

413223



PATENTE DE INVENCION

Ref: Le A 14 300-Sp.

413223

F.09-4-75

Int. Cl.: C09B

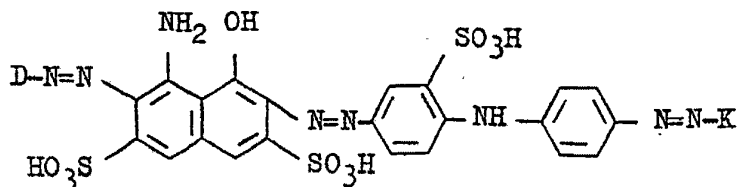
## *Memoria Descriptiva*

*sobre:*

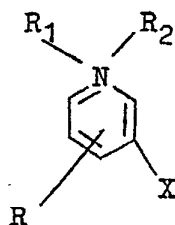
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COLORANTES  
TRISAZOICOS.-

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

El objeto de la presente invención es un procedimiento para preparar colorantes trisazoicos que, en forma del ácido libre, tienen la fórmula general



donde D significa el resto de un componente diazoico, K significa el resto de un componente de copulación de fórmula



donde R significa hidrógeno o alquilo,  $R_1$  significa hidrógeno o alquilo,  $R_2$  significa hidrógeno, alquilo o arilo y X significa amino o hidroxilo.

5.

Restos alquilo R adecuados, son, preferentemente, los grupos alquilo inferior insustituídos, con 1 a 4 átomos de carbono, tales como, metilo, etilo, n- e i-propilo, así como t-butilo.

10.

Restos alquilo  $R_1$  y  $R_2$  adecuados son: los restos alquilo  $C_1-C_4$  en caso dado sustituidos por hidroxilo, carboxilo o ciano, tales como por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, n-butilo,  $\beta$ -hidroxietilo,  $\beta$ -cianoetilo, así como  $-CH_2COOH$  y  $-CH_2CH_2COOH$ .

15.

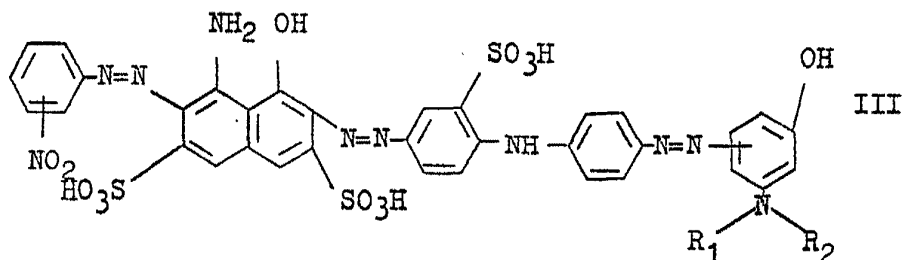
Restos arilo adecuados son los restos fenilo, en caso dado sustituidos por cloro, bromo, alquilo  $C_1-C_4$  ó alcoxi  $C_1-C_4$ , tales como, por ejemplo, fenilo, o- y p-tolilo, o- y p-cloro-fenilo y o- y p-metoxifenilo (anisilo).

Restos adecuados de componentes diazoicos D son prefe-



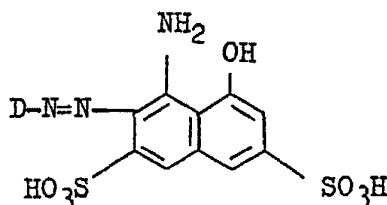
rentemente aquellos de la serie bencénica tales como o- y p-nitrofenilo, o- y p-clorofenilo, p-bromofenilo, 2,5-diclorofenilo, 2,4-dinitrofenilo, 2-ciano-4-nitrofenilo, 2,5-dicloro-4-sulfofenilo y otros.

5. Tienen preferencia los colorantes trisazoicos que en forma del ácido libre corresponden a la fórmula general



en la que, independientemente entre si,  $R_1$  significa hidrógeno, ó alquilo  $C_1$  a  $C_4$  y  $R_2$  significa hidrógeno, alquilo  $C_1$  a  $C_4$ , fenilo o tolilo.

10. Los nuevos colorantes trisazoicos (1) se obtienen si un equivalente de un colorante monoazoico de fórmula



en la que D tiene el significado arriba indicado, se copula en un lado, en medio alcalino, con un equivalente de ácido 4,4-diaminodifenilamino-2-sulfónico tetrazotado y, a continuación, el producto intermedio no aislado, que así se forma, se reúne con un componente de copulación de fórmula

15.



en la que K tiene el significado arriba indicado.

Componentes diazoicos D adecuados son: o- y p-nitroanilina, 2-cloroanilina, ácido 2,5-dicloroanilina-4-sulfónico,

413223

- 4 -



5. ácido 4-nitroanilin-2-sulfónico. Componentes de copulación K-H adecuados son: 2-metil-5-amino-anilina, 3-( $\beta$ -hidroxietil amino)-anilina, 3-(carboxi-metilamino)-anilina, 3-(dietilamino)-fenol, 3-(o-tolilamino)-fenol, 3-(dimetilamino)-fenol, 3-hidroxi-difenilamina, 3-amino-fenol.

Los colorantes trisazoicos obtenidos dan sobre cuero y sobre poliamida unos teñidos negros de muy buena solidez a la luz, de buen cuerpo y cobertura.

Ejemplo 1

10. Se diazotan 27,6 g de o-nitroanilina, en solución ácido clorhídrica, con 13,8 g de nitrito de sodio y, en solución ácida, se copula con 61,2 g de ácido 1-amino-8-naftol-3,6-disulfónico. La solución se ajusta, con aproximadamente 30 g de lejía sódica de 40° Bé, a un pH de 7 y después se mezcla con 40 g de sosa (solución A).

15. Simultáneamente, se tetraazotan 53,0 g de ácido 4,4'-diaminodifenilamino-2-sulfónico en solución ácido clorhídrica, con 24 g de nitrito sódico y, con 100-120 g de solución de sosa al 20 %, se ajusta a un pH de 7 (solución B). Después se vierte la solución A en la solución B. Cuando se haya vertido aproximadamente 3/4 de la solución A, se agregan 12 g de sosa a la mezcla de reacción. A continuación se vierte el resto de la solución A. Después de unos 30 a 60 minutos ha terminado la copulación de un lado. Se gotea entonces una solución acuosa de 41,8 g de 3-(o-tolilamino)-fenol en 150 cc de agua y 20 g de lejía sódica de 40° Bé y simultáneamente 150 g de solución de sosa al 20 %. El colorante trisazoico obtenido se separa por precipitación como sal. Tiñe el cuero entre tonalidades negras tirando a verde.

20. Empleando p-nitroanilina en lugar de o-nitroanilina, se

25.

30.



obtiene un colorante negro de igual tonalidad.

Como componente de copulación final se puede emplear también la 3-hidroxidifenilamina en lugar del o-tolil-m-amino fenol, obteniéndose asimismo valiosos colorantes para el cuero negros tirando a verde.

5.

Ejemplo 2

Si se procede como en el ejemplo 1, empleando como componente diazoico o- ó p-nitroanilina, como componente de copulación final sin embargo la cantidad equivalente de 3-amino fenol (22,9 g) o bien 3-(dietilamino)-fenol (34,9 g), se obtienen colorantes que tiñen el cuero en tonalidades negras tirando a verde o bien a rojo, con buenas propiedades de aplicación.

10.

Ejemplo 3

Se diazotan 25,5 g de o-cloroanilina, en solución acuosa, con 60 g de ácido clorhídrico y 13,8 g de nitrito de sodio y, en solución acuosa, se copula con 61,2 g de ácido 1-amino-8-naftol-3,6-disulfónico. Con 25 g de lejía sódica de 40° Bé se ajusta a un pH de 7 y se mezcla con 40 g de sosa (solución A).

15.

20.

Se tetrazotan 53,0 g de ácido 4,4'-diaminofenilamino-2-sulfónico, en solución ácido clorhídrica, con 26 g de nitrito de sodio y, con 100-120 g de solución de sosa al 20 %, se ajusta a un pH de 7 (solución B). Se vierte entonces la solución A, recién preparada, en la solución B. Cuando se haya introducido 3/4 de la solución, se agregan 12 g de sosa a la mezcla de reacción. A continuación se vierte el resto de la solución. Terminada la copulación de un lado, lo que es el caso después de 30 - 60 minutos, se vierte la solución C (véase más abajo) descrita a continuación a 5 - 10°C simultaneamen

25.

30.

413223

- 6 -



te con 150 cc de solución de sosa.

Obtención de la solución C:

5. La solución, neutralizada con lejía sódica, de 18 g de ácido monocloroacético en 100 cc de H<sub>2</sub>O, se vierte a la solución de 21,6 g de m-fenilendiamina en 300 cc de H<sub>2</sub>O. A continuación se agita durante 2 horas a 90°C y después se enfría a 10°C.

10. Terminada la copulación se ha precipitado parcialmente el colorante; Sin embargo es necesario completar la precipitación mediante adición de sal:

El colorante tiñe el cuero en tonalidades gris verdosas.

Ejemplo 4

15. Se diazotan 48,4 g de ácido 2,5-dicloroanilín-4-sulfónico con 56 g de ácido clorhídrico de 19° Bé y 13,8 g de nitrato de sodio, en solución acuosa, a 0-5°C, y se copula, en solución ácida, con 61,2 g de ácido 1-amino-8-naftol-3,6-disulfónico. Al verter la solución débilmente ácida del ácido 1-amino-8-naftol-3,6-disulfónico se vuelve muy espesa la mezcla de reacción. Por esta razón se vierte, en la mezcla de copulación, una solución salina saturada (unos 500 cc) hasta que la mezcla de copulación tenga una forma fácil de agitar. La mezcla de reacción se alcaliniza como se ha descrito en el
20. ejemplo 1 y se copula en un lado con 53,0 g de ácido 4,4'-diaminodifenilamino-2-sulfónico tetrazotado. A continuación se copula con un componente de copulación obtenido como sigue:
25. Se disuelven 21,6 g de m-fenilendianina en 400 cc de agua y se mezcla con 15,3 g de 1-cloro-2-hidroxietano. La mezcla de reacción se mantiene durante 4 horas a 90°C y antes de la copulación se ajusta a 10°C.
- 30.



Para la precipitación del colorante trisazoico formado se mezcla con 800 g de sal y con unos 70 g de ácido clorhídrico de 19° Bé, se ajusta a un pH de 6,5.

5. Con el colorante se obtienen sobre el cuero tonalidades de color grises; las poliamidas se tiñen en colores gris verdosos.

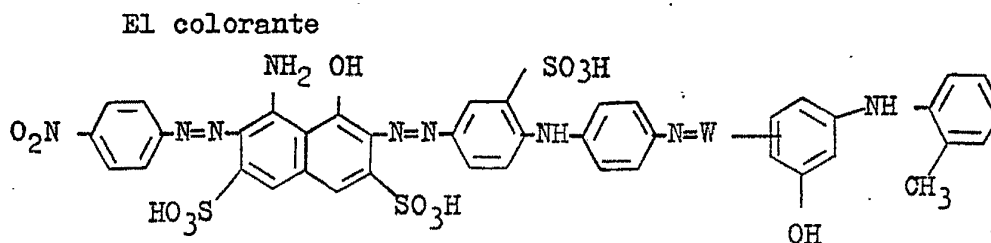
Ejemplo 5

10. Se diazotan 43,6 g de ácido p-nitroanilino-sulfónico con 50 g de ácido clorhídrico de 19° Bé y 13,8 g de nitrito sódico en solución acuosa a 5-10°C y se copula, en solución ácida, con 61,2 g de ácido 1-amino-8-naftol-3,6-disulfónico. Temperatura : 10 - 15°C. Después se ajusta con unos 25 g de lejía sódica de 40° Bé a un pH de 7 y se mezcla con 40 g de sosa, con lo que el colorante se disuelve.

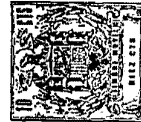
15. Esta solución se copula en un lado, en medio alcalino, con 53 g de ácido 4,4'-diaminodifenilamino-2-sulfónico tetrazotado, análogamente al ejemplo 1. Terminada la copulación de un lado, se vierte simultáneamente una solución acuosa de 25,6 g de m-toluilendiamina y 150 cc de solución de sosa al 20 %. Terminada la copulación se precipita el colorante con sal.

Este tiñe el cuero en tonalidades negras tirando a azul, mientras que sobre poliamidas se obtiene un color negro neutro.

25. Ejemplo 6

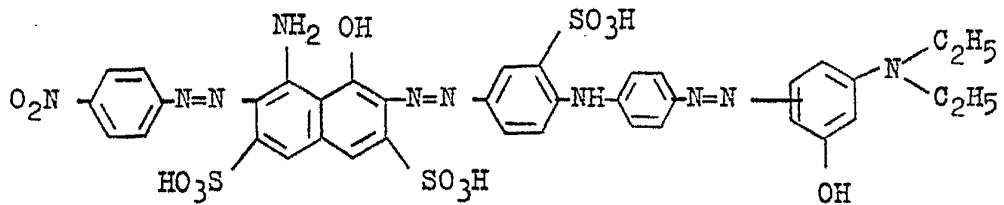


413223



5. tiñe la poliamida a partir del baño ácido. Con un pH de 5 se obtiene, después del tiempo de ebullición usual de 60 minutos, un negro intenso tirando a verde. En dependencia del material textil se debe emplear un 4 - 5 % de colorante. Estos teñidos muestran muy buena solidez a la luz. La solidez al agua, al lavado y al sudor es muy buena, así como la solidez a los disolventes y a la abrasión.

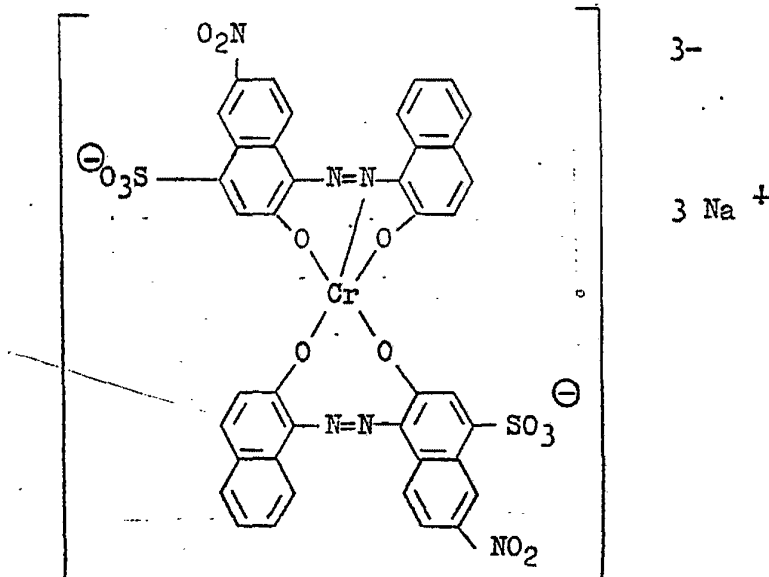
Un comportamiento de teñido similar con igual nivel de solidez lo muestra el colorante



10. que sobre poliamidas suministra un negro neutro.

Ejemplo 7

15. Los dos colorantes mencionados en el ejemplo 6, se pueden combinar para el teñido de poliamida, sin dificultad alguna, con colorantes complejos metálicos negros. Así, se obtienen, al emplear una parte de los colorantes mencionados en el ejemplo 6 con una parte del colorante





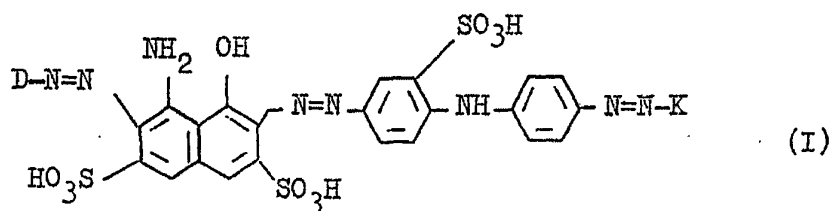
unos tejidos negro intensos sobre poliamida, que, además de buenas solidesces al mojado y al sudor muestran también muy buena solidez a la luz.

NOTA

5. 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
10. invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en Alemania, con fecha 1 de Abril de 1.972, bajo el número P 22 15 952.0; 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
15. se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COLORANTES TRISAZOICOS; caracterizándose por lo siguiente:

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

20. fórmula

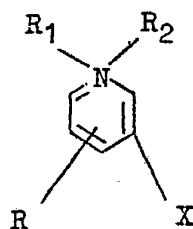
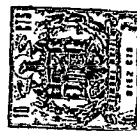


25. en la que D significa el resto de un componente diazoico y K significa el resto de un componente de copulación de fórmula

*[Handwritten signature]*

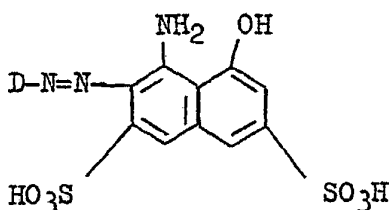
413223

- 10 -



II

en la que R significa hidrógeno o alquilo,  $R_1$  significa hidrógeno o alquilo,  $R_2$  significa hidrógeno, alquilo o arilo y X significa amino o hidroxilo, caracterizado porque un equivalente de un colorante monoazoico de fórmula



5. donde D tiene el significado arriba indicado, se copula en medio alcalino, en un lado, con un equivalente de ácido 4,4-diaminodifenilamino-2-sulfónico tetrazotado y, a continuación, el producto intermedio así formado, que no se aísla, se reúne con un componente de copulación de fórmula K-H, donde K tiene el significado arriba indicado.
- 10.

2<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque D significa el resto de un componente diazoico bencénico.

15. 3<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque  $R_1$  significa hidrógeno ó alquilo  $C_1$  a  $C_4$  y  $R_2$  significa hidrógeno, alquilo  $C_1$  a  $C_4$ , fenilo o toliilo.

*pe*

413223

- 11 -

31 MAR



4<sup>a</sup>.- Procedimiento para la obtención de colorantes trisazoicos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 11 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

5.

Madrid 31 MAR. 1973

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

J. GOMEZ ACEBO Y MOJER  
p. g. Elmadet L. Genta Fernández

*pey*