

409723

29



PATENTE DE INVENCION

Le A 14.106-Sp-

Int. Cl.²: C09B

Memoria Descriptiva

sobre:

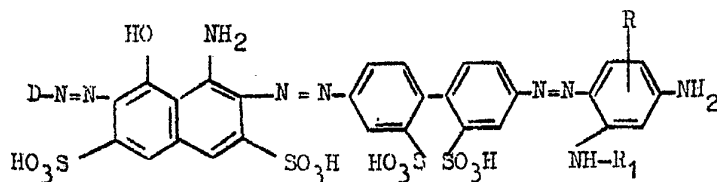
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COLORANTES POLIAZOICOS.

=====

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

=====

El objeto de la presente invención es un procedimiento para preparar nuevos colorantes poliazóicos que en forma de ácido libre corresponden a la fórmula



(I)

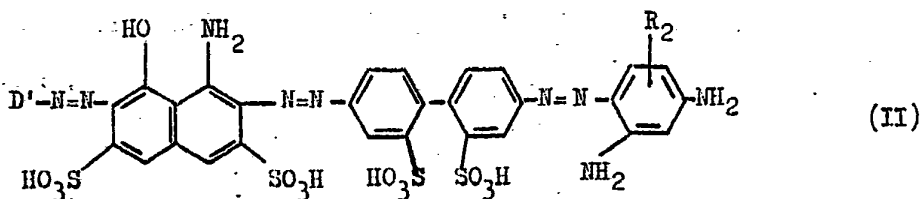
**POOR
QUALITY**



en la que D significa el resto de un componente diazoico aromático-carbocíclico o -heterocíclico, R significa hidrógeno o un sustituyente y R₁ significa hidrógeno o un resto acilo.

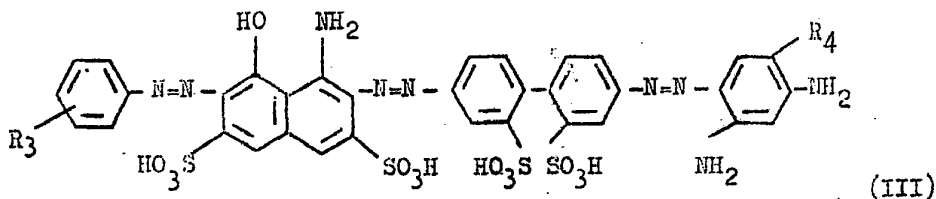
Los colorantes poliazoicos de fórmula (I) son útiles para teñir y estampar materiales fibrosos y preferentemente cuero.

Tienen preferencia los colorantes que, en forma del ácido libre, corresponden a la fórmula



en la que D' significa el resto de un componente diazoico de la serie benzénica o naftalénica y R₂ significa hidrógeno, alquilo, halógeno, nitro, ácido sulfónico, acilamino, alcoxi o ariloxi.

Tienen especial preferencia los colorantes que, en forma del ácido libre, corresponden a la fórmula

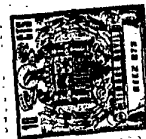


en la que R₃ significa hidrógeno o un sustituyente y R₄ significa hidrógeno, alquilo C₁-C₄, halógeno, nitro, ácido sulfónico, alquilcarbonilamino C₁-C₄ o alcoxi C₁-C₄.

Como sustituyentes R₃ son de mencionar, por ejemplo, alquilo, por ejemplo, alquilo C₁-C₄, halógeno, nitro, ácido sulfónico, acilamino, por ejemplo alquilcarbonilamino C₁-C₄, arilcarbonilamino y arilsulfonilamino, alcoxi, especialmente alcoxi C₁-C₄ y ariloxi, en caso dado sustituido, por ejemplo, fenoxi, o fenoxi sustituido por al

25.

30.



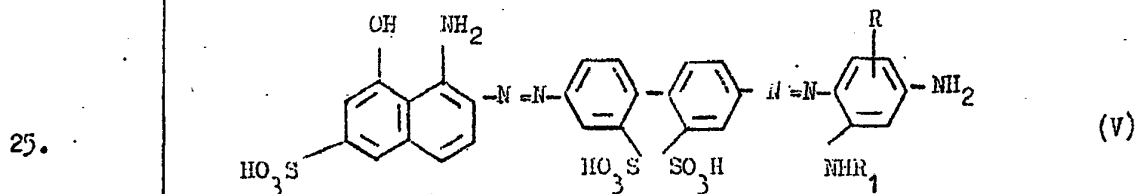
quilo, amino, ácido sulfónico o halógeno.

5. Bajo un resto acilo R_1 se entiende por ejemplo, los restos siguientes: formilo, alquilcarbonilo saturado o insaturado, especialmente alquilcarbonilo C_1-C_4 , en caso dado sustituido, tal como acetilo, propionilo, cloroacetilo, hidroxiacetilo, butirilo, acrililo; arilcarbonilo, tal como benzoilo, toluilo, clorobenzoilo, ftaloilo, iso- o tereftaloilo; aminocarbonilo ($-CO-NH_2$); arilaminocarbonilo, tal como fenilaminocarbonilo, m- o p-clorofenilaminocarbonilo; alcóxicarbonilo, especialmente C_1-C_4 -alcóxicarbonilo, tal como metoxi- o etoxicarbonilo; oxalilo ($-CO-COOH$); carboxialquilcarbonilo, preferentemente carboxialquilcarbonilo saturado o insaturado con 1 - 4 átomos de carbono en la cadena alifática, tal como malonilo, succinilo, fumarilo, maleinilo; alquilsulfonilo, por ejemplo alquilsulfonilo C_1-C_4 , tal como metil-, etilsulfonilo, o arilsulfonilo, tal como benceno- o toluenosulfonilo; 2,4-diamino-1,3,5-triazinilo, 2,4-dimetilamino o di-(dimetil- o etilamino)-1,3,5-triazinilo.

10. El procedimiento de la invención para preparar los colorantes de fórmula (I) se caracteriza por copular aminas diazotadas de fórmula



con colorantes diazoicos de fórmula



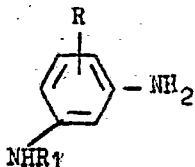
en donde D, R y R_1 tienen el significado antes indicado.

30. Para la obtención de los colorantes disazoicos (V) se te-
trazota el ácido 4,4'-diaminodifenil-2,2'-disulfónico (1 mol) en la
forma usual y a continuación se reúne con una solución o pasta de,



preferentemente, 1 mol de ácido 1-amino-8-hidroxinaftalen-3,6-disulfónico, en zona ácida, preferentemente a un pH de 1 a 2. Al colorante monoazóico formado se le agrega aproximadamente 1 mol de un componente de copulación (VI) de fórmula

5.



(VI)

10.

en la que R y R₁ tienen el significado arriba indicado, en masa o (en parte) en forma disuelta y se copula en la forma usual en un medio ácido.

15.

Componentes de copulación de fenilendiamina (VI) son, por ejemplo, 1,3-fenilendiamina, 4-cloro-1,3-fenilendiamina, 4-nitro- ó 4-sulfo-1,3-fenilendiamina, tolulendiamina-(2,4), 4-acetilamino-1,3-fenilendiamina, tolulendiamina-(2,6), N-formil- o acetil-1,3-fenilendiamina, 3-aminofenil-úrea, ácido 3-amino-fenil-oxámico, N-(2-hidroxi-acetil)-1,3-fenilendiamina, 2-amino-4-acetilamino-tolueno, ácido (3-amino-4-metil-fenil)-oxámico, 2,4-diaminoanisol, 2-amino-4-acetilamino-anisol, 2,4-diaminodifeniléster, ácido 2,4-diaminodifenil-éster-4-sulfónico.

20.

Como componentes diazocicos (IV) entran preferentemente en consideración las anilinas y naftilaminas.

25.

Componentes diazocicos adecuados (IV) son, por ejemplo, anilina, o-, m- ó p-cloro-anilina, 2,4-, 2,5- ó 3,4-dicloroanilina, m- o p-toluidina, o-, m- o p-nitroanilina, ácido o-, m- o p-anilinsulfónico, o-, m- o p-metoxi- o -etoxianilina, acetil- o benzoil- p-fenilendiamina, ácido 4- ó 5-acetilamino-anilin-2-sulfónico, ácido 4-metil- o metoxi- o etoxi-anilin-2- ó -3-sulfónico, 1-naftilamina, ácido 1-amino-naftalen-4- ó -5-sulfónico, ácido 2-aminonaftalen-1-, -5-, -6-, -7- ó -8-mono- ó 1,5-, -4,8-, -5,7-di-sulfónico, ácido picrámico, 4-nitro-

30.

4095123



4'-amino-difenilamina, ácido 4-nitro-4'-amino-difenilamin-2-sulfónico, 2-(4-aminofenil)-6-metilbenzotiazol, ácido 2-(4-aminofenil)-6-metilbenzotiazol-7-sulfónico.

5. Los nuevos colorantes son valiosos productos para teñir y estampar materiales de fibras, especialmente aquellos de poliamidas naturales y sintéticas. Los colorantes son especialmente adecuados para teñir cueros de los más distintos curtidos minerales, ante todo para teñir velours en tonalidades oscuras y llenas. Los productos descritos se destacan por su buena solidez a los ácidos y alcalis y tienen un excelente rendimiento, de manera que con porcentajes más reducidos a los hasta ahora usuales para el teñido de velours, se logra un teñido total con el pelo intensa y plenamente teñido.
- 10.

Ejemplo 1

15. Bajo condiciones neutras, se disuelven 34,4 partes (0,1 moles) de ácido 4,4'-diaminodifenol-2,2'-disulfónico en 350 partes de agua y se agregan 46 partes en volumen de una solución al 30% de nitrato sódico. La solución se vierte en un recipiente de 48 partes en volumen de ácido clorhídrico (al 28%) y unas 550 partes de agua de hielo, a unos 20°C, con lo que se bis-diazota totalmente. El ácido nitroso, eventualmente en exceso, se destruye con ácido amidosulfónico. En esta solución de sal bisdiazotica se introducen entonces 80 partes de una pasta ácida al 40% de un hidrácido (0,1 moles) y se agita a un pH de 1,1 a 1,5 hasta que haya terminado la copulación ácida del hidrácido. Se agregan entonces 10,8 partes de 1,3-fenilendiamina, disueltos en 80 partes de agua, y se agita durante algunas horas a temperatura ambiente hasta que haya terminado la copulación. El colorante formado se precipita en forma de sal con cloruro sódico y se aísla. La pasta se disuelve en 300 partes de agua alcaliniza con sosa, se agregan 160 partes de solución al 20% de carbonato de sodio y a continuación se reune con la solución de sal diazoica preparada en la forma usual a
- 20.
- 25.
- 30.



partir de 8,4 partes de anilina. Se agita hasta terminar la copulación y se aísla el ácido mediante adición de cloruro sódico.

5. También se puede proceder neutralizando el colorante diazoico después de la copulación, sin aislamiento intermedio, inmediatamente con lojia sódica, agregando 160 partes de solución al 20% de carbonato sódico y reuniendo con la solución de sal diazoica preparada en la forma usual a partir de 9,3 partes de anilina. Terminada la copulación se aísla, en condiciones acidas, bajo calor, el colorante obtenido con cloruro sódico. Después de secar y demenuzar (molturar)
10. el colorante, se obtiene un polvo oscuro que se disuelve en agua con color negro verdoso. El cuero velour se tiñe en tonalidades negras. Para ello se engrasan 100 kg de peso en seco de pieles de velour curtidas al cromo, preparadas de pieles argentinas por curtimiento al cromo, se secan intermediariamente en una instalación empastadora y se esmerila con papel de lija 220 por ambos lados en la máquina esmeriladora, y se brochan como sigue:
15. 1000 l de agua de 50°C
2 kg de amoníaco técnico
0,5 Kg de un agente de humectación no ionógeno, usual en el mercado.
20. El material a teñir se agita durante 2 horas en esta flota, se deja durante la noche en la tina y a la mañana siguiente se agita durante 30 minutos. La flota se retira, el material a teñir se enjuaga durante 10 minutos a 50°C y se trata con una nueva flota.
25. Nueva flota: 800 l de agua de 50°C
1 kg de amoníaco técnico
3 kg de sulfonato de aceite de hígado de bacalao usual en el mercado
30. La tina se gira durante 25 minutos con el material a teñir. Después se agregan 60 kg del colorante en un cucurucho de

409123



papel, la tina se gira durante 1 hora, se acidifica con 3 kg de ácido fórmico y nuevamente se gira durante 10 minutos.

Se retira la flota, el material a teñir se engrasa ulteriormente en nueva flota en la forma usual para velour, se deposita durante la noche sobre el caballete, se seca colgado, se esmerila con papel de lija 240 a 320, se desempolva y se muele.

5.

En forma correspondiente según el ejemplo 1 se pueden obtener otros colorantes que tiñen el cuero en las tonalidades de color indicadas si, en lugar de 1,3-fenilendiamina, se emplean los componentes de copulación y en lugar de anilina los componentes diazoicos mencionados en la tabla dada a continuación

10.

	Componente de copulación	Componente diazoico	Tonalidad de color
15.	1,3-fenilendiamina	4-cloroanilina	negro
	" "	4-Nitroanilina	negro tirando a verde
	" "	Acido sulfanílico	negro tirando a verde
	" "	4-acetilamino-anilina	negro verdoso
	" "	4-methoxyanilin	negro verdoso
20.	" "	1-Naphtylamina	negro verdoso
	" "	acido 2-Aminonaphth ₁ linsulfónico (8)	negro verdoso
	4-Cloro-1,3-Fenilendiamina	Anilina	negro
25.	"	4-Cloroanilina	negro tirando a verde
	"	4-Nitroanilina	negro verdoso
	"	4-acetilamino-anilina	negro verdoso
	"	4-Methoxy-anilina	negro verdoso
	"	1-Naphtylamina	verde oscuro
30.	4-Nitro-1,3-fenilendiamina	ácido 4-Methoxyanilin-sulfónico	verde oscuro



	Componente de copulación	Componente diazoico	Tonalidad de color
	4-Nitro-1,3-fenilendiamina	ácido 2-Aminonaphthalin-sulfónico (6)	verde oscuro
5.	"	ácido 2-Aminonaphthalin-sulfónico (8)	verde oscuro
	4-Metil-1,3-fenilendiamina	Anilina	negro
	"	4-Cloroanilina	negro
	"	2,5-dicloroanilina	negro
10.	"	4-Methoxy-anilina	negro
	"	4-Nitroanilina	negro verdoso
	4-acetilamino-1,3-fenilendiamina	Anilina	negro
	"	4-Metilanilina	negro
15.	"	4-Methoxyanilina	negro
	"	4-Cloroanilina	negro
	"	2,5-dicloroanilina	negro
	"	4-Sulfoanilina	negro
	"	1-Naphtylemina	negro
20.	"	2-Sulfo-5-acetilaminoanilina	negro
	4-Sulfo-1,3-fenilendiamina	Anilina	verde oscuro
	"	4-Cloroanilina	verde oscuro
	"	4-Nitroanilina	verde oscuro
	"	4-Metilanilina	verde oscuro
25.	2-Metil-1,3-fenilendiamina	Anilina	negro verdoso
	"	4-Nitroanilina	negro tirando a verde
	"	4-Sulfoanilina	negro tirando a verde
	"	4-Cloroanilina	negro tirando a verde
30.	N-Acetil-1,3-fenilendiamina	Anilina	negro verdoso

409123



	Componente de copulación	Componente diazoico	Tonalidad de color
	N-Acetil-1,3-fenilendiamina	4-Nitroanilina	negro verdoso
5.	"	4-Sulfoanilina	negro verdoso
	"	3-Metil-anilina	negro verdoso
	"	2-Sulfo-5-acetilaminoanilina	negro verdoso
	N-Aminocarbonil-1,3-fenilendiamina	Anilina	negro verdoso
10.	"	4-Cloroanilina	negro verdoso
	"	4-Nitroanilina	verde oscuro
	"	3-Nitroanilina	verde oscuro
	"	2-Nitroanilina	verde oscuro
	"	4-Sulfoanilina	negro verdoso
15.	"	3-Sulfoanilina	negro verdoso
	N-(2-Hidroxiacetil)-1,3-fenilendiamina	Anilina	negro verdoso
	"	4-Cloroanilina	negro verdoso
	"	4-Nitroanilina	negro verdoso
20.	"	4-Sulfoanilina	negro verdoso
	N-Formil-1,3-fenilendiamina	Anilina	negro verdoso
	"	4-Cloroanilina	negro verdoso
	"	4-Nitroanilina	negro verdoso
25.	4-Methoxy-1,3-fenilendiamina	Anilina	negro
	"	4-Methoxyanilina	negro
	"	4-Nitroanilina	negro
	"	4-Sulfoanilina	negro
	4-Nitro-1,3-fenilendiamina	Anilina	verde oscuro
30.	"	4-Cloroanilina	verde oscuro



Componente de copulación	Componente diazoico	Tonalidad de color
4-Nitro-1,3-fenilendiamina	4-Nitroanilina	verde oscuro
"	4-Sulfo-anilina	verde oscuro
"	4-acetilaminocanilina	verde oscuro
"	4-Methoxy-anilina	verde oscuro

5.

- N O T A -

10.

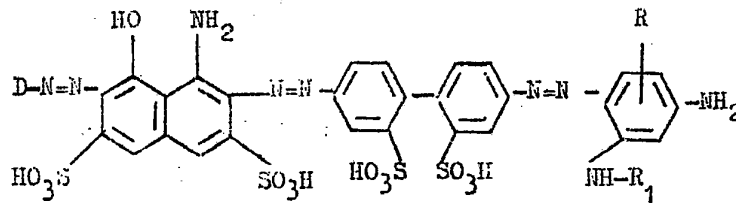
Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en Alemania bajo el nº P 21 59 380-6 de fecha 30 de noviembre de 1.971, 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 en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COLORANTES POLIAZOICOS, caracterizandose por lo siguiente:

15.

20.

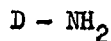
1.- Procedimiento para la obtención de colorantes poliazocicos, que en forma del ácido libre corresponden a la fórmula

25.



en la que D significa el resto de un componente aromático-carbocíclico o -heterocíclico, R significa hidrógeno ó un sustituyente y R₁ significa hidrógeno o un resto acilo; caracterizado porque aminas diazotadas, de fórmula

30.

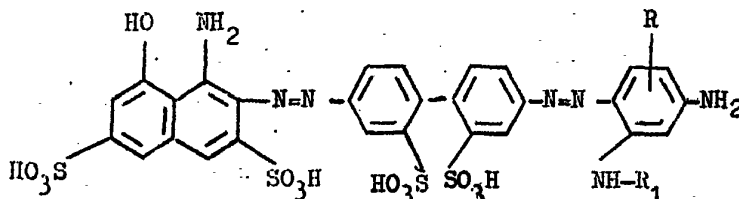


Reg



en la que D significa el resto de un componente diazoico aromático-carbocíclico o -heterocíclico, se copulan con colorantes disazoicos que, en forma del ácido libre, corresponden a la fórmula

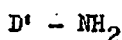
5.



en la que R significa hidrógeno o un sustituyente y R₁ significa hidrógeno o un resto acilo.

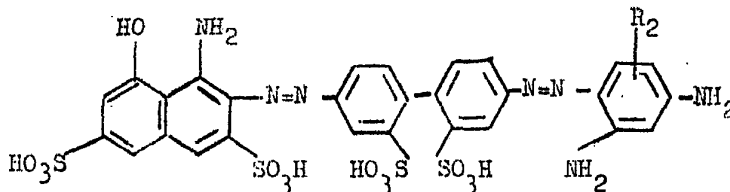
10.

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



en la que D' significa el resto de un componente diazoico de la serie bencénica o naftalenica, se copula con colorantes disazoicos que, en forma del ácido libre, corresponden a la fórmula

15.

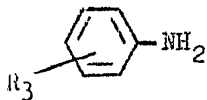


20.

en la que R₂ significa hidrógeno, alquilo, halógeno, nitro, ácido sulfónico, acilamino, alcoxi o ariloxi

3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque aminas diazotadas de fórmula

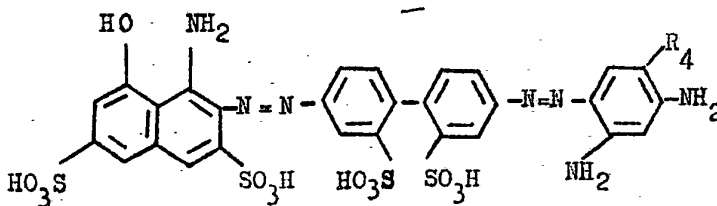
25.



en la que R₃ significa hidrógeno o un sustituyente, se copulan con colorantes disazoicos que, en forma del ácido libre, corresponden a la fórmula

Handwritten signature or mark.

409123



en la que R_4 significa hidrógeno, alquilo C_1-C_4 , halógeno, nitro, ácido sulfónico, alquilcarbonilamino C_1-C_4 o alcoxi. C_1-C_4

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

Esta Memoria consta de 12 hojas escritas a máquina por una sola cara

Madrid

29 NOV. 1972

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

J. GÓMEZ ACEBO Y MODET
p. p. Firmados L. Gómea Fernández

Rey