



PATENTE DE INVENCION

Le A 14 573-Sp.

417491

417491

Int. Cl.:	C09B

*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COLORANTES TRISAZOICOS.

=====

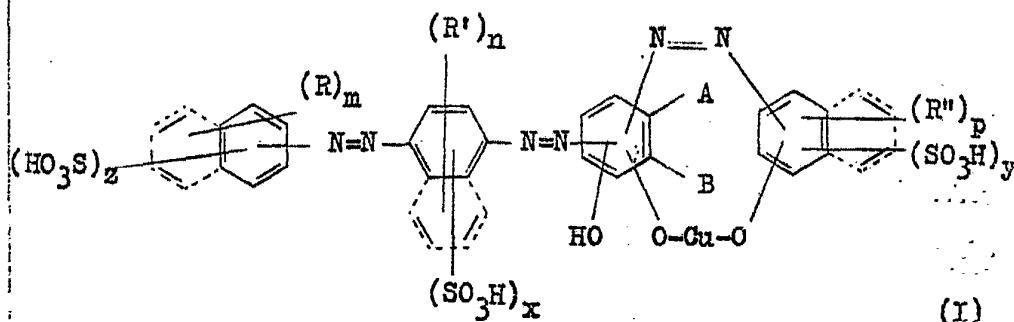
*Solicitante:* BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en  
Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

=====

La presente invención se relaciona con un procedimiento para preparar nuevos colorantes trisazóicos que, en forma del ácido libre, corresponden a la fórmula general:



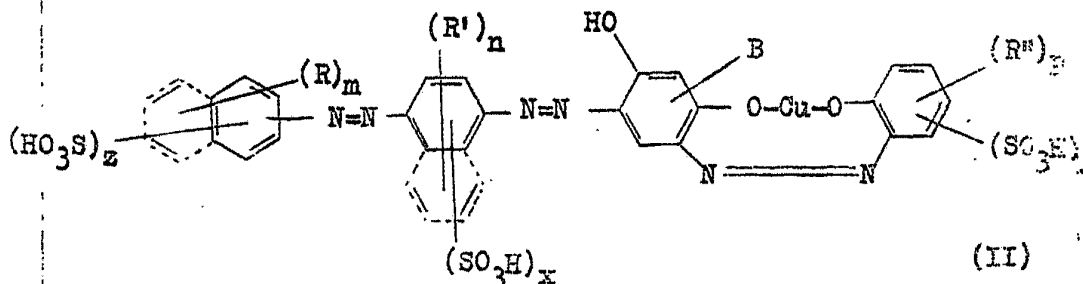
417491



5. en la que R y R' representan sustituyentes no iónicos, R' es cloro, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o un grupo sulfonamida o carbonamida, A es hidrógeno o, junto con B, los restantes miembros de un anillo bencénico fusionado opcionalmente no iónicamente sustituido, B es hidrógeno, halógeno, alquilo o, junto con A los restantes miembros de un anillo bencénico fusionado opcionalmente no iónicamente sustituido, m, n, p son 0, 1 ó 2, x, y, z son 0 ó 1 y x + y + z es 1, y el puente azo y la agrupación -O-Cu-O- están en posición adyacente entre sí.
- 10.

Estos colorantes son útiles para teñir y estampar materiales poliamídicos naturales y sintéticos.

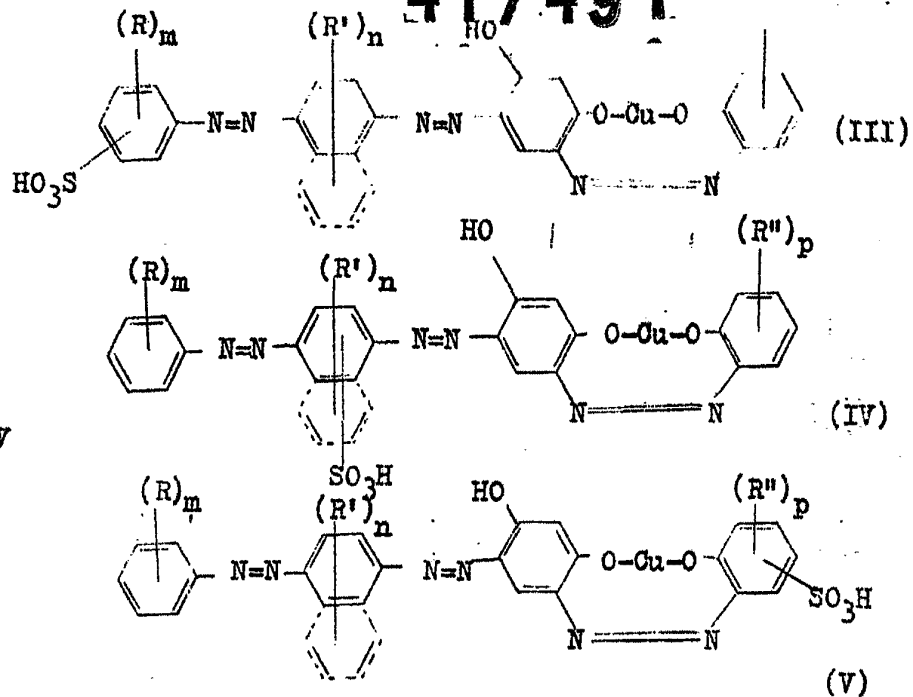
Los colorantes preferidos son aquellos de fórmula:



15. en la que R, R', R'' y B, así como m, n, p, x, y y z tienen los significados indicados en la fórmula (I), y también aquellos de fórmula:



- 3 -  
417491



en las cuales R, R' y B'', así como m, n y p tienen los significados indicados en la fórmula (I).

Ejemplos de sustituyentes no iónicos adecuados R

5. son: átomos de halógeno, tales como fluor, cloro y bromo, grupos nitrilo, radicales alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> que están opcionalmente sustituidos por halógeno, tales como -CH<sub>3</sub>, -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, n- e i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, n- i- y t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, -CH<sub>2</sub>Cl, -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl y -CF<sub>3</sub>; radicales alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, tales como -OCH<sub>3</sub>, -OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, n- e i-OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub> y n-OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>;
10. radicales arilo opcionalmente sustituidos tales como fenilo y clorofenilo; radicales aralquilo opcionalmente sustituidos tales como bencilo y clorobencilo; grupos acilamino, en especial grupos alquilcarbonilamino, con 1 a 5 átomos de carbono en el grupo alquilo, tales como acetilamino, propionilamino y cloropropionilamino, y grupos arilcarbonilamino, en especial radicales benzoilamino opcionalmente sustituidos; grupos alquilsulfonilamino con 1 a 4 átomos de carbono en el grupo alquilo; grupos arilsulfonilamino, en especial grupos fenilsulfonilamino y tolilsulfonilamino; y grupos carbonamida y sulfonamida
- 15.



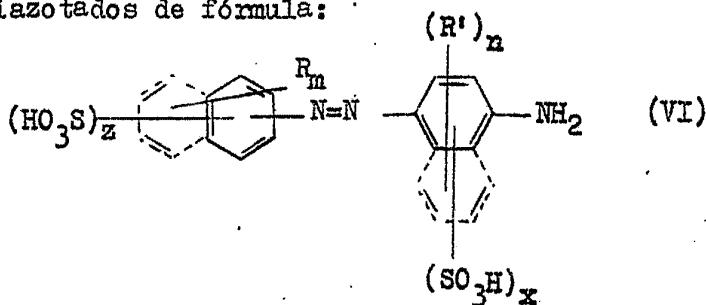
5. sustituidos opcionalmente por radicales alquilo  $C_1 - C_4$ , o radicales fenilo, tales como mono- o di-alquil( $C_1 - C_4$ ) amida de ácidos carboxílicos o mono- ó di-alquil( $C_1 - C_4$ ) amida de ácido sulfónico, tales como  $-SO_2NH_2$ ,  $-SO_2NH(CH_3)$ ,  $-SO_2NH(C_4H_9)$ ,  $-SO_2N(CH_3)_2$ ,  $-SO_2N(C_4H_9)_2$ ,  $-SO_2N(C_2H_4OH)_2$ ,  $-CONH_2$ ,  $-CONHCH_3$ ,  $-CONHC_4H_9$ ,  $-CON(CH_3)_2$  y  $-CON(C_4H_9)_2$  así como grupos carbalcoxi con 1 a 5 átomos de carbono en el grupo alcoxi.

10. Ejemplos de sustituyentes no iónicos  $R'$  adecuados son: grupos alquilo  $C_1 - C_4$ , tales como  $-CH_3$ ,  $-C_2H_5$  ó n- ó i-  $C_3H_7$ , ó grupos alcoxi  $C_1 - C_4$  tales como  $OCH_3$  ó  $OC_2H_5$ , o halógeno tal como cloro o bromo.

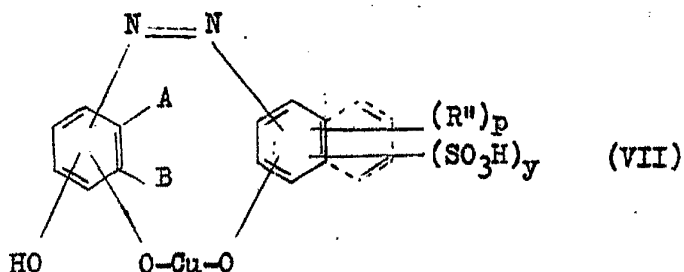
15. Ejemplos de sustituyentes  $R''$  adecuados son: cloro y alquilo  $C_1 - C_4$ , tales como  $-CH_3$ ,  $-C_2H_5$  y n- e i-  $C_3H_7$ , así como grupos sulfonamida, tal como  $-SO_2NH_2$ , o grupos sulfonamida monosustituidos o disustituidos por grupos alquilo  $C_1 - C_4$  o arilo, en especial grupos fenilo opcionalmente sustituidos, y los correspondientes grupos carbonamida.

Los radicales  $R$ ,  $R'$  y  $R''$  pueden ser idénticos o diferentes entre sí.

20. El procedimiento de la invención para preparar los nuevos colorantes de fórmula (I) comprende copular compuestos aminoazóicos diazotados de fórmula:



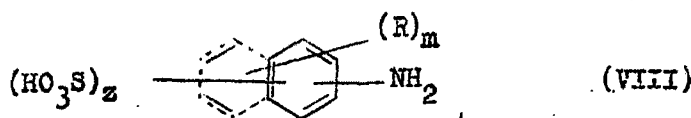
25. en la que  $R$ ,  $R'$ ,  $m$ ,  $n$ ,  $x$  y  $z$  se definen como anteriormente con componentes de copulación de fórmula:



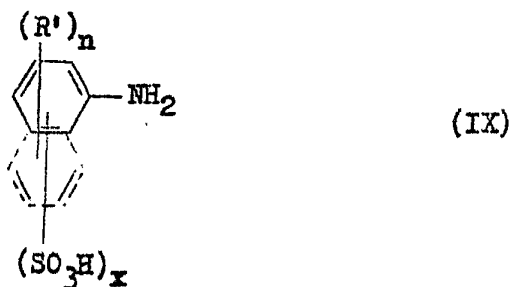
en la que A, B, R'', p e y se definen como anteriormente, y en cuyas fórmulas  $x + y + z$  es igual a 1.

Los compuestos de fórmula (VI) se obtienen de forma conocida copulando aminas diazotadas de fórmula:

5.



en la que R, m y z se definen como anteriormente, con compuestos amino de fórmula:



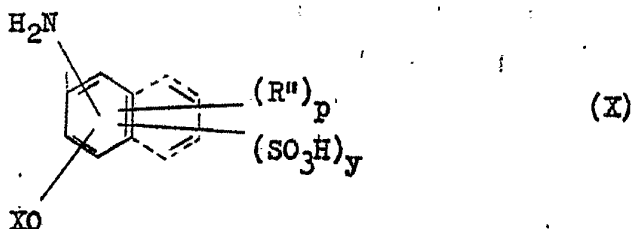
10.

en la que R', n y x se definen como anteriormente, o sus ácidos N-metanosulfónicos y, si es necesario, se separan los grupos protectores por hidrólisis una vez completada la reacción.

Los compuestos de copulación de fórmula (VII) se obtienen de forma conocida por copulación de compuestos diazotados de fórmula:

15.

417491



5. en la que  $R''$ ,  $p$  e  $y$  se definen como anteriormente y  $X$  representa hidrógeno o un grupo alquilo con 1 a 4 átomos de carbono y los grupos  $OX$  y  $-NH_2$  están en posición orto entre sí; con 1,3-dihidroxi-bencenos o 1,3-dihidroxi-naftalenos de fórmula:



en la que  $A$  y  $B$  se definen como anteriormente; tras lo cual se cobrea el producto de acuerdo con procesos conocidos, directamente o bajo condiciones desalquilantes.

10. Pueden mencionarse los siguientes compuestos como ejemplos de materiales de partida para la producción de los nuevos colorantes:
- a) Compuestos amino de fórmula (VIII): anilina, 2-, 3- ó 4-cloro-anilina, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 3,4- ó 3,5-dicloro-anilina ó 2-, 3- ó 4-metil-anilina, 2-metil-5-cloro-anilina, 2-metil-4-cloro-anilina, 2-metil-3-cloro-anilina, 2- ó 3- ó 4-trifluometil-anilina, 2-trifluometil-4-cloro-anilina, 2-metil-4,5-dicloro-anilina, 3-metil-6-cloro-anilina, 3-metil-4-cloro-anilina, 3-metil-4,6-dicloro-anilina, 4-metil-3-cloro-anilina, 2-, 3- ó 4-etil-anilina, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 3,4- ó 3,5-dimetil-anilina, 2,4,5- ó 2,3,5-trimetil-anilina, 4-ciclohexil-anilina, 3- ó 4-formilamino- ó -acetilamino- ó -benzoil-
- 15.
- 20.



- amino-anilina, 2,5-dicloro-4-acetamino-anilina, 3-acetamino-4-metil-anilina, 5-acetamino-2-metil-anilina, 4-acetamino-2-metil-anilina, 5-cloro-4-benzoilamino-2-metil-anilina, 2-, 3- ó 4-metoxi- y etoxi-anilina, 5-cloro-2-metoxi-anilina, 4,5-dicloro-2-metoxi-anilina, 3-cloro-4-metoxi-anilina, metil-(4-aminofenil)-sulfona, 4-acetamino-3-metoxi-anilina, 2-cloro-4-benzoilamino-5-metoxi-anilina, 3-metoxi-4-metil-anilina, 4-metoxi-2-metil-anilina, 4-amino-benzaldehido, 4-amino-acetofenona, 4-amino-benzofenona, 3,4-diciano-anilina, amida y anilida ó
5. N-metil-anilida ó N-etil-anilida del ácido anilina-3-sulfónico, amida y anilida ó N-metil-anilida ó N-etil-anilida del ácido anilina-4-sulfónico, ácido 2-metoxi-anilina-5-sulfónico, metil-amida, dietilamida y butilamida, ácido 4-metil-anilina-3-sulfónico, amida, anilida, N-metil-anilida ó N-etil-anilida,
10. 1-naftilamina, 4-aminobenzoato de metilo, 4-amino-benzamida y 3-ciano-anilina, ácido 2-, 3- y 4-amino-bencenosulfónico, ácido 2-amino-5-cloro-bencenosulfónico, ácido 2-amino-4,5-dicloro-bencenosulfónico, ácido 2-amino-5-metil-bencenosulfónico, ácido 2-amino-3,5-dimetil-bencenosulfónico, ácido 3-amino-4-cloro-benceno-sulfónico, ácido 3-amino-6-cloro-bencenosulfónico, ácido 3-amino-2,4,5-tricloro-bencenosulfónico, ácido 3-amino-4-metil-bencenosulfónico, ácido 3-amino-6-metil-bencenosulfónico, ácido 3-amino-4,6-dimetil-bencenosulfónico, ácido 4-amino-3-cloro-bencenosulfónico, ácido 4-amino-2,5-dicloro-bencenosulfónico, ácido 4-amino-2-metil-bencenosulfónico, ácido 4-amino-3-metil-bencenosulfónico, ácido 4-amino-3-metil-5-cloro-bencenosulfónico, ácido 2-amino-4-acetamino-bencenosulfónico, ácido 2-amino-5-acetamino-bencenosulfónico, ácido 2-amino-5-benzoilamino-bencenosulfónico, ácido 4-amino-1-metoxi-benceno-2-sulfónico, ácido 4-amino-1-etoxi-benceno-2-
15. 20. 25. 30.



sulfónico, ácido 4-amino-1-metoxi-benceno-3-sulfónico, ácido 2-amino-1-metoxi-benceno-4-sulfónico, ácido 1-naftilamina-2-, -3-, -4-, -5-, -6- y -7-sulfónico, y ácido 2-naftilamina-1-, -5-, -6-, -7- y -8-sulfónico.

5. b) Compuestos amino de fórmula (IX): anilina, 2- y 3-metil-anilina, 2,5- y 2,3-dimetil-anilina, 2- y 3-metoxi-anilina, 2,5-dimetoxi-anilina, 3-etil-anilina, 2-metoxi-5-metil-anilina, 2- y 3-cloro-anilina, 1-naftilamina, ácido 1-naftilamina-6-, -7- y -8-sulfónico, y ácido 1-amino-2-metoxi-6-etoxi-naftaleno-6- y -7-sulfónico.

10. c) Compuestos de fórmula (X): 2-amino-1-hidroxi-benceno, 2-amino-1-etoxi-benceno, 4-cloro-2-amino-fenol, 4-cloro-2-amino-anisol, 5-cloro-2-amino-anisol, 4,5-dicloro-2-amino-anisol, 4,6-dicloro-2-amino-fenol, 3,4,6-tricloro-2-amino-fenol, 1-amino-2-metoxi-naftaleno, ácido 1-amino-2-metoxi-6-etoxi-naftaleno-6- y -7-sulfónico, ácido 1-amino-2-hidroxi-naftaleno-4-sulfónico, ácido 6-amino-fenol-3-sulfónico, amida y dimetilamida de ácido 6-amino-fenol-3-sulfónico, ácido 4-cloro-6-amino-fenol-3-sulfónico, ácido 2-amino-fenol-4-sulfónico, ácido 2-amino-anisol-4-sulfónico, amida y dimetilamida del ácido 2-amino-fenol-4-sulfónico, metilamida, dietilamida y butilamida de ácido 2-amino-anisol-4-sulfónico, ácido 6-cloro-2-amino-fenol-4-sulfónico, y amida, metilamida, etilamida y dietilamida de ácido 2-amino-anisol-carboxílico.

20. d) Dihidroxibencenos (XI): 1,3-dihidroxibenceno, 1,3-dihidroxí-4-clorobenceno y 1,3-dihidroxí-5-metilbenceno.

Durante la preparación, los colorantes se obtienen en forma de sus sales y, preferiblemente, se utilizan también como tales, por ejemplo en forma de las sales sódicas, potásicas o amónicas.

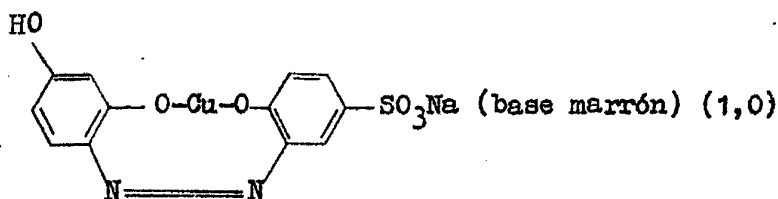
30.



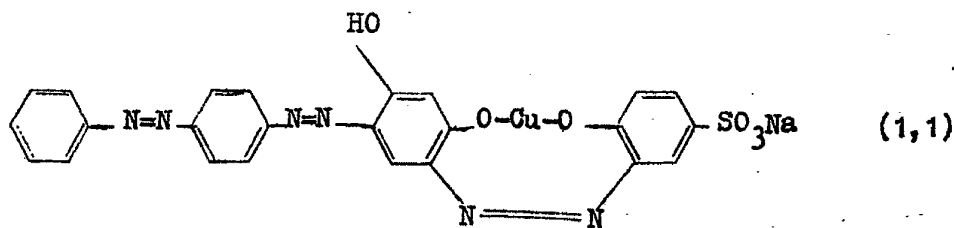
Los nuevos colorantes son particularmente valiosos para teñir y estampar materiales poliamídicos, en fibras, naturales y sintéticos, por ejemplo lana, seda y poliamidas de elevado peso molecular, tales como poli- $\epsilon$ -caprolactama o el policondensado de hexametilendiamina y ácido adípico. Los teñidos obtenidos, en especial sobre materiales de poliamida-6, se distinguen por buenas propiedades de solidez, en especial solidez a los tratamientos en húmedo y a la luz. En adición, los colorantes según la invención muestran una afinidad neutra notablemente buena para los materiales antes mencionados.

EJEMPLO 1

Se agitan 19,7 g (0,1 moles) de 4-aminoazobenceno con 200 ml de agua y 28 ml de ácido clorhídrico de una concentración del 28 %, y se diazota del modo usual, a 10°C, con 70 ml de una solución de nitrito al 10 %. Una vez completada la adición de nitrito, la mezcla se agita durante otra hora y, si es necesario, se clarifica con carbón activo, eliminándose el exceso de ácido nitroso por adición de ácido amidosulfónico. Se disuelven 39,4 g (0,1 moles) del compuesto



en 300 ml de agua helada y se añaden 140 ml de una solución al 20 % de carbonato sódico. A esta solución se añade una solución del 4-aminoazobencenodiazotado. Una vez completada la reacción, el colorante precipitado se filtra y se seca. El producto resultante tiene la fórmula:



y es un polvo de color marrón oscuro que se disuelve en agua caliente para dar un color marrón y tinte las fibras poliamidicas en tonalidades marrones.

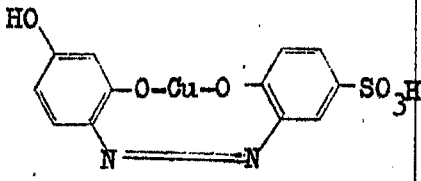
Los colorantes indicados en la siguiente Tabla 1 se obtienen de forma análoga por diazotación y copulación.

Tabla 1

Componente diazo	Componente de copulación	Tonalidad de color sobre poli amida
4'-amino-3',2-dimetil-azobenceno		marrón
4'-amino-2'-metil-azobenceno	"	marrón
4'-amino-3'-metoxi-azobenceno	"	marrón
4'-amino-3'-metoxi-6'-metil-4-cloro-azobenceno	"	marrón
4'-amino-3'-metoxi-4-cloro-azobenceno	"	marrón
4'-amino-2'-metoxi-azobenceno	"	marrón
4'-amino-3',4-dimetoxi-azobenceno	"	marrón
4'-amino-2'-metil-4-cloro-azobenceno	"	marrón



Tabla 1 (Continuación)

Componente diazo	Componente de copulación	Tonalidad de color sobre poli amida
4'-amino-2'-metil-3,4-dicloro-azobenceno		marrón
4-fenilazo-1-amino-naftaleno	"	marrón-violeta
4-(4-clorofenilazo)-1-amino-naftaleno	"	marrón-violeta
4-(4-metoxifenilazo)-1-amino-naftaleno	"	marrón-violeta
4-(3,4-diclorofenilazo)-1-amino-naftaleno	"	marrón-violeta

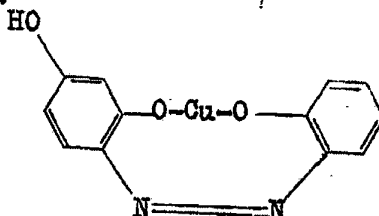
EJEMPLO 2

- Se disuelven 10,9 g (0,1 moles) de aminofenol en
5. 300 ml de agua helada y 28 ml de ácido clorhídrico al 28 %.
- Se añaden, gota a gota, 23 ml de una solución al 30 % de nitrito sódico y la mezcla se deja reaccionar durante 10 minutos más. Cualquier exceso de ácido nitroso se destruye con ácido amidosulfónico. Se añaden 11,5 g (0,105 moles) de 1,3-
10. dihidroxibenceno y la solución se deja correr en 100 g de hielo y 140 ml de una solución al 20 % de carbonato sódico.
- Una vez completada la reacción, la mezcla se calienta a 60°C y el pH se ajusta a 5 con ácido clorhídrico. Después de aña-



dir 28 g de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ , el pH se mantiene en 3,5 mediante la adición, gota a gota, de una solución de acetato. Después de 2 horas a  $60^\circ\text{C}$ , se filtra el producto precipitado, éste tiene la fórmula:

5.



(2,1)

La pasta se agita con 200 ml de agua helada, 150 ml de una solución al 20 % de carbonato sódico y 50 ml de piridina.

10.

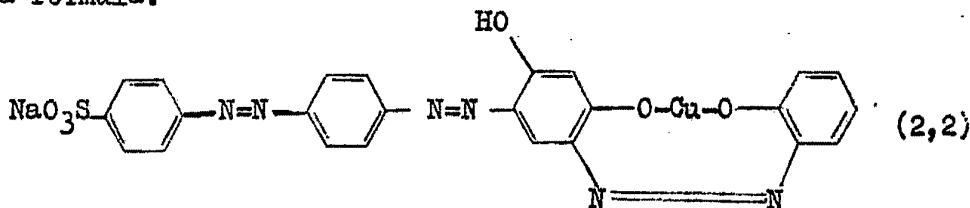
Se neutralizan 27,7 g (0,1 moles) de ácido 4'-aminoazobenceno-4-sulfónico en 300 ml de agua y se disuelve por calentamiento. Se añaden 70 ml de una solución al 10 % de nitrato sódico y la mezcla se deja correr en 28 ml de ácido clorhídrico al 28 % y 100 ml de agua a  $40^\circ\text{C}$ , a la vez que se agita. Después de 2 horas, se elimina cualquier exceso de ácido nitroso con ácido amidosulfónico y la mezcla de diazotación se introduce en la suspensión anterior del componente de copulación

15.

(2,1). Una vez completada la reacción, el colorante se filtra y se seca. El producto consiste en un polvo de color marrón negruzco y se disuelve en agua caliente. Dicho producto tiene

20.

la fórmula:



(2,2)

y tiñe los materiales de fibras de poliamida en tonalidades marrones.

Los colorantes indicados en la Tabla 2 se obtienen



de forma análoga al ejemplo 2 por diazotación y copulación.

T a b l a 2

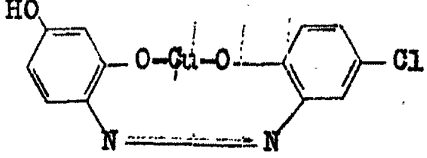
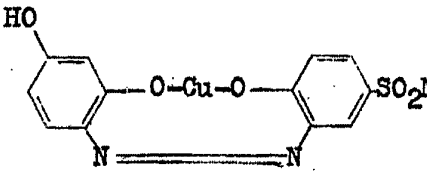
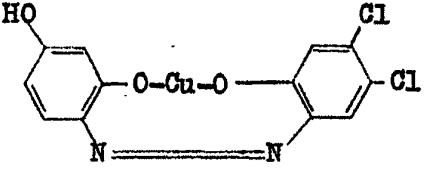
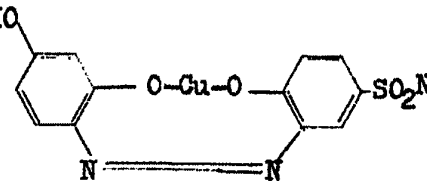
Componente diazo	Componente de copulación	Tonalidad de color sobre poliámida
ácido 4'-amino-azobenceno-4-sulfónico		marrón
ácido 4'-amino-azobenceno-4-sulfónico		marrón
ácido 4'-amino-azobenceno-4-sulfónico		marrón
ácido 4'-amino-3'-metoxi-azobenceno-3-sulfónico		marrón
ácido 4'-amino-2'-metil-azobenceno-4-sulfónico	"	marrón
ácido 4'-amino-3'-metoxi-6'-metil-azobenceno-4-sulfónico	"	marrón
4-(4-sulfofenilazo)-1-amino-naftaleno	"	marrón-violeta



Tabla 2 (Continuación)

Componente diazo	Componente de copulación	Tonalidad de color sobre poliamida
4-(4-sulfofenilazo)-1-amino-naftaleno		marrón-violeta
ácido 4-fenilazo-1-amino-naftaleno-6-sulfónico	"	marrón-violeta
ácido 4-fenilazo-1-amino-naftaleno-6-sulfónico		marrón-violeta
ácido 4-(4-metoxifenilazo)-1-amino-naftaleno-7-sulfónico	"	marrón-violeta
ácido 4-(4-metoxifenilazo)-1-amino-naftaleno-7-sulfónico		marrón-violeta
ácido 4'-amino-4-metoxi-azobenceno-2'-sulfónico		marrón
ácido 4'-amino-4-etoxi-azobenceno-3'-sulfónico	"	marrón

NOTA

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe

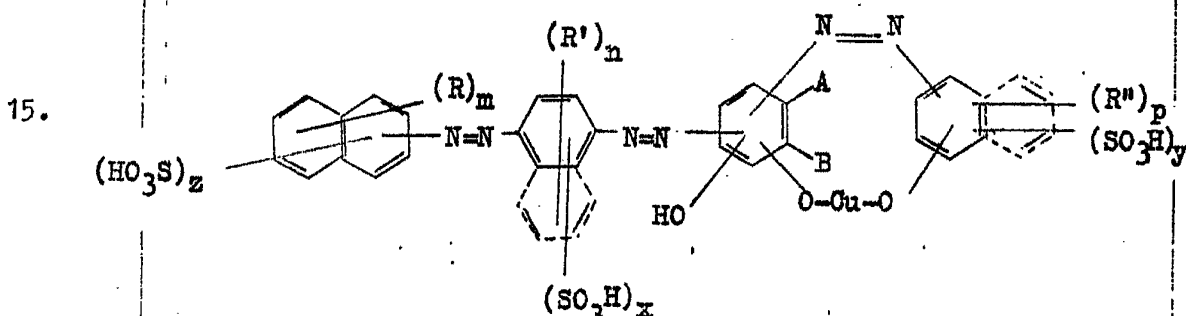


417491

5. 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 el nº P 22 38 159.5 de 3 de agosto de 1.972, acciéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Invencción por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA

10. OBTENCION DE COLORANTES TRISAZOICOS; caracterizándose por lo siguiente:

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



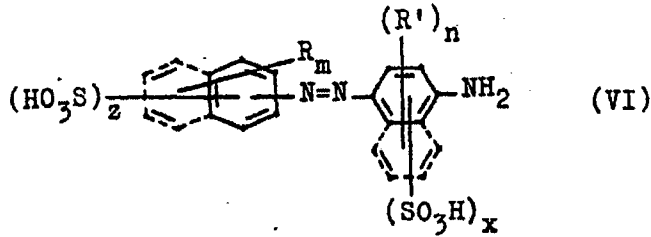
20. en la que R y R' representán sustituyentes no iónicos, R'' es cloro, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o un grupo sulfonamida o carbonamida, A es hidrógeno o, junto con B, los restantes miembros de un anillo bencénico fusionado opcionalmente no ionicamente sustituido, B es hidrógeno, halógeno, alquilo o, junto con A los restantes miembros de un anillo bencénico fusionado opcionalmente no ionicamente sustituido, m, n, p son 0, 1 ó 2, x, y, z son 0 ó 1 y x + y + z es 1, y el puente azo y la agrupación -O-Cu-O- están en posición adyacente entre sí;

25. caracterizado porque comprende copular los compuestos amino-

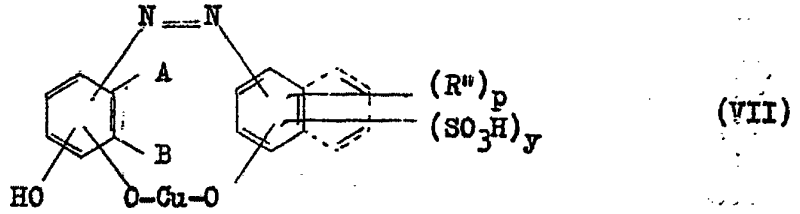
417491



azóicos diazotados de fórmula:



con componentes de copulación de fórmula:



5. en cuyas fórmulas  $x + y + z$  es igual a 1 y los restantes símbolos se definen como anteriormente.

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

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

19 SET. 1973

Madrid,

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

L. GOMEZ ACEBO Y NUÑEZ  
p. Firmador L. Gómez Acebo y Nuñez