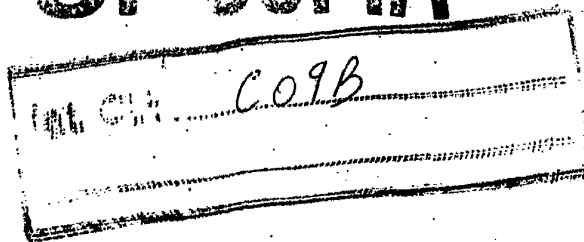


437.386

3. COPIA



PATENTE DE INVENCION

Le A 15 687-Sp.

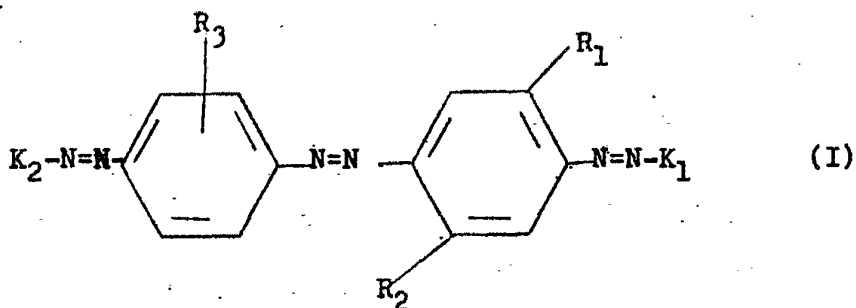
Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COLORANTES TRISA-
ZOICOS.

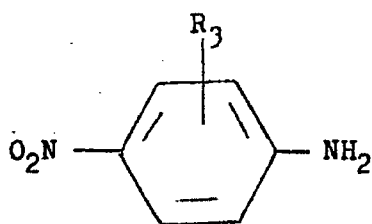
Solicitante: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, re-
sidente en Leverkusen-Bayerwerk, República Fe-
deral Alemana.

El objeto de la presente invención es un procedi-
miento para preparar colorantes trisazoicos que, en for-
ma del ácido libre, corresponden a la fórmula



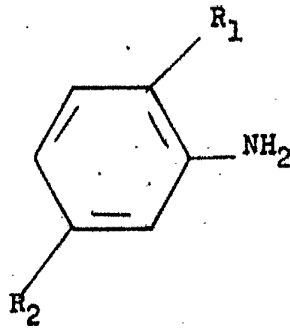
10 donde K_1 significa el resto del ácido 2,8-dihidroxi-naftalen-6-sulfónico (copulado en medio alcalino) o del ácido 2-amino-8-hidroxi-naftalen-6-sulfónico (copulado en medio ácido), K_2 significa el resto de un componente de copulación, R_1 significa hidrógeno o metoxi, R_2 significa hidrógeno o metilo, y R_3 significa hidrógeno o cloro, siendo el número total de grupos ácido sulfónico del 1 ó 2.

15 Los colorantes se obtienen diazotando aminas de fórmula



30 donde R_3 significa hidrógeno o cloro, y copulando con aminas de fórmula

5



10

15

donde R₁ significa hidrógeno o metoxi y R₂ significa hidrógeno o metilo o con el ácido ω-metanosulfónico de la mencionada amina, en caso dado se disocia el resto sulfonilmetilo, se sigue diazotando, se copula con ácido 2,8-dihidroxinaftalen-6-sulfónico en medio alcalino o con ácido 2-amino-8-hidroxinaftalen-6-sulfónico en medio ácido, el grupo nitro se reduce con sulfuro sódico, se diazota y se copula con un componente de copulación K₂H.

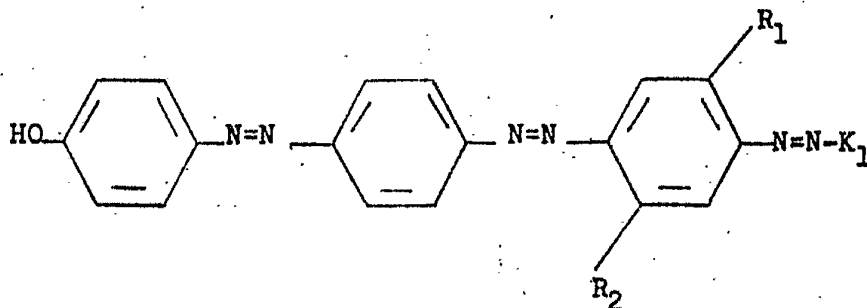
20

25

Componentes de copulación K₂H adecuados son, por ejemplo, fenol, ácido fenol-2-sulfónico, o-cresol, p-cresol, resorcinol, m-aminofenol, m-fenilendiamina, ácido 1,3-fenilendiamin-4-sulfónico, ácido 2,4-toluilendiamin-5-sulfónico, ácido 2-amino-8-hidroxinaftalen-6-sulfónico, ácido 2,8-dihidroxinaftalen-6-sulfónico, 1-(p-sulfofenil)-3-metil-5-hidroxipirazol, ácido 1-naftol-3-sulfónico, ácido 2-naftol-3-sulfónico y ácido 2-naftol-8-sulfónico.

Colorantes preferentes corresponden a la fórmula

5



10

donde R₁, R₂ y K tienen el significado arriba indicado.

Los colorantes de fórmula I son especialmente adecuados para teñir poliamidas tales como poli- ϵ -caprolactama o productos de condensación de ácido adípico y hexametilendiamina.

15

20

Aquellos colorantes I donde R₁ significa metoxi, R₂ significa metilo y K₂ significa un componente de copulación de la serie benceno tiñen las poliamidas en tonalidades negras tirando a rojo, tirando a azul, o tirando a verde, con buenas hasta muy buenas solidez al agua, al lavado y al sudor. La solidez a la luz es desde buena a muy buena y en algunos casos excelente. Los colorantes muestran además una capacidad de sintetización muy buena.

25

Los colorantes de fórmula I, donde K₂ significa ácido 2-amino-8-hidroxi-naftalen-6-sulfónico copulado en medio ácido, tiñen la poliamida en tonalidades azul oscuro, mientras aquellos colorantes de fórmula I donde R₁ y R₂ significan hidrógeno y K₂ es un componente de copulación de la serie bencénica suministran tonalidades de color marrón.

30

Los colorantes de fórmula I se pueden aplicar en for-

ma de los ácidos libres o de sus sales, especialmente de las sales de metal alcalino o de las sales amónicas. Se mencionan en particular las sales sódicas, de litio o de potasio.

5 Ejemplo 1

27,6 g de p-nitroanilina se diazotan con 50 cc de ácido clorhídrico y 13,8 g de nitrito sódico a 10°C en solución acuosa (unos 700 cc). El exceso de ácido nitroso se retira mediante ácido amidosulfónico. Se agregan 26,05 g de p-cresidina en 450 cc de agua a una temperatura de 60°C, y se disuelve mediante adición de 14 cc de ácido clorhídrico (19°Bé). La solución se enfría a unos 5°C mediante adición de hielo. La solución de la p-nitroanilina diazotada se vierte en el plazo de 1/2 hora a la solución de p-cresidina. La mezcla resultante se agita a 10°C durante 16 horas y a 30°C durante 2 horas. Se agregan 38 cc de ácido clorhídrico (19° Bé) y una solución acuosa de 14,3 g de nitrato sódico. La mezcla se agita durante 2 a 3 horas a 30° C. Esta solución del componente diazoazoico se vierte, junto con una solución acuosa de 46,5 g de carbonato sódico, a una solución de 48 g de ácido 2,8 dihidroxinaftalen-6-sulfónico y 35 g de carbonato sódico en 700 cc de agua a 15°C. La temperatura de copulación se mantiene a 15°C mediante adición de ácido. La mezcla de reacción se agita durante 16 horas. Después se agrega una solución acuosa de 18 g de sosa. Se calienta a 40°C y se agregan 24,6 g de sulfuro sódico. Después de haber agitado durante 30 minutos se agregan 435 g de cloruro sódico, la mezcla se agita durante otros 30 minutos y se filtra.

30 La pasta del producto de reacción se agita bien con

700 cc de agua, se ajusta a un pH de 4 a 5 con 50 cc de ácido clorhídrico (19° Bé) y se agregan otros 50 cc de ácido clorhídrico (19° Bé). La temperatura se ajusta de 0 a 5°C mediante adición de hielo y se vierte una solución acuosa de 14,8 g de nitrito sódico. Después de agitar durante 3 horas se destruye el exceso en ácido nitroso mediante adición de ácido amidosulfónico.

19,7 g de fenol se disuelven en 200 cc de agua. Se agregan 17,5 cc de solución de hidróxido sódico (40° Bé) y 70 g de carbonato sódico y la mezcla se enfría a 0 - 5°C. La solución del componente diazodisazoico se vierte en la solución del fenol en el plazo de 30 minutos. Esta mezcla se agita durante 16 horas. El colorante se precipita mediante adición de 54 cc de solución de hidróxido sódico (40° Bé) calentamiento a 80°C y adición de 660 g de cloruro sódico y después de agitar durante 30 minutos se separa por filtración.

El colorante muestra una excelente capacidad de sinterización sobre poliamida y tiñe esta fibra en tonalidades negras tirando a rojo intensas.

En lugar del fenol se pueden emplear cantidades molares correspondientes de los componentes de copulación mencionados a continuación obteniéndose colorantes que asimismo son muy adecuados para teñir poliamidas..

K_2H	Tonalidad de color sobre poliamida.
o-cresol	negro
ácido fenol-o-sulfónico	negro tirando a rojo

	resorcina	negro
	m-aminofenol	negro
	ácido 1,3-fenilendiamin-4-sulfónico	negro
	ácido 2,4-toluilendiamin-5-sulfónico	negro
5	1-(p-sulfofenil)-3-metil-5-hidroxi- pirazol	negro

Ejemplo 2

48,4 g de 4-nitro-4'-aminoazobenceno se diazotan en solución acuosa con 93 cc de ácido clorhídrico (19° Bé) y 13,8 g de nitrito sódico a 15 - 20°C. Se copula como en el ejemplo 1 con ácido 2,8-dihidroxinaftalin-6-sulfónico, se reduce con sulfuro sódico, se filtra, se diazota y se copula con fenol. El colorante tiñe la poliamida de color marrón rojizo.

15 Ejemplo 3

El compuesto diazoazoico obtenido según el ejemplo 1 de p-nitroanilina y p-cresidina se ajusta a un pH de 2,5 mediante adición de 60 - 65 cc de solución de sosa al 20 %. Esta solución se añade a una suspensión de ácido 2-amino-8-hidroxinaftalen-6-sulfónico que se ha preparado de la manera siguiente:

47,8 g de ácido 2-amino-8-hidroxinaftalen-6-sulfónico se agita con agua y se disuelve mediante adición de unos 50 cc de solución al 20 % de carbonato sódico. La temperatura de 10°C se ajusta mediante adición de ácido y se agrega 20 cc de ácido clorhídrico (19° Bé) con lo cual se precipita el ácido 2-amino-8-hidroxi-6-sulfónico.

Después de agregar 300 cc de una solución al 20 % de acetato sódico se agita la mezcla durante 16 horas. El producto de reacción se ajusta a un pH de 7 con 80 cc de solu-

5 ción de hidróxido sódico (40° Bé) y se agregan 25 g de carbonato sódico. Después de calentar a 35°C se agrega una solución de 22,2 g de sulfuro sódico en 100 cc de agua y se continúa la agitación durante 40 minutos. El colorante aminodisazoico se aísla por adición de 30 g de bicarbonato sódico y 425 g de cloruro sódico, se agita durante otros 10 minutos y se separa por filtración. La pasta de este colorante aminodisazoico se agita con 80 cc de agua durante 18 horas y después se diazota mediante adición de hielo, 50 cc de ácido clorhídrico (19° Bé) y 60 cc de solución de nitrito sódico (23 %) a 0 - 5°C. La solución del colorante diazodisazoico se vierte en el plazo de 30 minutos en una mezcla de 260 cc de agua, 19,7 g de fenol, 17,5 cc de solución de hidróxido sódico (40° Bé) y 70 g de carbonato sódico. 15 Esta mezcla se ajusta a un volumen de 1 litro, a una temperatura de 0-5°C mediante adición de agua e hielo. Después de 16 horas ha terminado la copulación y el colorante se precipita mediante adición de 660 g de cloruro sódico y se separa por filtración.

20 El colorante secado tiñe las fibras de poliamida en tonalidades negras verdosas.

El fenol se puede sustituir por los siguientes componentes de copulación en las mismas proporciones molares y se obtienen colorantes adecuados para teñir poliamidas.

25

<u>K₂H</u>	Tonalidad de color sobre poliamida
o-cresol	negro tirando a verde
p-cresol	" " "

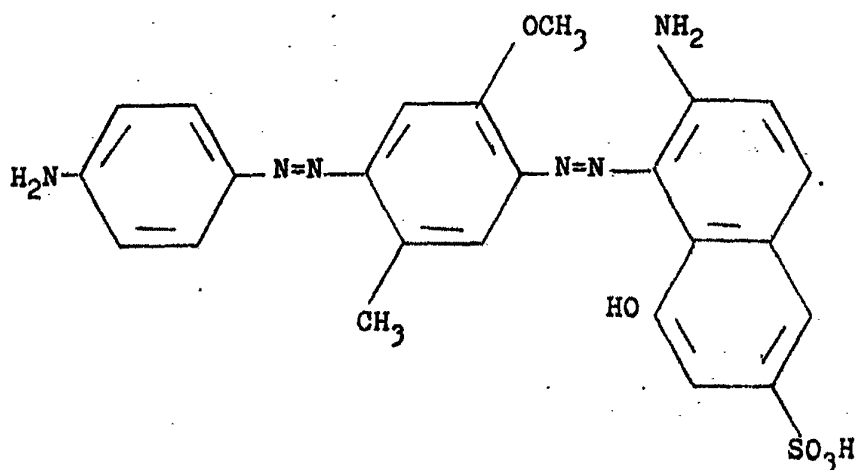
30

	ácido fenol-o-sulfónico	negro tirando a verde
	resorcina	" " "
5	ácido 1,3-fenilendiamina-4-sulfónico	negro tirando a azul
	ácido 2,4-toluilendiamina-5-sulfónico	negro
	m-fenilendiamina	negro tirando a azul
10	ácido 2,8-dihidroxinaftalen-6-sulfónico	azul oscuro.

Ejemplo 4

El colorante amino disazoico de fórmula

15



20

25 se diazota según el ejemplo 3 y en un medio débilmente ácido se copula con ácido 2-amino-8-hidroxinaftalen-6-sulfónico (47,8 g), Mediante adición de 350 cc de una solución acuosa al 20% de acetato sódico se ajusta, a una temperatura de 5°C, a un pH de 4,5. Esta mezcla se agita durante
30 16 horas. Mediante lenta adición de 80 g de bicarbonato

sódico se ajusta el pH a 6. La mezcla se agita ahora durante 2 horas y se lleva a un pH de 9,5 mediante adición de 40 cc de solución de hidróxido sódico (40° Bé). Para aislar el colorante la mezcla se calienta a 80°C y el colorante se precipita con cloruro sódico (10 % con respecto al volumen). El colorante tinte la poliamida en tonalidades azul oscuro.

Ejemplo 5

Se repite el ejemplo 3 con la excepción de que en lugar de 27,6 g de p-nitroanilina se emplean 31,7 g de p-nitro-o-cloroanilina. Como componente de copulación final K_2H se emplea en lugar de fenol, ácido fenol-o-sulfónico o ácido 1,3-fenilendiamina-4-sulfónico. Los dos colorantes tinen la poliamida de color negro tirando a verde, o bien tirando a azul.

Ejemplo 6

24,2 g de 4-nitro-4'-aminoazobenceno se diazotan en solución acuosa con 40 cc de ácido clorhídrico (19° Bé) y 7 g de nitrito sódico. El exceso en ácido nitroso se destruye con ácido amido sulfónico después de agitar durante 3 horas. 25,9 g de ácido 2-amino-8-hidroxinaftaleno-6-sulfónico se disuelven neutro en 350 cc de agua a 60°C. Esta solución se vierte en una mezcla de 200 cc de agua, 200 g de hielo y 21 cc de ácido clorhídrico (19° Bé) y el ácido 2-amino-8-hidroxinaftalen-6-sulfónico se precipita en forma finamente particulada. La solución del 4-nitro-4-amino-azobenceno diazotado se agrega, en el plazo de 1 hora a esta suspensión y el pH se ajusta a 4,5 mediante adición de 150 cc de solución al 20 % de acetato sódico. Después de agitar durante 16 - 20 horas se ajusta el pH a 7 median-

te adición de unos 40 cc de solución de hidróxido sódico (40° Bé). Se agregan 10 g de carbonato sódico hasta un pH de 8,5 y la mezcla se calienta a 35°C. Se añade entonces una solución acuosa de 10,7 g de sulfuro sódico y la mezcla se agita durante 40 minutos. El colorante reducido se precipita por adición de primeramente 15 g de bicarbonato sódico, (pH 9,5 a 10) y después 400 g de cloruro sódico. Se continúa la agitación durante otros 10 minutos y el colorante se separa por filtración. La pasta del colorante reducido se agita con 400 cc de agua. Se añade 50 cc de ácido clorhídrico e hielo, y el colorante se diazota a 0 - 5° C con 7 g de nitrito sódico. Después de agitar durante 3 horas se destruye el exceso de ácido nitroso con ácido amidosulfónico. A esta solución se agrega una solución acuosa débilmente ácida de 25,2 g de ácido 2-amino-8-hidroxinaftalen-6-sulfónico y después 150 cc de solución de acetato sódico (20 %). La mezcla se agita durante 24 horas a un pH de 4,5. Se agregan entonces 55 cc de una solución acuosa de amoniaco (25 %), La mezcla se calienta a 80°C y el colorante se precipita con 110 g de cloruro sódico.

El colorante tinte la poliamida de color azul oscuro. Si en lugar de ácido 2-amino-8-hidroxinaftalen-6-sulfónico, como componente de copulación final, se emplea fenol entonces se procede como sigue:

9,9 g de fenol se disuelven en 130 cc de agua y 9 cc de lejía sódica (40° Bé), se mezcla con 35 g de sosa e hielo. El colorante disazoico diatitado se agrega en el plazo de 1/2 hora a esta solución fenólica. La mezcla de copulación se agita durante 16 horas. Para aislar el colorante se calienta a 80°C, se mezcla con 90 g de cloruro sódico

co y después de agitar durante 15 minutos se filtra.

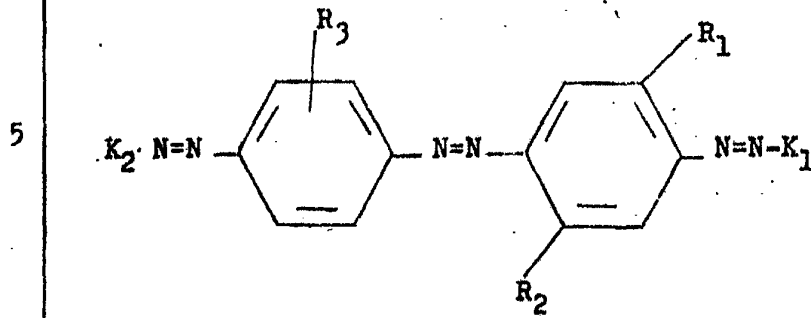
El colorante tinte la poliamida en fuertes tonalidades marrones.

5 En lugar del fenol se pueden copular en igual forma ácido fenol-o-sulfónico, ácido 1,3-fenilendiamin-4-sulfónico ó 1-(p-sulfofenil)-3-metil-5-hidroxipirazol, suministrando asimismo colorantes que tinen la poliamida en tonalidades marrones.

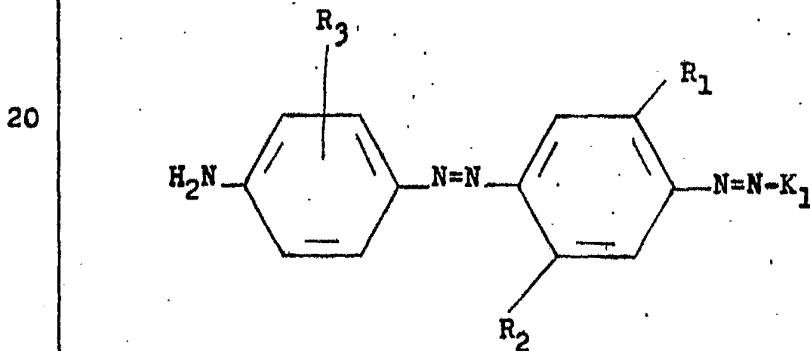
NOTA

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
15 constar que el invento corresponde a una solicitud de Patente presentada en la República Federal Alemana con el número P 24 21 654.4 de 4 de mayo de 1974, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del
20 referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COLORANTES TRISAZOICOS ; caracterizándose por lo siguiente:

25 1.- Procedimiento para la obtención de colorantes trisazoicos que contienen 1 ó 2 grupos ácido sulfónico, que en forma del ácido libre corresponden a la fórmula:



10 donde K_1 significa el resto del ácido 2,8-dihidroxi-nafta-
len-6-sulfónico (copulado en medio alcalino) ó el ácido 2-
amino-8-hidroxi-naftalen-6-sulfónico (copulado en medio áci-
do), K_2 significa el resto de un componente de copulación,
15 R_1 significa hidrógeno o metoxi, R_2 significa hidrógeno ó
metilo y R_3 significa hidrógeno o cloro, caracterizado por-
que compuestos amino disazoicos diazotados de fórmula:

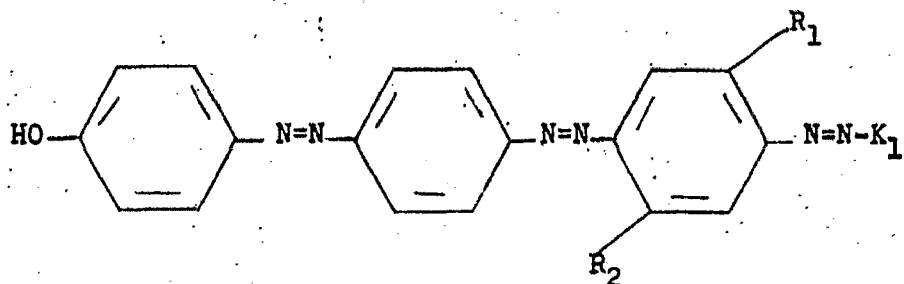


25 donde R_1 , R_2 y R_3 y K_1 tienen el significado indicado en
la reivindicación 1, se copulan con componentes de copula-
ción de fórmula

30 K_2H

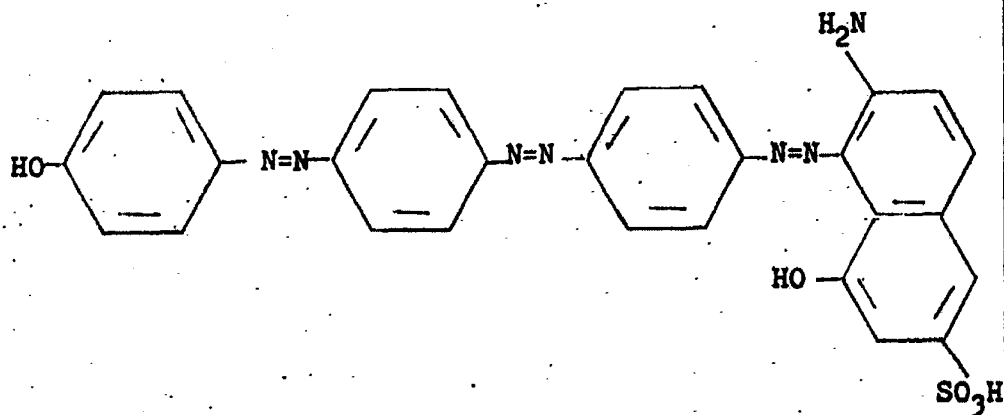
donde K_2 tiene el significado indicado en la reivindicación 1.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los colorantes trisazoico que en forma del ácido libre corresponden a la fórmula



donde K_1 significa el resto del ácido 2,8-dihidroxi-naftalen-6-sulfónico o del ácido 2-amino-8-hidroxi-naftalen-6-sulfónico (copulado en medio ácido), R_1 significa hidrógeno o metoxi, y R_2 significa hidrógeno o metilo.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el colorante corresponde a fórmula

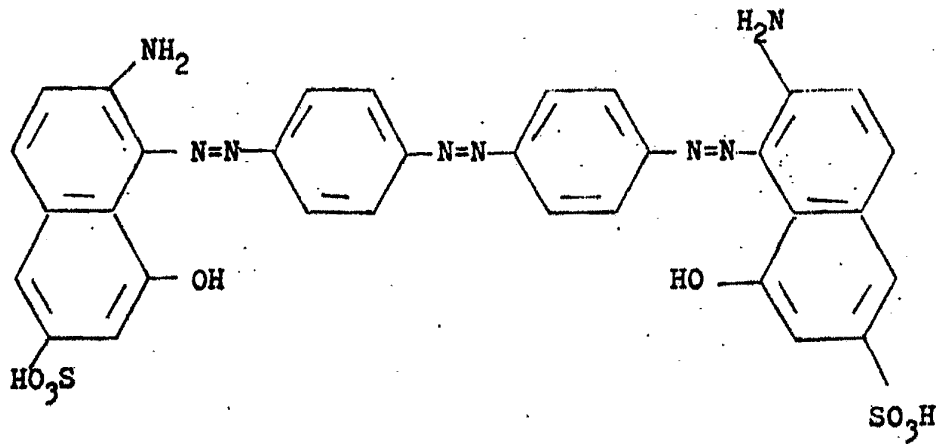


4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el colorante corresponde a fórmula

5

10

15



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

20

Esta Memoria consta de 15 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, -2 OCT. 1975

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

A. GONZÁLEZ ANDRÉS Y ENRIQUE
Abogado de la Sociedad Anónima