

432073

Int. Cl. C 09 B	PATENTE DE INVENCION
	Le A 15 328-Sp.

Memoria Descriptiva

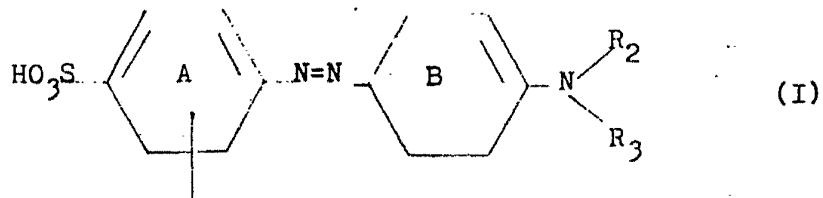
sobre:

PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COLORANTES MONOAZOICOS.

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

El objetivo de la invención es un procedimiento para preparar colorantes monoazoicos que, en forma del ácido libre, corresponden a la fórmula

5



10

útiles para teñir y estampar materiales fibrosos nitrogenados, especialmente aquellos de poliamidas.

15

20

En la fórmula I, R_1 significa halógeno, ciano, alquilo en caso dado sustituido, arilo, aralquilo, alcoxi, ariloxi, aralquiloxi, alquilcarbonilo, arilcarbonilo, aralquilcarbonilo, hidroxilo, carboxilo, alcóxicarbonilo, ariloxycarbonilo, aralquiloxy-carbonilo, aminocarbonilo, que en el átomo de nitrógeno puede estar mono- ó disustituido por alquilo, arilo ó aralquilo, alquilsulfonilo, arilsulfonilo, acilamino, ariloxisulfonilo o trifluormetilo; R_2 y R_3 , independientes entre sí, significan hidrógeno, alquilo, en caso dado sustituido por ciano, dialquilamino, halógeno o alcoxi; acilo, o un resto arilo en caso dado sustituido; R_2 y R_3 pueden significar juntos también alquileno, con 4 a 6 átomos de carbono que puede estar interrumpido por oxígeno o NH.

25

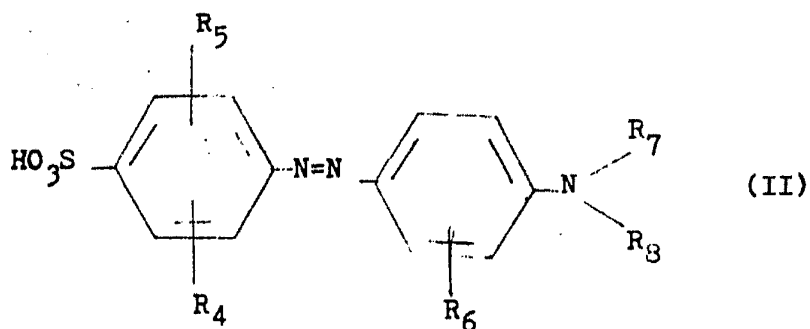
Los 2 anillos bencénicos A y B de fórmula I pueden estar además ulteriormente sustituidos por los sustituyentes mencionados bajo R_1 .

30

Los colorantes de la presente invención contienen siempre solo un grupo ácido sulfónico.

En los significados de los sustituyentes anteriores, el halógeno representa, por ejemplo, fluor, cloro, y bromo; los grupos alquilo y alcoxi tienen preferentemente 1 a 6 átomos de carbono y pueden estar sustituidos ulteriormente, por ejemplo, por halógeno, ciano, hidroxilo o alcoxi C₁-C₄; los grupos arilo son especialmente grupos fenilo que, en caso dado, pueden estar ulteriormente sustituidos por halógeno, nitro, hidroxilo, ciano, alquilo C₁-C₄ ó alcoxi C₁-C₄; los grupos aralquilo son, por ejemplo, grupos fenil-alquilo C₁-C₄, que en los restos fenilo pueden contener ulteriores sustituyentes tales como halógeno, hidroxilo, ciano, nitro, alquilo C₁-C₄ ó alcoxi C₁-C₄; bajo restos acilo se entienden preferentemente los restos alquilcarbonylo C₁-C₄ y los restos benzoilo, que pueden contener ulteriores sustituyentes, tales como halógeno, ciano, hidroxilo, alquilo C₁-C₄ y alcoxi C₁-C₄.

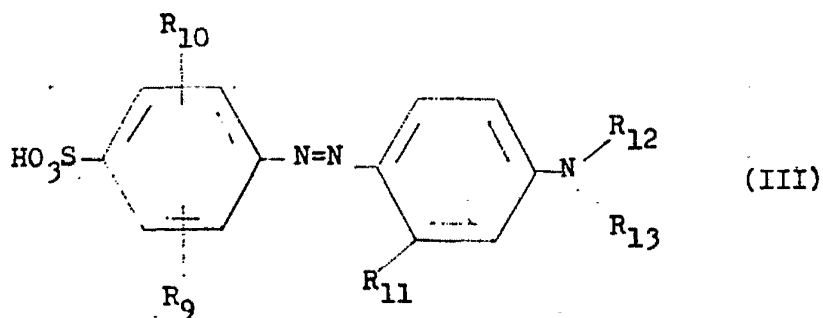
Colorantes preferentes corresponden a la fórmula



donde R₄ significa halógeno, ciano, alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, alquilsulfonylo C₁-C₄, trifluormetilo, fenoxi, alcoxycarbonylo C₂-C₅ ó aminocarbonylo que en el átomo de ni-

trógeno puede estar mono- o disustituido por alquilo C₁-C₄ ó fenilo; R₅ significa hidrógeno ó R₄; R₆ significa hidrógeno, alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, alquilcarbonilamino C₂-C₅, benzoilamino ó halógeno; R₇ y R₈, independientes entre sí, significan hidrógeno ó alquilo C₁-C₆ que, en caso
5 dado, puede estar sustituido por ciano o halógeno; R₇ y R₈ pueden significar juntos también -(CH₂)₅-, -(CH₂)₂-O-(CH₂)₂- ó -(CH₂)₂-NH-(CH₂)₂-.

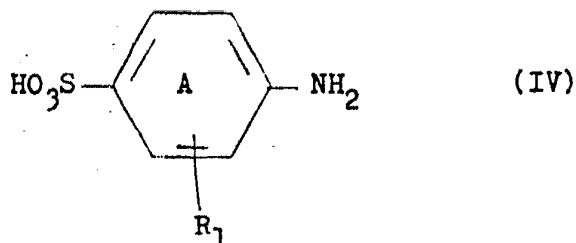
Especial preferencia tienen los colorantes de fórmula
10 la



15
20 donde R₉ significa halógeno, tal como cloro y bromo; R₁₀ significa hidrógeno, halógeno, tal como cloro y bromo, ciano o trifluormetilo; R₁₁ significa hidrógeno o alquilo con 1 a 4 átomos de carbono; R₁₂, R₁₃ significan hidrógeno o alquilo con 1 a 4 átomos de carbono,

25 La obtención de los colorantes de fórmula I se efectúa diazotando aminas de fórmula

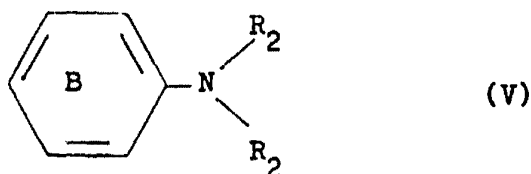
5



10

donde R_1 y A tienen el significado arriba indicado y copulando con anilinas de .

15



20

donde R_2 , R_3 y B tienen el significado arriba indicado.

25

Componentes diazoicos adecuados de fórmula IV, son, por ejemplo, ácido 3-cloro-4-amino-bencenosulfónico, ácido 2,5-dicloro-4-amino-bencenosulfónico, ácido 2-metil-4-amino-5-clorobencenosulfónico, ácido 3-metil-4-aminobencenosulfónico, ácido 3-bromo-4-aminobencenosulfónico, ácido 2-cloro-4-amino-5-metilcarbonilbencenosulfónico, ácido 2-cloro-4-amino-5-metoxycarbonilbencenosulfónico, ácido 3-metil-carbonil-4-aminobencenosulfónico, ácido 3-metoxycarbonil-4-aminobencenosulfónico, ácido 2-cloro-4-amino-5-dimetilamino-

30

carbonilbencenosulfónico, ácido 2-cloro-4-amino-5-metoxi-
bencenosulfónico, ácido 3-metoxi-4-aminobencenosulfónico,
ácido 2-metil-4-amino-5-metoxibencenosulfónico, ácido 3-eto-
xi-4-aminobencenosulfónico, ácido 3-fenoxi-4-amino-benceno-
5 sulfónico, ácido 2-cloro-4-amino-5-(4-clorofenoxi)-benceno-
sulfónico, ácido 2-cloro-4-amino-5-fenoxibencenosulfónico,
ácido 2-metoxi-4-aminobencenosulfónico, ácido 2-metoxicar-
bonil-4-aminobencenosulfónico, ácido 2-etoxicarbonil-4-ami-
nobencenosulfónico, ácido 2-dimetilaminocarbonil-4-amino-
10 bencenosulfónico, ácido 2-bromo-4-amino-5-metilbencenosul-
fónico, ácido 2-metoxi-4-amino-5-metil-bencenosulfónico,
ácido 2,3-dimetil-4-aminobencenosulfónico, ácido 2,5-dime-
til-4-aminobencenosulfónico, ácido 2-cloro-3-metil-4-amino-
bencenosulfónico, ácido 2,6-dicloro-3-fenoxi-4-aminobenceno-
15 sulfónico, ácido 3-fenilsulfonil-4-aminobencenosulfónico,
ácido 2-etilsulfonil-4-amino-5-metoxibencenosulfónico, áci-
do 2-metoxi-4-amino-5-etilsulfonilbencenosulfónico, ácido
2-metil-4-amino-5-etilsulfonilbencenosulfónico, ácido 2-clo-
ro-4-amino-5-cianbencenosulfónico, ácido 2-trifluormetil-4-
20 amino-5-clorobencenosulfónico.

Componentes de copulación adecuados de fórmula V son,
por ejemplo, anilina, N,N-dimetilanilina, N,N-di-etilanilina,
N,N-di-n-propilanilina, N,N-di-n-butilanilina, N-fenil-N-
metilanilina, N-metil-N- β -cianetilanilina, N-etil-N- β -
25 ciananilina, N-etil-N- β -dimetilaminoetilanilina, N,N-dime-
til-3-cloroanilina, N,N-3-trimetilanilina, N,N-di-etil-3-me-
tilanilina, N-etil-N- β -dimetilaminoetil-3-metilanilina,
N,N-2,5-tetrametil-anilina, N,N-di-etil-3-metoxianilina, N,N-
di-etil-3-etoxi-anilina, N-fenilmorfolina, N-fenilanilina,
30 N-fenil-3-metil-anilina, N,3-dimetil-N-etilanilina, N- β -

cianetil-3-metil-anilina, N-n-butyl-N- β -cianetil-3-metil-anilina, 2-metoxi-5-metilanilina, 2,5-dietoxianilina, 3-acetilaminoanilina, N-etil-anilina, N-n-butylanilina, N-(β -metoxietil)-anilina, N-(β -cianetil)-anilina, N-(β -carbometoxietil)-anilina, N-(β -cloroetil)-anilina, N-(β -acetoxietil)-anilina, N,N-bis-(ω -cianetoxi-etil)-anilina, N-(metil-, etil ó butil)-N- β -cianetil-3-metilanilina, N,N-dietil-3-trifluormetilanilina, N-etil-N-(β -dimetil-aminoetil)-3-metilanilina, N,N-bis-(β -acetoxi-etil)-3-benzoilaminoanilina, N,N-dietil-3-acetoxiacetilaminoanilina, N,N-dietil-3-hidroxi-acetilaminoanilina, N,N-dietil-3-fenilsulfonilaminoanilina, 3-(N,N-dietilamino)-fenilúrea, N,N-dietil-3-metoxicarbonilaminoanilina, N,N-dietil-3-dimetilaminosulfonilaminoanilina.

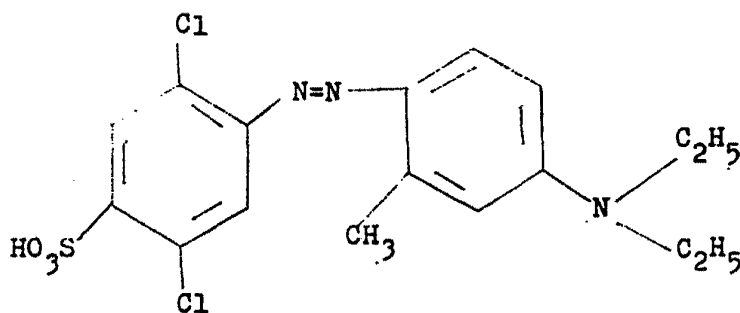
Los colorantes de fórmula I se pueden aislar en forma del ácido libre, como sales de metal alcalino o sales amónicas y ser empleadas así en su ulterior utilización. Asimismo se pueden obtener sin embargo como solución concentrada estable y ser empleadas así para el teñido. Sales de metal alcalino adecuadas son, por ejemplo, las sales de litio, sodio o potasio.

Los colorantes de la presente invención son adecuados para teñir y estampar materiales fibrosos nitrogenosos, por ejemplo, lana, seda, especialmente para teñir poliamidas. Suministran teñidos naranja a rojos igualados y abundantes. Penetran ya desde baño neutro hasta débilmente ácido bien sobre las fibras de poliamida. Bajo fibras de poliamidas se entienden aquí especialmente aquellas de poliamida sintéticas tales como ξ -policaprolactama o los productos de condensación de ácido adípico y hexametilendiamina.

Ejemplo 1

24,2 g (0,1 mol) de ácido 4-amino-2,5-dicloro-bencenosulfónico se agita en 0,2 litros de HCl, 2-n, mediante adición de unos 100 g de hielo se enfría a 10°C, y a esta temperatura se diazota en unos 20 minutos con una solución de 6,9 g (0,1 mol) de nitrito sódico en 25 cc de agua. Se sigue agitando durante 1 hora a 10°C y después se destruye el exceso de nitrito mediante adición de algo de solución de ácido amidosulfónico.

16,3 g (0,1 mol) de N,N-dietyl-3-metilaniлина se disuelven en 10 cc de ácido clorhídrico concentrado y mediante adición de hielo se enfría a unos 10°C. A esta solución se agrega la solución de la amina diazotada y mediante adición de solución acuosa saturada de acetato se mantiene el pH entre 3,5 y 4,5. Terminada la copulación se ajusta el pH con lejía sódica concentrada aproximadamente a 7 a 8, el colorante se separa por succión y se seca. Este corresponde, en forma de ácido, a la fórmula



y es adecuada para teñir poliamidas en tonalidades rojo - naranja.

Sustituyendo en el ejemplo 1 los componentes por los compuestos indicados en la tabla se obtienen ulteriores colorantes que tiñen la poliamida en tonalidades naranja a rojas.

5

10

15

20

25

30

<u>Ejemplo</u>	<u>Componente diazoico</u>	<u>Componente de copulación</u>
2	ácido 4-amino-2,5-diclorobencenosulfónico	anilina
3	ácido 4-amino-2,5-diclorobencenosulfónico	3-metilanilina
4	ácido 4-amino-2,5-diclorobencenosulfónico	2-metoxi-5-metil-anilina
5	ácido 4-amino-2,5-diclorobencenosulfónico	3-acetilamino-anilina
6	ácido 4-amino-2,5-diclorobencenosulfónico	2-metoxi-5-acetil-aminoanilina
7	ácido 4-amino-2,5-diclorobencenosulfónico	N-etilanilina
8	ácido 4-amino-2,5-diclorobencenosulfónico	N-(β -cianetil)-anilina
9	ácido 4-amino-2,5-diclorobencenosulfónico	N-(β -cloroetil)-anilina
10	ácido 4-amino-2,5-diclorobencenosulfónico	N,N-dimetilanilina
11	ácido 4-amino-2,5-diclorobencenosulfónico	N,N-dietilanilina
12	ácido 4-amino-2,5-diclorobencenosulfónico	N-(n-butil)-N-(β -cloroetil)-anilina

Ejemplo	Componente diazoico	Componente de copu- lación
	ácido 4-amino-2,5-dicloro- bencenosulfónico	N-etil-N-(β -cian- etil)-anilina
5	ácido 4-amino-2,5-dicloro- bencenosulfónico	N-butil-N-(β -cian- etil)-anilina
	ácido 4-amino-2,5-dicloro- bencenosulfónico	N-etil-N-(β -meto- xietyl)-anilina
10	ácido 4-amino-2,5-dicloro- bencenosulfónico	N,N-bis-(β -ciane- til)-anilina
	ácido 4-amino-2,5-dicloro- bencenosulfónico	N,N-bis-(β -cian- etoxietil)-anilina
	ácido 4-amino-2,5-dicloro- bencenosulfónico	N-etil-3-metilani- lina
15	ácido 4-amino-2,5-dicloro- bencenosulfónico	N-(β -cianetil)-3- metil-anilina
	ácido 4-amino-2,5-dicloro- bencenosulfónico	N-butil-3-metilani- lina
	ácido 4-amino-2,5-dicloro- bencenosulfónico	N,N,3-trimetilani- lina
20	ácido 4-amino-2,5-dicloro- bencenosulfónico	N-etil-N-(β -dime- til-amino-etil)-ani- lina
	ácido 4-amino-2,5-dicloro- bencenosulfónico	N-fenilmorfolina
25	ácido 4-amino-2,5-dicloro- bencenosulfónico	N,N-dietyl-3-cloro- anilina
	ácido 4-amino-2,5-dicloro- bencenosulfónico	N,N-dimetil-3-meto- xianilina

Ejemplo	Componente diazoico	componente de copu- lación
	26 ácido 4-amino-2,5-dicloro- bencenosulfónico	N-(β-cianetil)-2- cloroanilina
5	27 ácido 4-amino-2,5-dicloro- bencenosulfónico	N,N-dietil-3-cian- anilina
	28 ácido 4-amino-2,5-dicloro- bencenosulfónico	N,N-dimetil-3-ace- tilamino-anilina
10	29 ácido 4-amino-2,5-dicloro- bencenosulfónico	N,N-dietil-2-metoxi- 5-acetilaminoanili- na
	30 ácido 4-amino-2,5-dicloro- bencenosulfónico	N,N-dimetil-2-feno- xi-5-formilaminoani- lina
15	31 ácido 4-amino-2,5-dicloro- bencenosulfónico	N,N-dietil-2,5-di- metoxi-anilina
	32 ácido 4-amino-2,5-dicloro- bencenosulfónico	difenilamina
20	33 ácido 4-amino-2,5-dicloro- bencenosulfónico	N-metildifenilami- na
	34 ácido 4-amino-2,5-dicloro- bencenosulfónico	3-metildifenilamina
	35 ácido 4-amino-3-cloro-ben- cenosulfónico	N,N-dietil-3-metil- anilina
25	36 ácido 4-amino-3-cloro-ben- cenosulfónico	N-etil-N-(β-cian- etil)-anilina
	37 ácido 4-amino-3-cloro-ben- cenosulfónico	N-etil-3-metilani- lina
30	38 ácido 4-amino-3-cloro-ben- cenosulfónico	N-butil-N-(β-cian- etil)-3-metilani- lina

Ejemplo	Componente diazoico	Componente de copulación
	ácido 4-amino-3-cloro-bencenosulfónico	N,N-dietil-3-acetilaminoanilina
5	ácido 4-amino-3-cloro-bencenosulfónico	difenilamina
	ácido 4-amino-3-cloro-bencenosulfónico	3-acetilaminodifenilamina
	ácido 3-bromo-4-amino-bencenosulfónico	N,N-dietilanilina
10	ácido 3-bromo-4-amino-bencenosulfónico	N,N-bis-(β -cianetil)-anilina
	ácido 3-bromo-4-amino-bencenosulfónico	N-butil-3-cloroanilina
15	ácido 3-bromo-4-amino-bencenosulfónico	N-fenilmorfolina
	ácido 3-trifluormetil-4-amino-bencenosulfónico	anilina
	ácido 3-trifluormetil-4-aminobencenosulfónico	N,N-dietil-2-metil-anilina
20	ácido 3-trifluormetil-4-amino-bencenosulfónico	N-etil-N-(β -cloroetil)-3-metilanilina
	ácido 3-trifluormetil-4-amino-bencenosulfónico	N-fenilpiperidina
25	ácido 3-trifluormetil-4-amino-bencenosulfónico	N,N-dimetil-2,5-dimetoxianilina
	ácido 2-metil-5-cloro-4-amino-bencenosulfónico	N,N-dietil-3-metil-anilina
30		

<u>Ejemplo</u>	<u>Componente diazoico</u>	<u>Componente de copu- lación</u>
5	52 ácido 2-metil-5-cloro-4-aminò-bencenosulfónico	N,N-bis-(β -cian- etil)-3-acetilamino- anilina
	53 ácido 2-metil-5-cloro-4-amino-bencenosulfónico	N-metil-3-cloroani- lina
	54 ácido 2-cian-4-aminoben- cenosulfónico	N,N-dietil-3-metil- anilina
10	55 ácido 2-ciano-4-aminoben- cenosulfónico	N-butilanilina
	56 ácido 2-ciano-4-aminoben- cenosulfónico	N-dimetilaminoetil- 3-metilanilina
15	57 ácido 2-ciano-4-aminoben- cenosulfónico	N,N-dimetil-3-feno- xi-anilina

Ejemplo de teñido

20 0,1 g del colorante del ejemplo 1 se disuelven en ca-
liente en 100 cc de agua. A la solución se le agregan 5 cc
de solución al 10 % de acetato amónico y se diluye con agua
a un volúmen de 500 cc.

25 En esta solución se introducen 10 g de tejido de po-
liamida, el baño de teñido se calienta en el plazo de 20
minutos hasta hervir, se agregan 4 cc de ácido acético al
10 % y se mantiene durante 1 hora a temperatura de ebulli-
ción. Después se enjuaga y se seca a 70 - 80°C.

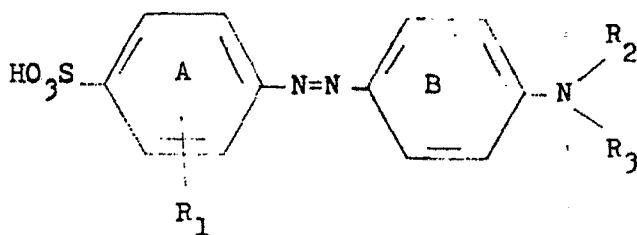
Se obtiene un tejido de poliamida teñido de rojo - na-
ranja que es muy sólido a la luz y al lavado.

30 Tejido de poliamida se puede teñir en forma corres-
pondiente también con los colorantes de los ejemplos 2 a 57.

N O T A

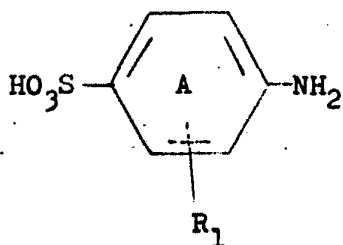
5 Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica, debe ha-
carse constar que las disposiciones anteriormente indica-
das son susceptibles de modificaciones de detalle en cuan-
to no alteren su principio fundamental. También se hace
constar que el invento corresponde a una solicitud de Pa-
tente presentada en la República Federal Alemana con el nú-
10 mero P 23 57 934.2 de 20 de noviembre de 1973, acogiéndose
por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios In-
ternacionales 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 PA-
15 RA PREPARAR COLORANTES MONOAZOICOS; caracterizándose por lo
siguiente:

1.- Procedimiento para preparar colorantes monoazoi-
cos, que, en forma del ácido libre, corresponde a la fórmu-
la

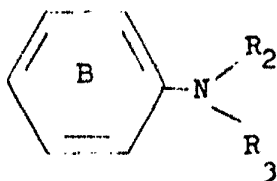


30 donde R₁ significa halógeno, ciano, alquilo en caso dado
sustituído, arilo, aralquilo, alcoxi, ariloxi, aralquiloxi,

alquilcarbonilo, arilcarbonilo, aralquilcarbonilo, hidroxi, carboxi, alcoxicarbonilo, ariloxicarbonilo, aralquiloxicarbonilo, aminocarbonilo, que en el átomo de nitrógeno puede estar mono- ó disustituído por alquilo, arilo ó aralquilo; alquilsulfonilo, arilsulfonilo, acilamino, ariloxisulfonilo, o trifluormetilo; R_2 y R_3 , independientes entre sí, significan hidrógeno, alquilo, en caso dado sustituido por ciano, dialquilamino, halógeno, o alcoxi; acilo, o un resto arilo en caso dado sustituido; ó R_2 y R_3 pueden significar juntos también alquileo, con 4 a 6 átomos de carbono, que puede estar interrumpido por oxígeno óNH; y los dos anillos bencénicos A y B pueden estar además ulteriormente sustituidos por los sustituyentes mencionados bajo R_1 ; caracterizado porque aminas diazotadas de fórmula



donde R_1 y A tienen el significado indicado anteriormente, se copulan con anilinas de fórmula



donde R_2 , R_3 y B tienen el significado indicado anteriormente.

2.- Procedimiento para preparar colorantes monoazoicos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

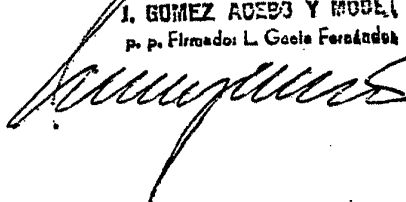
Esta Memoria consta de 16 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

28 ENE. 1975

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

J. GOMEZ ACEBO Y MOBLI
p. p. Firmado: L. Góeiz Ferández



5