alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, preferiblemente metilo y etilo, D_1 un resto de la serie de benceno, K_1 el resto de una hidroxidifenilamina.

5.

Los radicales alquilo R pueden tener sustituyentes ulteriores, por ejemplo hidroxilo, alcoxi, particularmente alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono, o halógeno, particularmente cloro.

10.

Los restos D_1 pueden contener, además, de uno o varios grupos ácido sulfónico, sustituyentes ulteriores, por ejemplo: halógeno, particularmente cloro; alquilo, particularmente alquilo con 1 a 4 átomos de carbono; alcoxi, particularmente alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono, hidroxilo, carboxilo, grupos de ésteres de ácido carboxílico, particularmente carboalcoxi, tal como carboalcoxi con 1 a 4 átomos de carbono en la parte alcoxi, acilamino, particularmente fenilcarbonilamino eventualmente sustituido, oxaloilo; nitro, arilamino, particularmente fenilamino eventualmente sustituido; arilazo, particularmente fenilazo eventualmente sustituido.

20.

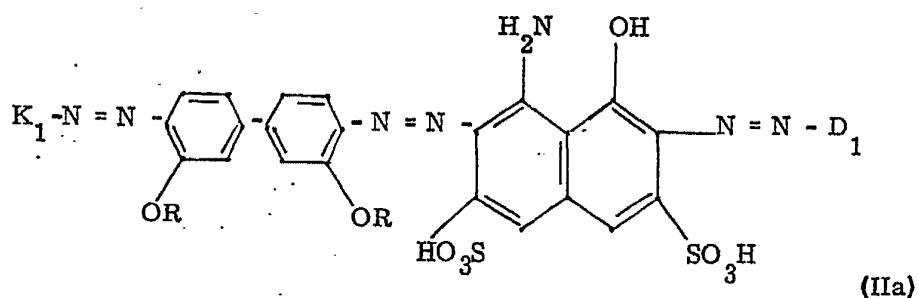
Los restos K_1 pueden tener también sustituyentes ulteriores, por ejemplo, alquilo, particularmente alquilo con 1 a 4 átomos de carbono; nitro; halógeno, parti-



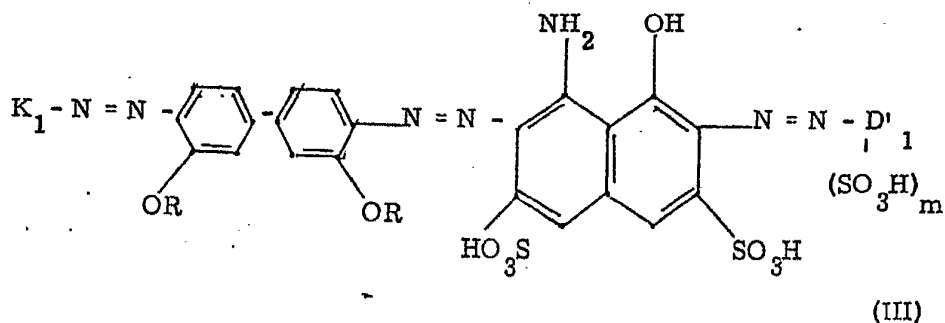
- cularmente cloro; sulfo, hidroxilo, amino; alquilamino y dialquilamino, particularmente con alquilo de 1 a 4 átomos de alquilo; acilamino, particularmente alquilcarbonylamino, especialmente alquilcarbonylamino con 1 a 4 átomos de carbono en la parte alquilo, y aminocarbonylamino.
- 5.

- Constituyen, además, objeto de la invención procedimientos para la producción de colorantes poliazóicos de la fórmula (Ia) y su aplicación para teñir materiales fibrosos, papel y particularmente cueros.
- 10.

Colorantes preferidos de esta serie son tales de la fórmula



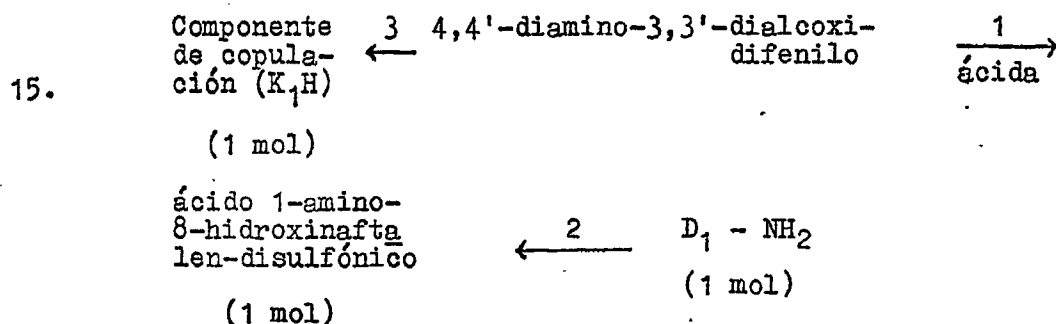
en la cual R, K₁ y D₁ tienen los significados arriba definidos, así como tales de la fórmula





5. en la cual K_1 y R tienen los significados indicados con referencia a la fórmula (Ia), y D_1 representa un radical fenilo eventualmente sustituido por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono, carboxi, nitro, cloro, alquilcarbonilamino con 1 a 4 átomos de carbono en la parte alquilo u oxalilamino, particularmente tales, en los cuales K_1 representa hidroxidifenilamino sustituido por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, nitro, hidroxí, sulfo o cloro.

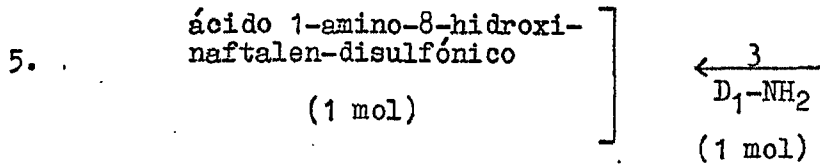
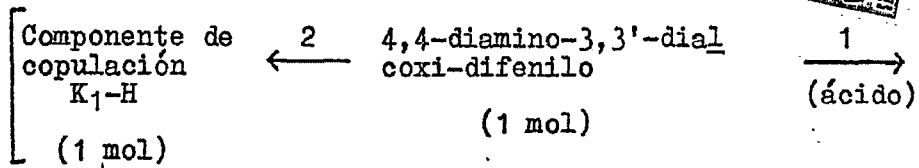
10. Los colorantes de la fórmula (Ia) son producidos en forma usual según el siguiente esquema (vease: Houben-Weyl: Methoden der organischen Chemie, Tomo X/3, página 226):



20. En esto, la copulación en la segunda etapa puede proceder en un medio neutro, alcalino o ácido. La copulación con el componente de copulación K_1-H , en que K representa el resto de una hidroxidifenilamina, procede predominantemente en la posición orto con relación al grupo hidroxí; sin embargo, eventualmente puede ocurrir también una copulación (parcial) en la posición para.

25.

Los colorantes (Ia) pueden producirse también según el siguiente esquema de reacción



10. Los procedimientos de la bis-diazotación del 4,4'-diamino-3,3'-dialcoxi-difenilo, de la copulación con ácido 1-amino-8-hidroxi-naftalen-disulfónico, del componente de copulación (K₁H), así como de la copulación con D₁-NH₂ diazotado, son realizados preferiblemente en un medio acuoso.

15. La copulación de NH₂ ácida del diaminodialcoxidifenilo bis-diazotado con el ácido 1-amino-8-hidroxi-naftalen-disulfónico en un medio ácido, procede eventualmente en presencia de un agente acelerador de copulación, tal como urea, formamida, dimetilformamida o éteres (poli) glicólicos o -alquílicos.

20. En esto, se procede de tal manera que el componente de copulación, por ejemplo ácido H, se disuelve en presencia de un agente acelerador de copulación en un medio acuoso o anhidro y a temperaturas de 0° a 50°C, preferiblemente de 10° a 20°C, se agrega la solución de bis-diazotación.

25. Como ácidos 1-amino-8-hidroxi-naftalen-disulfónicos, a título de ejemplo, pueden mencionarse: ácido 1-amino-8-hidroxi-naftalen-disulfónico-(4,6) ó -(3,5), pero particularmente el ácido 1-amino-8-hidroxi-naftalen-3,6-disulfónico (ácido H).

30.



- Como componentes diazólicos D_1-NH_2 entran en consi-
deración: ácido anilin-sulfónico, así como ácido anilin-
-sulfónico sustituido por ejemplo por halógeno, particu-
larmente cloro; alquilo, particularmente alquilo con 1 a
4 átomos de carbono, tal como metilo, hidroxilo; alcoxi,
5. particularmente alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono, tal
como metoxi o etoxi; carboxi; grupos de ésteres de ácido
carboxílico, particularmente carboalcoxi con 1 a 4 átomos
de carbono en la parte alcoxi; grupos acilamino, represen-
tando acilo particularmente alquilcarbonilo o arilcarboni-
10. lo, tal como formilo, acetilo, oxalilo o benzilo; nitro;
grupos arilamino, particularmente grupos fenilamino even-
tualmente sustituidos, o grupos arilazo, particularmente
grupos fenilazo eventualmente sustituidos.
15. A título de ejemplo sean mencionados los siguien-
tes ácidos anilinsulfónicos: ácido anilin-2- ó -3- ó -4-
monosulfónico, ácido anilin-2,4- ó -2,5- ó -3,5-disulfóni-
co, ácido 4-amino-anisol-2- ó -3-sulfónico, ácido 4-cloro-
o metil-anilin-2- ó -3-sulfónico, ácido 2-carboxi-anilin-
20. 4- ó -5-sulfónico, ácido 3- ó 4-acetilamino-anilin-6-sul-
fónico, ácido 4-oxalilamino-anilin-3-sulfónico, 4-nitro-
-anilin-2- ó -3-sulfónico.
- Como componentes de copulación K_1-H entran en con-
sideración, por ejemplo, hidroxidifenilaminas eventualmen-
te sustituidas por alquilo, halógeno, amino, alquilamino,
25. dialquilamino, sulfo, nitro, carboxi o acilamino, parti-
cularmente alquilcarbonilamino o aminocarbonilamino, re-
presentando alquilo particularmente alquilo con 1 a 4 áto-
mos de carbono eventualmente sustituido. A título de
ejemplo sean mencionadas: 3-hidroxi-difenilamina, 3-hidro-
30.



- xi-difenilamina, 3-hidroxi-2'-metil-difenilamina, 3-hidroxi-4'-metil-difenilamina, 4-hidroxi-2',4'-dinitrodifenilamina, 2-hidroxi-2',4'-dinitrodifenilamina, 2-hidroxi-4-cloro-2',4'-dinitrodifenilamina, ácido 3-hidroxidifenilamin-sulfónico, 3-hidroxi-4'-nitro-2'-sulfo-difenilamina, 3,3'-dihidroxi-difenilamina.

5. Los nuevos colorantes poliazóicos son apropiados particularmente para teñir fibras vegetales, tales como algodón y celulosa regenerada. También pulpa y materiales de papel son susceptibles de ser teñidos bien. Además, los nuevos colorantes se prestan para teñir cueros y pellejos. Los colorantes poseen buenas propiedades colorativas.

10. Las fórmulas indicadas se refieren a los ácidos libres. Los colorantes llegan a ser aplicados preferiblemente en forma de sus sales, preferiblemente de las sales alcalinas particularmente de las sales sódicas o potásicas, que naturalmente constituyen también el objeto de la invención.

Ejemplo 1

20. Se agitan bien 24,4 partes (0,1 mol) de 4,4'-diamino-3,3'-dimetoxi-difenil(dianisidina) en 280 partes de agua y 56 partes en volumen de ácido clorhídrico (D 1,14) y subsiguientemente se somete la mezcla a una bis-diazotación lenta en forma usual a 10-15°C con 46 partes de una solución acuosa al 30 % de nitrito de sodio. Se agita todavía durante unas 3 horas, se clarifica para eventualmente eliminar unas pocas impurezas y, en el caso dado, se elimina ácido nitroso en exceso con ácido amidosulfónico. Se agrega esta solución de bis-diazonio a una solución de 31,9 partes (0,1 mol) de ácido 1-amino-8-hidro
- 25.
- 30.

402367

- 12 -



- xi-naftalen-3,6-disulfónico (ácido H) en 280 partes de agua (pH 7) y 280 partes de urea, la cual con ácido clorhídrico (D 1,14) fué ajustada al valor pH de 3. Se agita durante 4 horas a 15-20°C, entonces por instilación
5. de unas 80 partes en volumen de una solución al 20 % de acetato de sodio se ajusta al valor pH de 2 y se sigue agitando hasta que se haya terminado la copulación ácida de ácido H. Subsiguientemente por instilación de una solución al 20 % de sosa a 0-5°C se ajusta el valor pH y se
10. reúne la preparación con la solución de sal de diazonio de 9,3 partes (0,1 mol) de anilina (componente diazoico) al pH de 8,5 a 9 bajo adición de solución de sosa.

- Subsiguientemente se agregan 10,8 partes de 1,3-fenilendiamina (como componente de copulación) y al valor
15. pH de 9,5 se efectúa a la copulación con solución de sosa. Terminada la copulación en forma usual se precipita el colorante con cloruro de sodio, se lo aísla y se lo seca. Después del desmenuzamiento de la sustancia seca, se obtiene un polvo oscuro que se disuelve en agua con
20. color negro. El algodón es teñido, según los procedimientos usuales de teñir, en matices negros. Las teñiduras muestran buenas propiedades básicas colorativas y se comportan ventajosamente en el alto ennoblecimiento, (apresto inarrugable), así como en el apresto con agentes
25. auxiliares cationactivos para el mejoramiento de la resistencia a la mojadura.

- En la siguiente tabla, se citan colorantes análogos de dianisidina-ácido H y sus matices sobre algodón, que se obtienen análogamente con la aplicación de los diazo-componentes y de los componentes de copulación indicados.
- 30.

402367 - 13 -



T A B L A

DNH ₂	KH	Matiz
anilina	fenol	verde oscuro
"	o-cresol	" "
"	m-cresol	" "
"	p-cresol	" negruzco
"	ácido-1,3-fenilendiamino-4-sulfónico	gris "
"	4-nitrofenilendiamina-(1,3)	negro verdusco
"	3-aminotolueno	verde negruzco
"	3-aminofenol	negro azulado
"	3-aminofenilurea	" "
"	2,4-diaminotolueno	negro
"	3-acetilamino-dietilanilina	negro azulado
"	3-hidroxi-4'-metil-difenilamina	azul negruzco
"	3-hidroxi-2'-metil-difenilamina	negro
"	3-aminofenilglicina	"
"	2-clorofenol	verde oscuro
"	3-β -hidroxi-etil-amino-anilina	negro
"	resorcina	verde oscuro
"	3-aminoanisol	verde negruzco
"	4-cloro-fenilendiamina-(1,3)	negro
"	5-amino-2-toluilenglicina	negro
<u>4-cloroanilina</u>	1,3-fenilendiamina	negro
"	2,4-diaminotolueno	negro
"	3-aminofenilglicina	negro
"	fenol	verde oscuro
"	m-cresol	" "
"	2-amino-4-oxalilamino-tolueno	negro

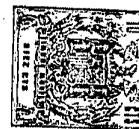


TABLA (Continuación)

DNH ₂	KH	Matiz
4-nitroanilina	1,3-fenilendiamina	negro
"	ácido 1,3-fenilendiamino-4-sulfónico	"
"	4-nitro-fenilendiamina-(1,3)	verde negruzco
"	2,4-diaminotolueno	negro
"	fenol	verde aceitunado
"	ácido salicílico (copulación con piridina)	verde
4-aminotolueno	1,3-fenilendiamina	negro
"	fenol	verde oscuro
"	m-cresol	" "
"	3-aminofenol	negro verdusco
3-aminotolueno	fenol	verde oscuro
ácido 4-amino-benzoico	"	verde
"	m-cresol	"
"	3-aminofenol	negro verdusco
"	1,3-fenilendiamina	negro
"	2,4-diaminotolueno	"
éster metílico de ácido 4-amino benzoico	fenol	verde
éster metílico de ácido 4-amino benzoico	m-cresol	verde
4-amino-anisol	1,3-fenilendiamina	negro
"	fenol	verde oscuro
"	4-nitro-fenilendiamina-(1,3)	" "

402367

- 15 -



TABLA (Continuación)

DNH ₂	KH	Matiz
acetil-p-fenilendiamina	1,3-fenilendiamina	negro
"	fenol	verde negruzco
benzoil-p-fenilendiamina	1,3-fenilendiamina	negro
"	2,4-diaminotolueno	"
"	fenol	verde negruzco
"	m-cresol	" "
p-nitrobenzoil-p-fenilendiamina	1,3-fenilendiamina	negro
"	ácido 1,3-fenilendiamino-4-sulfónico	"
"	3-aminofenilglicina	"
"	oxalil-1,3-fenilendiamina	"
"	fenol	verde negruzco
"	ácido fenol-4-sulfónico	negro
ácido antranílico	fenol	verde azulado
"	m-cresol	" "
"	1,3-fenilendiamina	negro
"	2,4-diamino-tolueno	"
ácido antranílico	4-nitro-1,3-fenilendiamina	verde negruzco
4-amino-etoxi-benceno	fenol	verde oscuro
"	ácido fenol-2-sulfónico	" "
ácido naftiónico	1,3-fenilendiamina	azul negruzco
"	ácido 1,3-fenilendiamino-4-sulfónico	" "



TABLA (Continuación)

DNH ₂	KH	Matiz
ácido naftiónico	4-nitro-fenilendiamina-(1,3)	aceitunado
"	fenol	verde azulado
ácido 2-naftil- -amino-6-sulfó- nico	1,3-fenildiamina	negro azulado
"	fenol	verde azulado
"	m-cresol	" "
"	2,4-diaminotolueno	negro azulado
ácido 4-aminoben- ceno-4'-sulfónico	fenol	verde
"	1,3-fenilendiamina	negro verdusco

Ejemplo 2

24,4 partes (0,1 mol) de dianisidina, como se ha descrito en el Ejemplo 1, son sometidas a la bis-diazotación y a la copulación ácida con 31,9 partes (0,1 mol) de ácido H. Terminada la copulación ácida, se agregan 10,8 partes (0,1 mol) de 1,3-fenilendiamina como solución clorhídrica y se efectúa su copulación por instilación de una solución de sosa hasta el pH de 9,5. El colorante diazoico obtenido es aislado y secado en forma usual. El colorante desmenuzado se presenta como un polvo oscuro que se disuelve en agua con color violeta rojizo y tiñe algodón en matices violados rojizos. Si se hace la copulación del colorante diazoico con una solución de anilina diazotada, se obtiene un matiz negro pardusco.

15. La copulación con p-cloroanilina diazotada o ácido p-sulfanílico, da colorantes pardos oscuros similares.

Si, en lugar de 1,3-fenilendiamina, se aplica la



- cantidad equimolar de fenol, m-cresol, p-cresol, resorci-
na, se obtienen colorantes que se disuelven en agua con
color violeta y que tiñen algodón de color violeta. La
copulación de estos colorantes disazóicos con anilina dia-
zotada, p-cloroanilina, ácido p-sulfanílico, nitroanilina
5. produce matices verdes hasta negros verduscos.

- Si, en lugar de 1,3-fenilendiamina, se aplica la
cantidad equimolar de 4-nitro-fenilendiamina-(1,3), se
obtiene un colorante verde. El 2,4-diaminotolueno como
10. componente de copulación da un colorante violeta que,
efectuada la copulación con anilina diazotada, respecti-
vamente con ácido p-sulfanílico, da matices negros pardus-
cos.

Ejemplo 3

15. 24,4 partes (0,1 mol) de dianisidina, como se ha
descrito en el Ejemplo 1, son sometidas a la bis-diazota-
ción y a una temperatura de 0° a 10°C son reunidas con
31,9 partes de ácido 1-amino-8-hidroxi-naftalen-4,6-disul-
fónico mezcladas bajo agitación con 700 partes en volumen
20. de dimetilformamida. Se agita bajo enfriamiento, a apro-
ximadamente 5°C hasta que termine la copulación semilate-
ral de dianisidina, entonces se ajusta el valor pH a 9
con solución de sosa al 20 % y se procede como se ha des-
crito en el Ejemplo 1, vale decir, se hace la copulación
25. con solución de anilina diazotada y se agrega 1,3-fenilen-
diamina como componente de copulación.

- El colorante obtenido es aislado, secado y redu-
cido a polvo en forma usual. Se obtiene un polvo oscuro
que se disuelve en agua con color negro y tiñe algodón en
30. matices negros.



Si se aplican, como componentes de copulación, fenol, o-cresol, m-cresol, p-cresol, resorcina, 3-amino-fenol, 3-aminoanisol, se obtienen colorantes que tiñen algodón en matices verdes.

5. Si, como componentes finales, se aplican 2,4-diaminotolueno, 3-aminofenilglicina, acetyl-m-fenilendiamina, 3-amino-fenilurea, se obtienen colorantes negros.

10. En lugar de anilina diazotada, se aplican también p-cloroanilina, p-anisidina, p-toluidina diazotadas. Los matices son similares a aquellos de colorantes de anilina.

Ejemplo 4

15. Si, en lugar de dianisidina, se aplica la cantidad equimolar de 4,4'-diamino-3,3'-dietoxi difenilo como componente de sal de bis-diazonio y si se procede como se ha descrito en los ejemplos, se obtienen colorantes que en los matices y en las propiedades difieren apenas de los correspondientes colorantes de dianisidina.

Ejemplo 5

20. 24,4 partes (0,1 mol) de 4,4'-diamino-3,3'-dimetoxi-difenilo (dianisidina) se agitan bien en 280 partes de agua y 56 partes en volumen de ácido clorhídrico (d:1,14) y subsiguientemente se las someten a una bis-diazotación lenta en forma usual a 10-15°C con 46 partes de una solución acuosa al 30 % de nitrito de sodio. Se agita todavía durante aproximadamente 3 horas; en el caso dado, se clarifica para eliminar unas pocas impurezas y se elimina ácido nitroso eventualmente en exceso con ácido amidosulfónico. Esta solución de sal de bis-diazonio se agrega a una solución de 34,1 partes (0,1 mol) de sal monosó
- 25.
- 30.

402367

- 19 -



- dica de ácido 1-amino-8-hidroxi-naftalen-3,6-disulfónico (ácido H) en 280 partes de agua (pH 7) y 280 partes de urea, ajustándose con ácido clorhídrico (d : 1,14) al valor pH a 3. Se agita durante aproximadamente 4 horas a 15-20°C; por instilación de aproximadamente 80 partes en volumen de una solución al 20 % de acetato de sodio, se ajusta el valor pH a 2 y se sigue agitando hasta la terminación de la copulación ácida de ácido H. Subsiguientemente, por instilación de una solución de sosa al 20 % a 0-5°C, se ajusta el valor pH a 9 y se reúne la preparación con la sal de diazonio obtenida de 17,3 partes (0,1 mol) de ácido anilin-4-sulfónico (componente diazoico), al valor pH de 8,5-9 bajo adición de solución de sosa.
5. Subsiguientemente se agrega la solución acuosa alcalina de 19,9 partes de 3-hidroxi-2'-metil-difenilamina (como componente de copulación) y se efectúa la copulación al valor pH de 9,5 con solución de sosa. Terminada la copulación, el colorante obtenido es precipitado en forma usual con ácido clorhídrico y es aislado y secado. Después del desmenuzamiento de la sustancia seca, se obtiene un polvo oscuro que se disuelve en agua con color negro. El mismo tinte cuero, según los usuales procedimientos de teñir, en matices negros. Las teñiduras muestran buenas propiedades básicas colorativas.
10. 15. 20. 25.

Ejemplo 6

- 24,4 partes (0,1 mol) de dianisidina son bis-diazotadas como se ha descrito en el Ejemplo 1 y sometidas a la copulación ácida con 34,1 partes (0,1 mol) de la sal monosódica de ácido H. Terminada la copulación ácida, se
- 30.



5. agregan 19,9 partes (0,1 mol) de 3-hidroxi-2'-metil-difenilamina como solución sódico-alcalina y se efectúa la copulación por instilación de solución de sosa hasta el valor pH de 9,5. El colorante diazoico obtenido es aislado en forma usual y eventualmente secado. El colorante desmenuzado constituye un polvo oscuro que se disuelve en agua con color violeta rojizo y tiñe algodón en matices violetas rojizos.

10. Para la producción del colorante trisazoico, la pasta obtenida del colorante disazoico arriba descrito se disuelve en unas 1200 partes de agua en condición de reacción alcalina y se efectúa la copulación con 0,1 mol de una sal de diazonio obtenida de 17,3 partes (0,1 mol) de ácido anilin-4-sulfónico. Después del secamiento, se obtiene un polvo oscuro que tiñe cuero en matices negros.

15. Si en lugar de ácido anilin-4-sulfónico, como componente diazoico, se emplea ácido anilin-2- ó -3-sulfónico ó ácido anilin-2,4- ó -2,5-disulfónico ó ácido 4-amino anisol-3-sulfónico ó ácido 3- ó 4-acetilaminoanilin-6-sulfónico o ácido 4-nitranilin-2-sulfónico, se obtienen colorantes negros similares.

20. Si, en lugar de 3-hidroxi-2'-metil-difenilamina, como componente de copulación, se emplean 3-hidroxi-difenilamina o 3,3'-dihidroxi-difenilamina ó 3-hidroxi-4'-metil-difenilamina, se obtienen colorantes de matices negros.

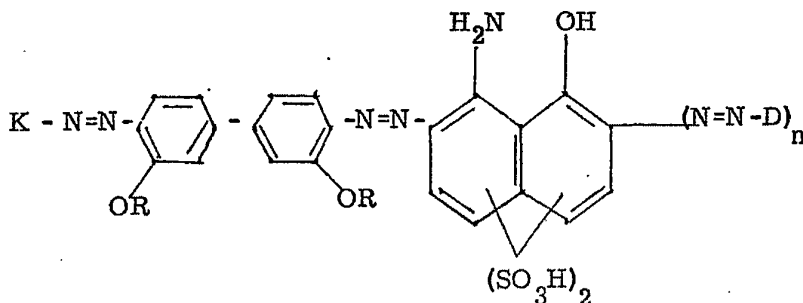
NOTA

30. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente



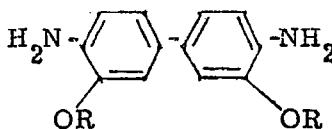
- indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a dos Solicitudes de Patente, presentadas en Alemania, bajo las fechas y números siguientes: 5 de mayo de 1971, nº P 21 22 166.9 y, 25 de febrero de 1972, nº P 22 08 973.2, 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, sobre:
10. PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COLORANTES POLIAZOICOS; caracterizándose por lo siguiente:

- 1ª.- Procedimiento para la obtención de colorantes poliazóicos que, en forma de los ácidos libres, corresponden a la fórmula
- 15.

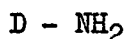


- en la cual representan: R alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, preferiblemente metilo y etilo, D un miembro del grupo consistente en un resto exento de grupos sulfo de la serie de benceno y un resto de la serie de naftaleno, K un miembro del grupo consistente en los radicales o-hidroxifenilo, p-hidroxifenilo, o-aminofenilo y p-aminofenilo, n uno de los números 0 y 1, caracterizado porque
20. 4,4'-diamino-3,3'-dialcoxidifenilo tetrazotado de la fórmula

402367



se somete primeramente a la copulación ácida con ácido 1-amino-8-hidroxi-naftalen-disulfónico, subsiguientemente en caso dado se efectúa la copulación con aminas diazotadas,



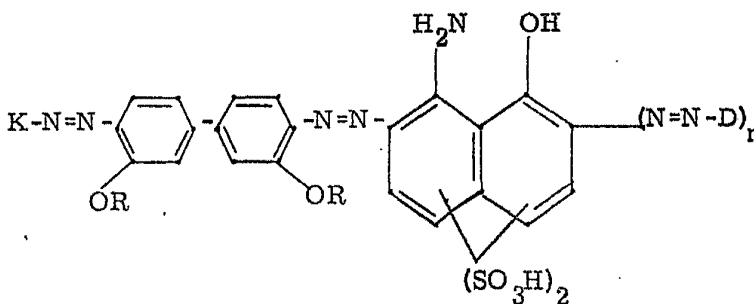
5. y subsiguientemente se hace la copulación sobre componentes de copulación



teniendo R, K y D los significados arriba indicados.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, para la obtención de colorantes poliazóicos que, en forma de los ácidos libres, corresponden a la fórmula

10.



en la cual representan R alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, preferiblemente metilo y etilo, D un miembro del grupo consistente en un resto exento de grupos sulfo de la serie de benceno y un resto de la serie de naftaleno, K un miembro del grupo consistente en los radicales o-hidroxifenilo, p-hidroxifenilo, o-aminofenilo y p-aminofenilo, n uno de los números 0 y 1, caracterizado porque

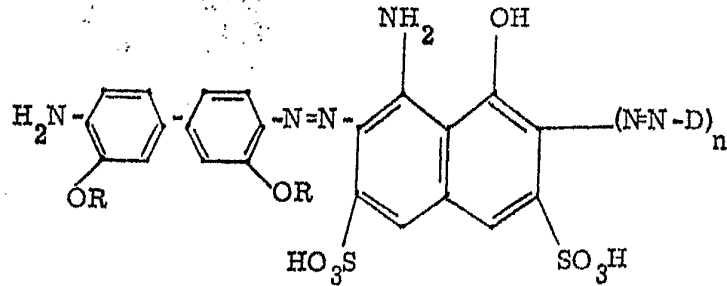
15.

402367

- 23 -



amino-colorantes diazotados de la fórmula



en la cual, R, D y n tienen los significados arriba definidos, se someten a la copulación con componentes de copulación

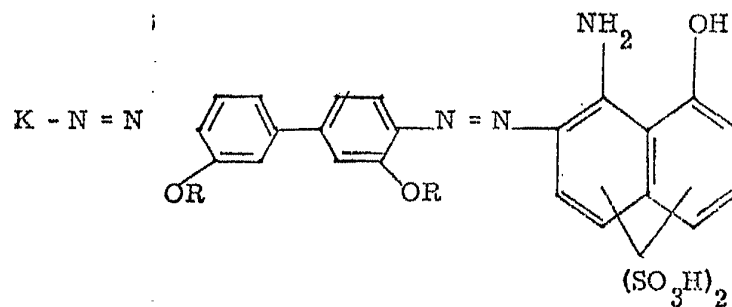
K - H

5. teniendo K el significado arriba indicado.

3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque aminas diazotadas

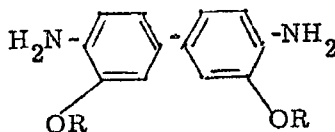
D - NH₂

10. en cuya fórmula D representa un miembro del grupo consistente en un resto exento de grupos sulfo de la serie de benceno y en un resto de la serie de naftaleno se someten a la copulación sobre colorantes diazoicos de la fórmula



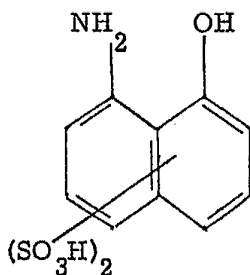
15. en la cual representan: K un miembro del grupo consistente en los radicales o-hidroxifenilo, p-hidroxifenilo, o-aminofenilo y p-aminofenilo, R alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, preferiblemente metilo y etilo.

4ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque 1 mol de una diamina de la fórmula

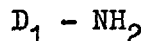


en la cual R representa alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, se somete a la tetrazotación, subsiguientemente se somete el producto de tetrazotación a la copulación ácida sobre 1 mol de un ácido aminohidroxinaftalendisulfónico de la fórmula

5.



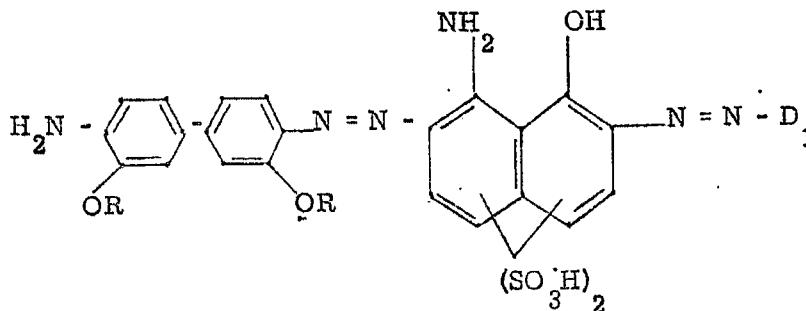
y subsiguientemente se reúne, en sucesión arbitraria, con 1 mol de una amina diazotada de la fórmula



en la cual D₁ es un resto conteniendo grupos ácido sulfónico de la serie de benceno, y con 1 mol de una hidroxidifenilamina, preferiblemente en la posición orto con relación al grupo hidroxilo.

10.

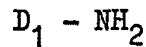
5ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque colorantes amino-diazoicos diazotados de la fórmula



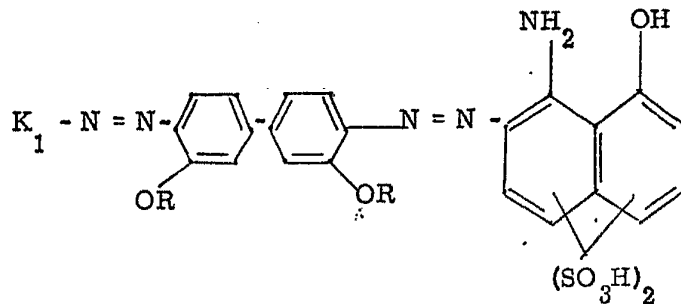


5. en la cual R tiene el significado definido en la reivindicación 1, y D_1 es un resto que contiene grupos acilo sulfónico, de la serie bencénica, se someten a la copulación con una hidroxidifenilamina, preferiblemente en la posición orto con relación al grupo hidroxilo.

6ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque aminas diazotadas de la fórmula



10. en la cual D_1 es un resto conteniendo grupos ácido sulfónico en la serie de benceno, se someten a la copulación con colorantes diazoicos de la fórmula



7ª.- Procedimiento para la obtención de colorantes poliazóicos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

15. Esta Memoria consta de 25 hojas escritas a máquina por una sola cara.

15 JUN. 1972

Madrid

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

J. GOMEZ ACEBO Y MODET
p. p. Firmador: L. Gola Fernández