



PATENTE DE INVENCIÓN

Le A 13 928-Sp.

Int. Cl.²: C09B

405780

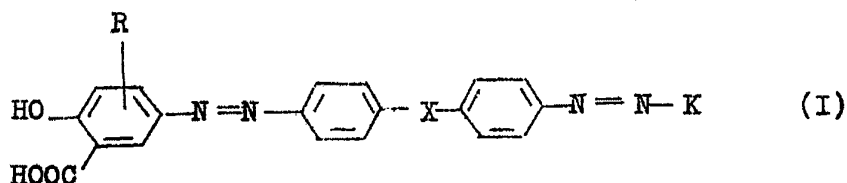
Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE COLORANTES DISAZOICOS.-

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

El objeto de la presente invención es un procedimiento para preparar colorantes disazoicos que, en la forma ácida, corresponden a la fórmula general:





405780

en la que R significa hidrógeno o alquilo, X significa -CONH- ó -NHCO-, K significa en resto de un componente de copulación enlazado en la posición 1 con el grupo azoico, de la serie ácido 2-amino-8-hidroxinaftalen-mono- ó -disulfónico.

5.

El grupo amino puede estar sin sustituir o también estar mono- o disustituido, por ejemplo, por grupos alquilo, en caso dado ulteriormente sustituidos, especialmente aquellos con 1 - 4 átomos de carbono que, por ejemplo, pueden llevar grupos hidroxilo o grupos sulfo, además, por restos arilo,

10.

especialmente restos fenilo, en caso dado sustituidos, por ejemplo, fenilo, C₁-C₄-alcoxilfenilo, carboxifenilo o sulfofenilo y, además, por restos acilo, especialmente restos C₁-C₄-alquilcarbonilo o restos fenilcarbonilo, en caso dado ulteriormente sustituidos, por ejemplo, restos fenilcarbonilo

15.

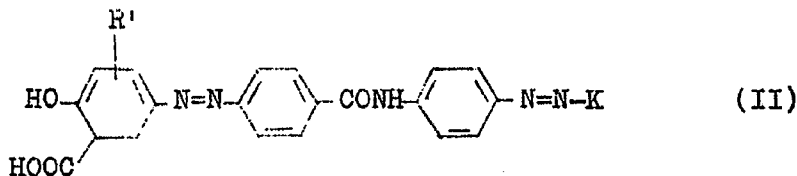
o aminofenilcarbonilo. Colorantes preferentes son aquí aquellos con grupo amino sin sustituir o monosustituido. Componentes de copulación preferentes son aquí los ácidos monosulfónicos con grupos sulfo en la posición 5 ó 6, así como los ácidos disulfónicos con grupos sulfo en la posición 3,6 y

20.

5,7.

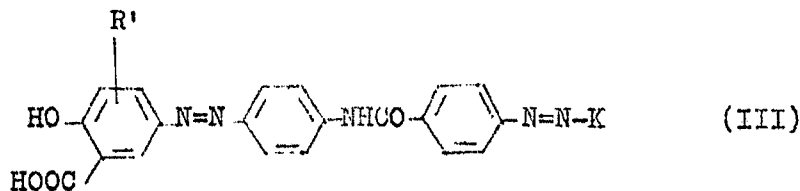
Colorantes preferentes de fórmula general (I) son aquellos de fórmulas

25.



y

30.

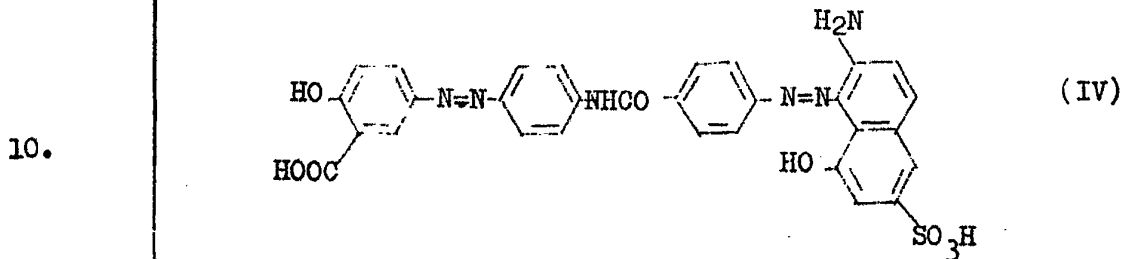




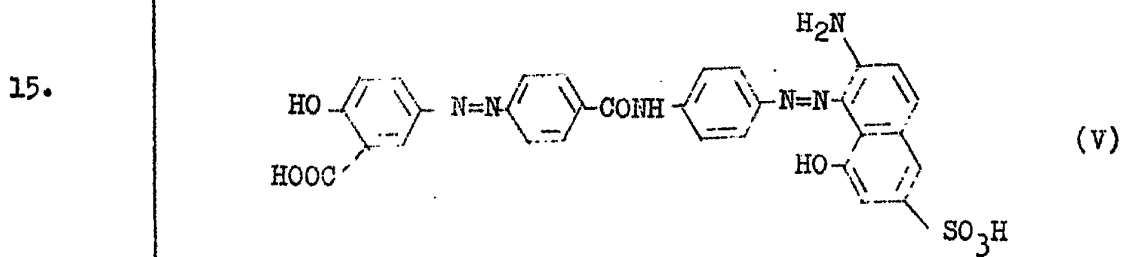
405780

donde R' significa hidrógeno ó C₁-C₄-alquilo y K significa el resto de un componente de copulación enlazado en la posición 1 con el grupo azoico, de la serie ácido 2-amino-8-hidro-xinaftalen-mono- ó -disulfónico.

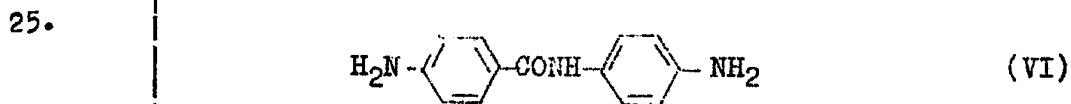
5. También son colorantes preferentes aquellos que, en la forma ácida, corresponden a las fórmulas



y

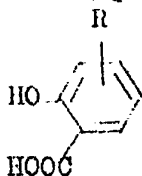


20. Los colorantes de fórmula general (II) se obtienen, en forma en sí conocida, mediante copulación en medio lado de la diamina tetrazotada de fórmula



30. con el ácido salicílico, en caso dado sustituido

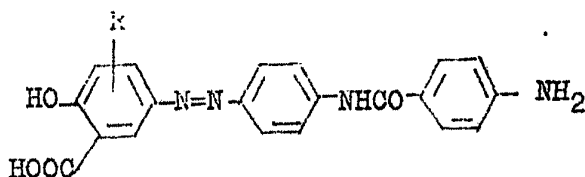
405780



(III)

5. en medio acuoso-alcalino y ulterior copulación del colorante monoazoico así obtenido con un componente de copulación K-H, en medio acuoso-ácido mineral, teniendo R y K los significados indicados en la fórmula (I).

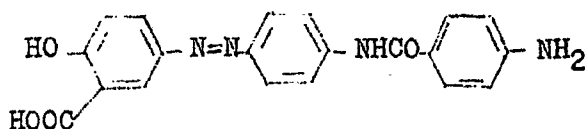
10. Los colorantes de fórmula general (III) se obtienen por diazotación de colorantes aminoazoicos de fórmula general



(VII)

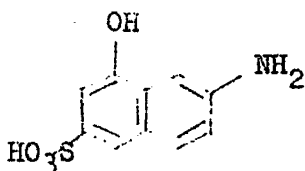
15. y copulación con un componente de copulación K - H, donde R y K tienen los significados indicados en la fórmula (I) en medio acuoso-ácido mineral.

20. Los colorantes de fórmula (IV) se obtienen por copulación del colorante aminoazioco diazotado de fórmula



(VIII)

25. con ácido naftalensulfónico de fórmula



(IX)

30.

405780



en medio acuoso-ácido mineral y los colorantes de fórmula (V) por copulación de (VI) con ácido salicílico y ulterior copulación con (IX) en medio acuoso-ácido mineral.

Componentes de copulación K-H adecuados son, por

5. ejemplo:

ácido 2-amino-8-hidroxinaftalen-6-sulfónico,

ácido 2-amino-8-hidroxinaftalen-5-sulfónico,

ácido 2-amino-8-hidroxinaftalen-4-sulfónico,

ácido 2-metilamino-8-hidroxinaftalen-6-sulfónico,

10. ácido 2-(β -hidroxoetilamino)-8-hidroxinaftalen-6-sulfónico,

ácido 2-(β -sulfoetilamino)-8-hidroxinaftalen-6-sulfónico,

ácido 2-fenilamino-8-hidroxinaftalen-6-sulfónico,

ácido 2-(4-metoxifenilamino)-8-hidroxinaftalen-6-sulfónico,

ácido 2-(3-carboxifenilamino)-8-hidroxinaftalen-6-sulfónico,

15. ácido 2-(4-carboxifenilamino)-8-hidroxinaftalen-6-sulfónico,

ácido 2-(3-sulfofenilamino)-8-hidroxinaftalen-6-sulfónico,

ácido 2-acetamino-8-hidroxinaftalen-6-sulfónico,

ácido 2-benzoilamino-8-hidroxinaftalen-6-sulfónico,

ácido 2-(4-aminobenzoilamino)-8-hidroxinaftalen-6-sulfónico,

20. ácido 2-amino-8-hidroxinaftalen-3,6-disulfónico,

ácido 2-amino-8-hidroxinaftalen-5,7-disulfónico.

Aminas (VII) adecuadas son especialmente aquellas con R = H ó CH₃. Estas aminas se obtienen, por ejemplo, por diazotación de 4-nitranilina, copulación con el ácido salicílico, en caso dado sustituido, en medio acuoso-alcalino, reducción del grupo nitro, acilación con cloruro 4-nitrobenzoílico y ulterior reducción del grupo nitro.

25.

Acidos salicílicos adecuados son, por ejemplo, el ácido salicílico y el ácido 3- y 4-metilsalicílico.

30.

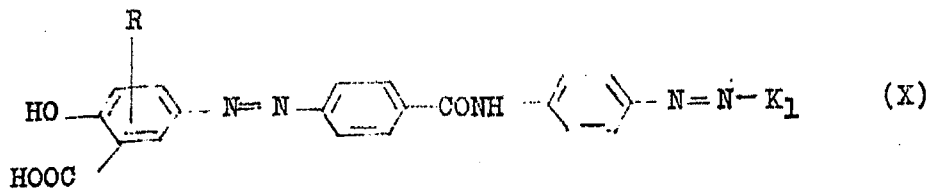
La presente invención se relaciona además con los co-



405780

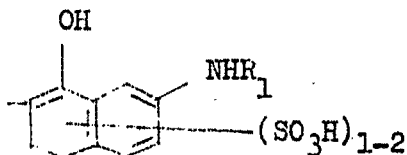
Colorantes de fórmula

5.



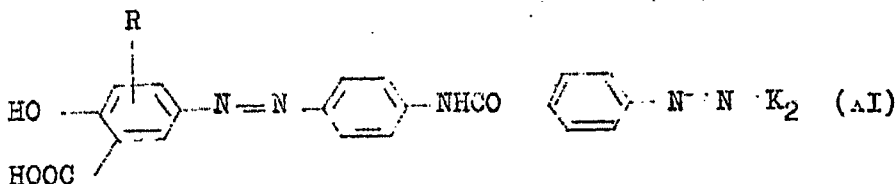
en la que R significa hidrógeno o alquilo, K₁ significa

10.



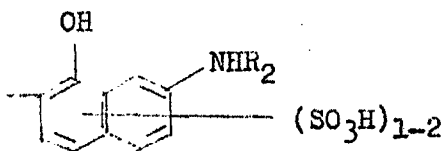
donde R₁ significa alquilo, acilo o fenilo sustituido, así como con los colorantes de fórmula

15.



20.

en la que R significa hidrógeno o alquilo, K₂ significa



25.

R₂ significa hidrógeno, alquilo, arilo, alquilcarbonilo, benzilo.

Restos R₁ y R₂ adecuados son aquí los ya mencionados al principio.

30.

La obtención de los colorantes (XI) se efectúa por

405780



copulación de colorantes aminoazoicos diazotados (VII) con componentes de copulación K_2 -H en medio acuoso-alcalino.

5. Los colorantes (X) se obtienen por copulación de medio lado de (VI) tetrazotado con (XII) en medio acuoso-alcalino y ulterior copulación con un componente de copulación K_1 -H en medio acuoso-alcalino.

10. Los nuevos colorantes son excelentemente adecuados para teñir materiales fibrosos naturales y sintéticos que contienen grupos hidróxilo y nitrógeno, por ejemplo, fibras de celulosa en todos los estados de elaboración, especialmente de algodón y celulosa regenerada así como de lana, semilana, seda, poliamidas, cuero y papel.

15. Se obtienen teñidos rojos hasta marrón con buenas propiedades de solidez, también en un ulterior tratamiento con agentes auxiliares cation-activos.

Las fórmulas indicadas son las fórmulas para los ácidos libres. Para teñir se emplean esencialmente las sales de estos ácidos, especialmente las sales alcalinas, tales como las sales de sodio.

20. Ejemplo 1

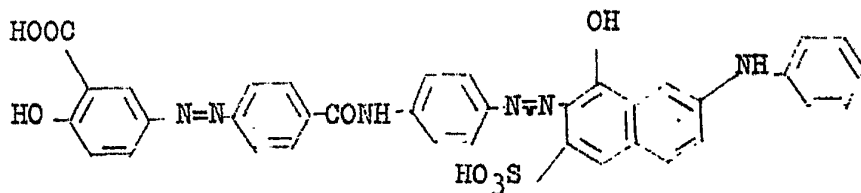
25. Se tetrazotan 22,7 g de 4-aminobenzoil-4'-aminoanilida en una mezcla de 500 cc de agua y 60 cc de ácido clorhídrico acuoso al 30 %, bajo adición de hielo, a 0 - 5°C, con 46 cc de una solución acuosa al 30 % de nitrito de sodio. Después de tamponar con solución de sosa a un pH de 1,8 - 2 se vierten 15,2 g de ácido salicílico, que previamente se disolvieron hasta neutralidad en 350 cc de agua, mediante adición de lejía sódica, y se mezclaron con 35 g de sosa. Después de seguir agitando aún durante 1 hora, a 6 - 8°, ha
30. terminado la copulación del medio lado.



405780

5. Se vierten 33,1 g de ácido 2-fenilamino-8-hidroxi-naftalen-6-sulfónico, que previamente se disolvieron hasta neutralidad en 450 cc de agua, mediante adición de lejía sódica, y se mezclaron con 14 g de sosa, en la solución de copulación de arriba y la temperatura se mantiene, mediante adición de hielo, en 5 - 10°C.

10. Después de agitar durante la noche se ha precipitado totalmente el colorante. Después de aislar mediante succión a través de un filtro de vacío y secado de la pasta a 90-100°C, se obtienen unos 100 g del colorante que, en la forma ácida, corresponde a la fórmula



y tiñe el algodón en tonalidad marrón.

20. Sustituyendo el componente de copulación indicado en el ejemplo 1 por el indicado en la tabla dada a continuación y tiñendo por lo demás empleando el componente tetrazolico indicado en la reivindicación 1, se obtienen colorantes que tiñen el algodón en las tonalidades indicadas.

T A B L A

25.

Ejemplo nº	1er. Componente de copulación	2º componente de copulación	Tonalidad de color sobre algodón.	
2	Acido salicílico	Acido 2-amino-8-hidroxi-naftalen-6-sulfónico	marrón	
3	Acido salicílico	Acido 2-amino-8-hidroxi-naftalen-5-sulfónico	marrón	
30.	4	Acido salicílico	Acido 2-amino-8-hidroxi-naftalen-4-sulfónico	marrón

405780



T A B L A (continuación)

Ejemplo N°	1er. Componente de copulación	2º Componente de copulación	Tonalidad de color sobre algodón.
5.	Acido silicílico	Acido 2-metilamino-8-hidroxinaftalen-6-sulfónico	marrón
	Acido silicílico	Acido 2-(β -hidroxinatilamino)-8-hidroxi-naftalin-6-sulfónico	marrón
	Acido silicílico	Acido 2-(β -sulfoetilamino)-8-hidroxi-naftalin-6-sulfónico	marrón
10.	Acido silicílico	Acido 2-(4'-metoxifenilamino)-8-hidroxinaftalen-6-sulfónico	marrón
	Acido silicílico	Acido 2-(3'-carboxifenilamino)-8-hidroxinaftalen-6-sulfónico	marrón
15.	Acido silicílico	Acido 2-(4'-carboxifenilamino)-8-hidroxinaftalen-6-sulfónico	marrón
	Acido silicílico	Acido 2-(3'-sulfofenilamino)-8-hidroxinaftalen-6-sulfónico	marrón
	Acido silicílico	Acido 2-acetamino-8-hidroxi-naftalin-6-sulfónico	rojo
20.	Acido silicílico	Acido 2- abenzoil amino-8-hidroxinaftalen-6-sulfónico	rojo
	Acido silicílico	Acido 2-(4'-aminobenzoilamino)-8-hidroxinaftalen-6-sulfónico	rojo
	Acido silicílico	Acido 2-amino-8-hidroxinaftalen-3,6-disulfónico	marrón-rojizo

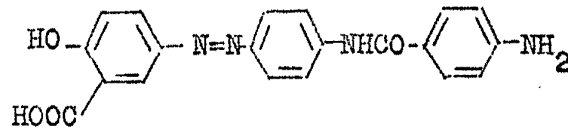
25. Empleando en los ejemplos 1 - 15, en lugar de ácido salicílico, el ácido 3- ó 4-metilsalicílico, se obtienen colorantes con tonalidades de color similares y propiedades de solidez igual de buenas.

Ejemplo 16

30. Se calientan 37,6 g de la amina de fórmula



405780



5.

en una mezcla de 700 cc de agua y 13,8 cc de lejía sódica al 40 %, bajo agitación, a una temperatura de 33°C. Después de agregar 27 cc de una solución acuosa al 30 % de nitrito de sodio, se vierte la suspensión en una mezcla de 110 cc de agua y 62 cc de ácido clorhídrico acuoso al 30 %, con una temperatura de 28°C, bajo agitación.

10.

La mezcla se sigue agitando entonces durante 2 horas a una temperatura inicial resultante de 35 - 39°C.

15.

Antes de la copulación se destruye el exceso de nitrito de sodio mediante adición de ácido amidosulfónico.

20.

Se disuelven hasta neutralidad 25,1 g de ácido 2-amino-8-hidroxinaftalen-6-sulfónico en 340 cc de agua mediante adición de lejía sódica. Después de agregar 200 g de úrea, se ajusta el pH a 4,5 mediante adición de unos 35 cc de ácido acético glacial. La solución así obtenida se introduce y agita en la mezcla de diazotación. Se ajusta a un pH de aproximadamente 2. Mediante goteado de solución de acetato de sodio se ajusta el pH a 2,5 y a continuación se aumenta, en el plazo de 30 minutos, la temperatura a 40°C. Después de agitar

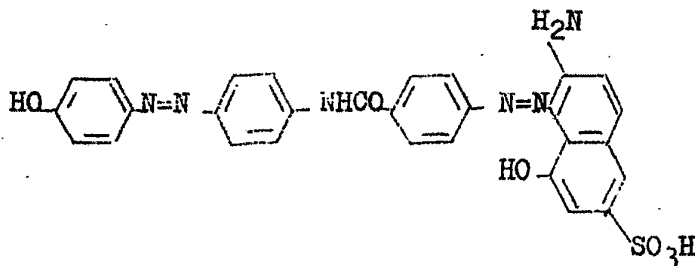
25.

durante la noche se ajusta el pH a 5,5 mediante adición de lejía sódica y el colorante se precipita ampliamente a 70°C mediante adición de 140 g de cloruro de sodio. Después de aislar por succión a través de un filtro de vacío y secar a 90° - 100°C, se obtienen unos 140 g de colorante que en la forma ácida

30.

corresponde a la fórmula

405780



10. y que tiñe el algodón y la poliamida en tonalidades rojas. Procediendo como se ha descrito en el ejemplo 16, pero empleando los componentes de copulación mencionados en la tabla dada a continuación, se obtienen colorantes que tiñen el algodón o la poliamida en las tonalidades de color indicadas.

T A B L A

Ejemplo N ^o	Componente de copulación	Tonalidad de color sobre algodón
15. 17	Acido 2-amino-8-hidroxinaftalen-5-sulfónico	rojo
18	Acido 2-amino-8-hidroxinaftalen-4-sulfónico	rojo
19	Acido 2-metilamino-8-hidroxinaftalen-6-sulfónico	rojo
20. 20	Acido 2-(β-hidroxiatilamino)-8-hidroxinaftalen-6-sulfónico	rojo
21	Acido 2-amino-8-hidroxinaftalen-3,6-disulfónico	rojo
22	Acido 2-amino-8-hidroxinaftalen-5,7-disulfónico	rojo

25. Procediendo con respecto a la diazotación como se ha descrito en el ejemplo 16 y copulando con los segundos componentes de copulación mencionados en los ejemplos 1 - 15, en medio alcalino-acuoso, se obtienen colorantes que son muy parecidos a los colorantes obtenidos conforme a los ejemplos 1 - 15 con respecto a tonalidad de color y propiedades de solidez sobre algodón.

30.



405780

Ejemplo 23

Se tetrazotan 22,7 g de 4-aminobenzotil-4'-aminoanilida en una mezcla de 500 cc de agua y 60 cc de ácido clorhídrico acuoso, al 30 %, bajo adición de ácido, a 0 - 5°C, con 46 cc de una solución acuosa al 30 % de nitrito de sodio.

5.

Después de tamponar con solución de sosa a un pH de 1,8 - 2 se vierten 15,2 g de ácido salicílico que previamente se disolvieron hasta neutralidad en 350 cc de agua mediante adición de lejía sódica y se mezclaron con 35 g de sosa. Después de seguir agitando durante una hora, a 6 - 8°C, ha terminado la copulación del medio lado.

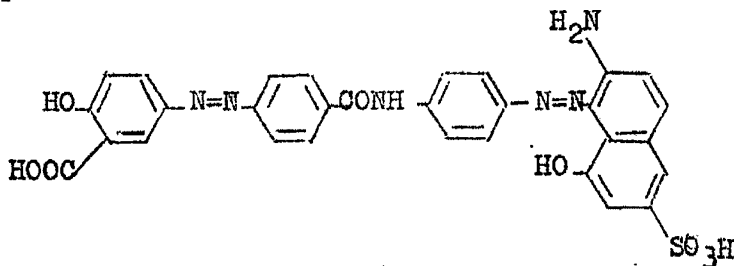
10.

Se disuelven hasta neutralidad 25,1g de ácido 2-amino-8-hidroxi-naftalen-6-sulfónico en 340 cc de agua mediante adición de lejía sódica. Después de agregar 200 g de úrea, se ajusta el pH a 2 mediante adición de ácido clorhídrico acuoso al 30%. Se vierte entonces la mezcla de copulación bajo agitación y se mantiene simultáneamente, mediante goteo de ácido clorhídrico acuoso al 30 %, el pH en la zona entre 2 y 2,5. En el plazo de una hora se aumenta la temperatura a 60°C. Después de agitar durante la noche se ajusta, mediante adición de lejía sódica, el pH a 5,5 y el colorante se precipita ampliamente a 70°C, mediante adición de 120 g de cloruro de sodio. Después de aislar por succión a través de un filtro de vacío y secar a 90 - 100°C, se obtienen unos 140 g de colorante que en la forma ácido corresponde a la fórmula

15.

20.

25.



30.



405780

5. y tinte el algodón y la poliamida en tonalidades rojas. Procediendo como se ha descrito en el ejemplo 23 bajo empleo de los componentes de copulación mencionados en la tabla dada a continuación, se obtienen colorantes que tinen el algodón y la poliamida en tonalidades indicadas.

T A B L A

Ejemplo N°	Componente de copulación	Tonalidad de color sobre algodón
10. 24	Acido 2-amino-8-hidroxinaftalen-5-sulfónico	rojo
25	Acido 2-amino-8-hidroxinaftalen-4-sulfónico	rojo
26	Acido 2-metilamino-8-hidroxinaftalen-6-sulfónico	rojo
27	Acido 2-(β -hidroxiatilamino)-8-hidroxinaftalen-6-sulfónico	rojo
15. 28	Acido 2-amino-8-hidroxinaftalen-3,6-disulfónico	rojo
29	Acido 2-amino-8-hidroxinaftalen-5,7-disulfónico	rojo

N O T A

20. 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 una Solicitud de Patente, presentada en Alemania, con fecha 12 de Agosto de 1971, bajo el número P 21 40 402.4; acogándose 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

25.

30.

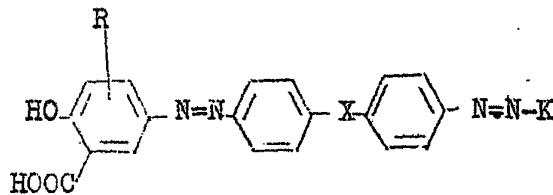


405780

en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COLORANTES DISAZOICOS; caracterizándose por lo siguiente:

1.- Procedimiento para la obtención de colorantes disazoicos, de fórmula general

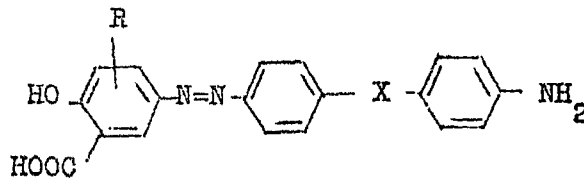
5.



10.

en la que R significa hidrógeno o alquilo, X significa -CONH- ó -NHCO-, K significa un componente de copulación enlazado en la posición 1 con el grupo azoico de la serie ácido 2-amino-8-hidroxi-naftalen-mono- ó -disulfónico, caracterizado por- que colorantes aminosazoicos diazotados de fórmula

15.

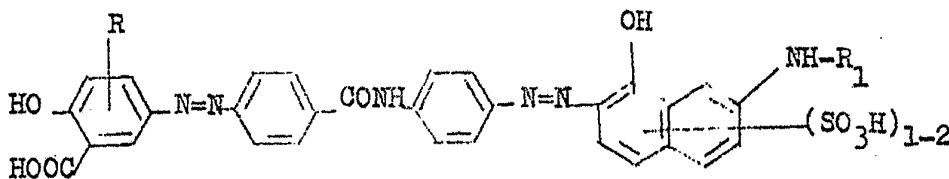


20.

en medio acuoso-ácido mineral, se copulan con componentes de copulación K-H, teniendo K el significado arriba indicado.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque para la obtención de colorantes de fórmula

25.



30.

mgc

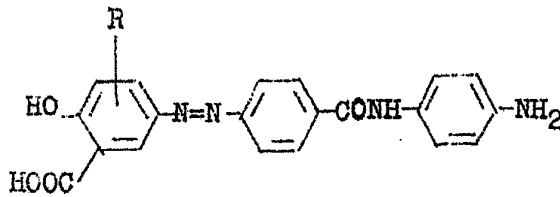
POOR QUALITY

405780



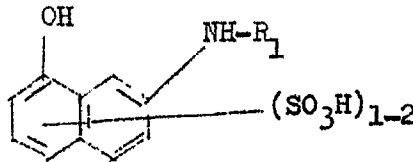
colorantes aminoazoicos diazotados de fórmula

5.



en medio acuoso-alcalino se copulan con componentes de copulación de fórmula

10.

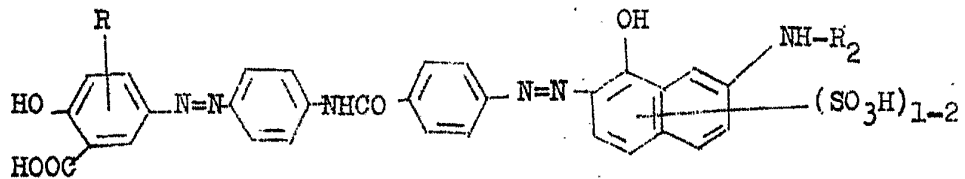


15.

donde R₁ significa alquilo, acilo o fenil sustituido y R significa H ó alquilo.

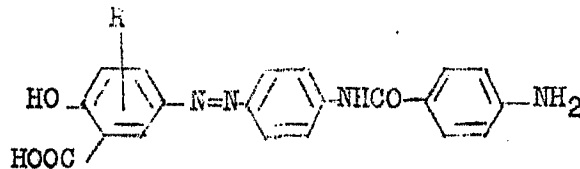
3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque para la obtención de colorantes de fórmula

20.



25.

colorantes aminoazoicos diazotados de fórmula



30.

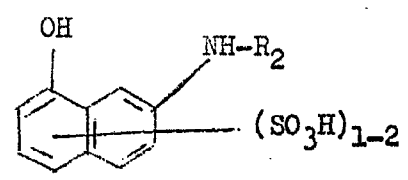
en medio acuoso-alcalino se copulan con componentes de copu-

MCE

16 NOV 1972

405780

lación de fórmula



5.

donde R significa H o alquilo y R₂ significa hidrógeno, alquilo, arilo, alquilcarbonilo o bencilo.

10.

4.- Procedimiento para la obtención de colorantes disazoicos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 16 hojas escritas a máquina por una sola cara.

16 NOV. 1972

Madrid,

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.-

J. GOMEZ ACEBO Y MODER
D. P. Elmadari L. Gasta Forastador

MLC