



10	ES	11	NUMERO	10	A2
12	15	13	07	09	
14	FECHA DE PRESENTACION				
	13 ABR 1976				

CERTIFICADO DE ADICION

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
31	NUMERO				
	P 25 36 466.3		16 de agosto de 1.975		REP. FEDERAL ALEMANA

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	61	PATENTE A LA CUAL SE ADICIONA
			C09B		396.041

62	TITULO DE LA INVENCIÓN
	Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 396.041, concedida el 17 de octubre de 1.973, por: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COLORANTES AZOICOS

71	SOLICITANTE (S)
	CASELLA FARBWERKE MAINKUR AKTIENGESELLSCHAFT

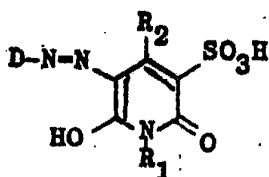
DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Hanauer Landstrasse 526, 6000 Frankfurt a.M.-Fechenheim, República Federal Alemana.

72	INVENTOR (ES)
	Dr. Ernst HEINRICH., Dr. Rolf MULLER

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
	GOMEZ-ACEBO

El objeto de la patente principal nº 396.041 es un procedimiento para la obtención de nuevos colorantes azóicos hidrosolubles de la fórmula general



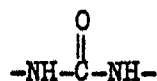
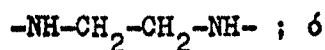
5 En esta fórmula general I significa D el resto de un componente diazótico, R_1 significa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, alquenilo, cicloalquilo, cicloalquenilo o arilo, en caso dado sustituido, o un grupo amino en caso dado sustituido, R_2 significa un átomo de hidrógeno o un resto alquilo, o cicloalquilo en caso dado sustituido o un resto aromático en caso dado sustituido.

15 Los restos D del componente diazótico se pueden derivar de todas las aminas aromáticas o heterocíclicas diazotables, insustituidas o sustituidas, conocidas en la química de los colorantes azóicos.

20 De entre los colorantes de la solicitud principal son especialmente valiosos aquéllos que contienen como mínimo una agrupación reactiva con la fibra, que sea capaz de reaccionar con la fibra a teñir bajo la formación de un enlace covalente. Así, los restos R_1 y/o R_2 y/o el componente diazótico pueden contener la agrupación

-Z - X

donde $-Z-$ = $\begin{matrix} -N- \\ | \\ R_3 \end{matrix}$, donde R_3 significa hidrógeno o alquilo con hasta 4 átomos de carbono; ó

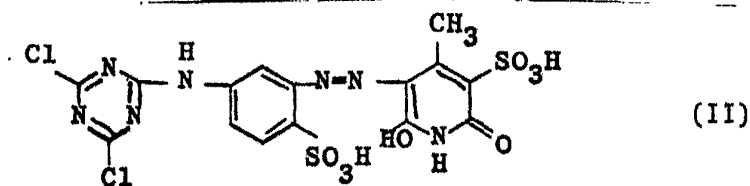


5 y -X significa el resto de un componente reactivo de éstos, que bien contiene un sustituyente disociable como anión o un sustituyente disociable neutro, o el resto de un ácido carboxílico α, β -insaturado.

R_1 se puede componer también de la agrupación -Z-X.

10 Restos reactivos X, que enlazados a través del miembro de puente -Z- pueden estar presentes en los colorantes según la patente principal, son, entre otros, restos de heterociclos, tales como s-triazin-2-ilo y pirimidin-2-ilo ó -4-ilo, que como mínimo en una de las posiciones 2, 4 ó 6 restantes contienen un átomo de bromo o, preferentemente, un átomo de cloro, 15 un átomo de flúor o un grupo alquilsulfónico, o un grupo amónico cuaternario o el grupo piridinio o el grupo dimetilhidrazinio.

En ulterior desarrollo del objeto de la patente principal se ha descubierto ahora que el colorante de fórmula II

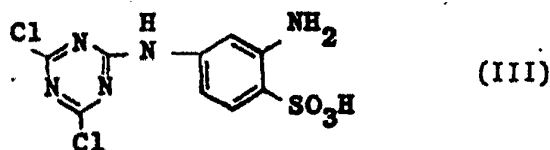


20 tiene propiedades colorísticas especialmente valiosas.

El colorante sirve para el teñido de fibras de celulosa nativa o regenerada, que se puede presentar en cualquier forma de elaboración y también en mezclas con otras fibras, por ejemplo, sintéticas.

Los teñidos obtenidos muestran una excelente solidez a la luz en mojado, una buena solidez al agua de baño colorada y buenas hasta muy buenas solidez a la luz, solidez al lavado a 60 y 95°C, solidez al sudor ácido y alcalino y buena estabilidad contra el tratamiento ácido y alcalino. Otra ventaja especial del colorante consiste en su reducida tendencia al bloqueo con respecto a los colorantes reactivos de ftalocianina en la obtención de teñidos verdes.

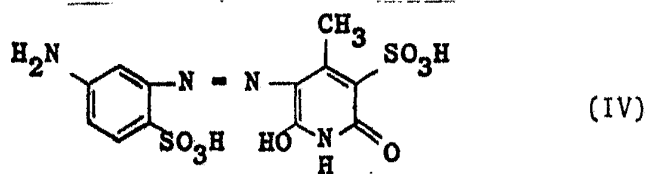
La obtención del colorante se puede lograr haciendo reaccionar primeramente ácido 2,4-diaminobencenosulfónico con cloruro cianúrico al componente diazótico III



diazotando éste y copulando con ácido 6-hidroxi-4-metil-2-piridon-3-sulfónico, que se puede presentar en cualquier forma tautómera arbitraria.

La diazotación del componente diazótico II se efectúa en forma en sí conocida con un medio cededor de ácido nitroso, preferentemente con nitrito sódico en medio ácido acuoso a temperaturas entre -2 y +25°C, preferentemente 0 hasta +5°C. La copulación se efectúa asimismo en medio acuoso a un pH superior a 4, preferentemente en la zona pH entre 6 y 7 y a temperaturas desde -2 hasta +25°C, preferentemente entre +10 y +25°C.

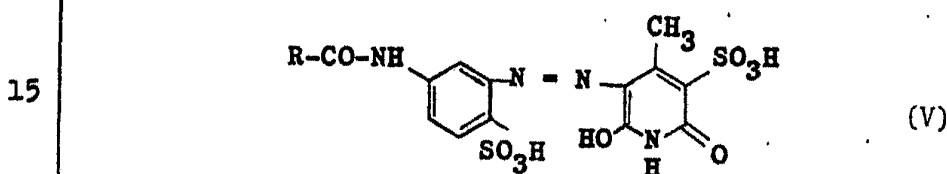
Otra posibilidad para la obtención del colorante de la presente invención consiste en hacer reaccionar el colorante de fórmula IV



o una de sus formas tautómeras con cloruro cianúrico. El compo-
nente de copulación de piridona presente en el colorante de fór-
mula II según la presente invención puede estar también presente
5 en sus formas tautómeras.

La reacción del colorante de fórmula IV con cloruro
cianúrico se efectúa preferentemente en medio acuoso a tempera-
turas inferiores a 20°C, preferentemente a 0 hasta 45°C y a valo-
res pH entre 6 y 8. Convenientemente se pone aquí tanto el clo-
10 ruro cianúrico como también el colorante de fórmula III en una
repartición lo más fina posible.

La obtención del colorante de fórmula IV se puede efec-
tuar por saponificación del grupo acilamino del colorante de
fórmula general V.

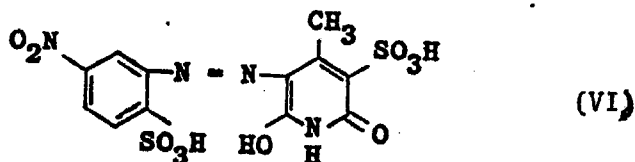


(En esta fórmula significa R un resto hidrocarburo alifático o
aromático, preferentemente un resto alifático inferior, por ejem-
plo, el resto metilo). Esta saponificación se efectúa convenientemente
15 en medio acuoso en presencia de un ácido fuerte, inorgánico
o u orgánico. Preferentemente se emplean como ácidos los ácidos
20 inorgánicos fuertes tales como, por ejemplo, ácido clorhídrico o
ácido sulfúrico. La saponificación se desarrolla en principio ya
a temperatura normal. En interés de una duración de la reacción
lo más óptima posible se efectuará preferentemente a temperatu-

ras entre 70 y 100°C.

5 La obtención del colorante de fórmula general V se efectúa en forma en sí conocida por diazotación de un ácido 4-acilamino-2-amino-bencenosulfónico en medio acuoso ácido a temperaturas entre 0 y +20°C y copulación del compuesto diazónico obtenido en medio acuoso a un pH superior a 4, preferentemente entre 6 y 8, a temperaturas entre +10 y +20°C con ácido 6-hidrox-10 xi-4-metil-2-piridon-3-sulfónico, o bien una de sus formas tautómeras.

10 Otra posibilidad para obtener el colorante de fórmula IV consiste en la reducción del grupo nitro del colorante de fórmula VI al grupo amino



15 Esta reducción se puede efectuar en forma en sí conocida, por ejemplo, con soluciones acuosas de sulfuros o hidrosulfuros alcalinos, tales como, por ejemplo, Na₂S o NaHS, a temperaturas entre 40 y 80°C.

20 La obtención del colorante de fórmula general V se efectúa en forma en sí conocida por diazotación de ácido 4-nitro-2-amino-bencenosulfónico en medio acuoso ácido a temperaturas entre 0 y 20°C y copulación del compuesto diazónico obtenido en medio acuoso a valores pH superiores a 4, preferentemente entre 6 y 8 a temperaturas entre +10 y +20°C con ácido 6-hidrox-10 xi-4-metil-2-piridon-3-sulfónico, o bien una de sus formas tautómeras.

Ejemplo 1

a) 188 g de ácido 2,4-diamino-bencenosulfónico se disuelven neutro en unos 6000 cc de agua. A esta solución se agregan a 0 hasta +5°C 190 g de cloruro cianúrico, disueltos en acetona, y simultáneamente se mantiene con unos 100 cc de lejía sódica 10-n el pH entre 6 y 7. Cuando ya no se puede demostrar ningún ácido 2,4-diamino-bencenosulfónico más se mezcla la solución neutra con 70 g de nitrito sódico y entonces a 0 hasta +3°C se mezcla con 250 cc de ácido clorhídrico 10-n y hielo. Terminada la diazotación se agrega la suspensión diazótica a 205 g de ácido 6-hidroxi-4-metil-2-piridon-3-sulfónico, disueltos en 1000 cc de lejía sódica 2-n, se mezcla con 100 g de bicarbonato sódico y se agita hasta terminar la copulación. Se agregan entonces 50 g de fosfato sódico primario y el pH se ajusta a 7, el colorante se precipita mediante adición de 700-800 g de cloruro potásico, se separa por filtración y se seca a 30-40°C en vacío. Se obtiene un polvo amarillo que tiñe el algodón, por ejemplo, según el procedimiento descrito a continuación, en forma sólida al mojado en tonalidades brillantes, amarillas tirando a verde. El rendimiento, referido al colorante puro, asciende a un 94 % de la teoría.

b) 10 g de hilo de algodón se tiñen en 200 cc de una flota de teñido de 0,11 g del colorante obtenido según el apartado a), 16 g de sal de Glauber y 2 g de sal de sosa durante 1 hora a 40°C, a continuación se enjuaga y se saponifica. Se obtiene un teñido fuerte, brillante, amarillo tirando a verde con muy buenas solídeces a la luz, al lavado y al sudor.

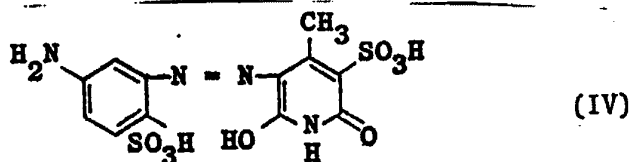
c) Un tricot de algodón se tiñe con 0,9 % del colorante obtenido según el apartado a), calculado al 100 %, y un 2 % de Reactive Blue C.I. 38 (producto comercial), 80 g/l de sal de Glauber

y 10 g/l de sosa, durante 30 minutos a 40°. Después se calienta a 80° y se tiñe durante otra hora a 80°. Se obtiene un teñido verde fuerte con excelentes solidez a la luz, al lavado y al sudor.

5 Para lograr un teñido igual de fuerte se han de emplear de un colorante similar según DOS 1 948 354 2,1 % de colorante, calculado al 100 %, así como un 4 % de Reactive Blue C.I. 38 (producto comercial).

Ejemplo 2

10 a) 19 g de cloruro cianúrico se disuelven en 40 cc de acetona. Esta solución se mezcla con 100 g de hielo y 40 cc de agua. A la suspensión formada se agregan entre 0 y +5°C la suspensión de 42 g del colorante de fórmula IV



15 en 500 cc de agua. A continuación se ajusta el pH, mediante adición de unos 15 g de hidrógenocarbonato sódico a 7,0, terminada la copulación se separa el colorante de la presente invención mediante adición de 50 g de cloruro potásico y se aísla y seca en la forma usual. El rendimiento, referido al colorante puro,
20 asciende a un 100 % de la teoría.

Obtención del colorante de fórmula IV

b) 23 g de ácido 2-amino-4-acetilamino-bencenosulfónico se diazo-
tan análogo al procedimiento descrito en el ejemplo 1 y se copu-
la con ácido 6-hidroxi-4-metil-2-piridon-3-sulfónico. A la sus-
25 pensión de colorante obtenida se agregan 4 % en volumen, referido

al volumen de la suspensión del colorante, de ácido sulfúrico concentrado y se agita durante 3 horas a 100°. A continuación se neutraliza con lejía sódica, se enfría a temperatura ambiente, se separa por succión y se seca. Rendimiento: 90 % de la teoría.

5

NOTA .-

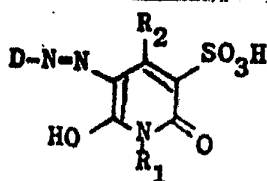
Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente descritas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

10

REIVINDICACIONES

1.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal N° 396.041 por procedimiento para la obtención de colorantes azóicos de fórmula general

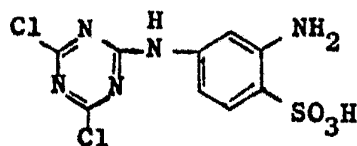
15



I

donde D significa el resto de un componente diazótico, R₁ significa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, alquénilo, cicloalquilo, cicloalquénilo o arilo, en caso dado sustituido o un grupo amino en caso dado sustituido, R₂ significa un átomo de hidrógeno o un resto alquilo o cicloalquilo, en caso dado sustituido, o un resto aromático, en caso dado sustituido, caracterizado porque una amina de fórmula II

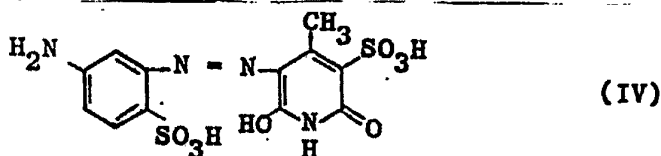
20



III

se diazota en medio acuoso, ácido, y el compuesto diazótico obtenido se copula en medio acuoso débilmente alcalino con ácido 6-hidroxi-4-metil-2-piridon-3-sulfónico.

5 2.- Procedimiento para la obtención del colorante azótico según la reivindicación 1, caracterizado porque un colorante azótico de fórmula IV



se hace reaccionar en medio acuoso a un pH entre 4 y 9 con cloruro cianúrico.

10 3.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 396.041, concedida el 17 de octubre de 1973, por: Procedimiento para la obtención de colorantes azóticos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid, 13 OCT. 1976
CASSELLA FARBERWERKE MAINKUR
AKTIENGESELLSCHAFT.

GÓMEZ ACEBO Y MODEI
Firmados L. García Fernández

