

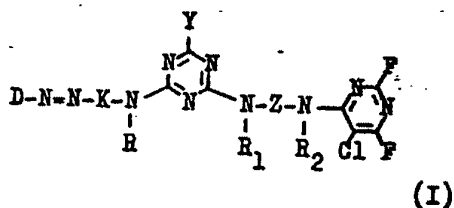


(19) ES	(1) NUMERO 456030	(10) A 1
	(2) FECHA DE PRESENTACION 18 FEB. 1977	

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES:		
(31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
P 26 07 028.0	20.2.76	República Federal Alemana.
(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C09B	
(74) TITULO DE LA INVENCION		
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COLORANTES REACTIVOS LIBRES DE METAL.		
(71) SOLICITANTE (S)		
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Løverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.		
(72) INVENTOR (ES)		
Hans-Samuel Bien, Dietrich Hildebrand.		
(73) TITULAR (ES)		
(74) REPRESENTANTE		
GOMEZ-ACEBO.		

El objeto de la presente invención son los colorantes azóicos libres de metal de fórmula general



5 donde D significa un resto sulfoarilo mono- o bicíclico, K significa un resto fenileno, sulfonaftileno o hidroxisulfonaftileno, en caso dado sustituido, Y significa un grupo disociable, preferentemente halógeno, Z significa un resto orgánico divalente, R - R₂ significan H o un sustituyente.

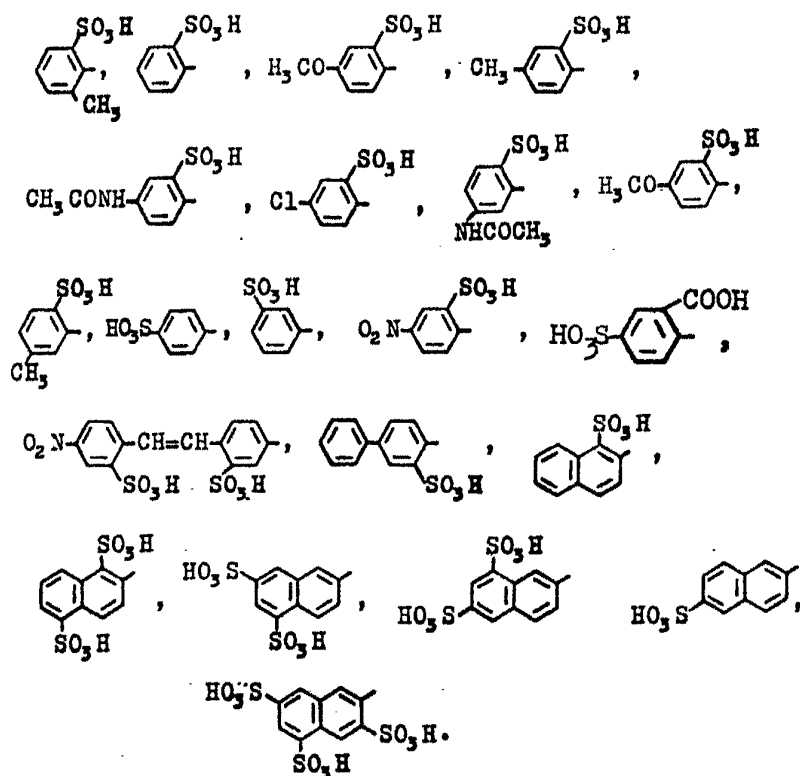
10 Restos D adecuados son especialmente los restos sulfonfenileno y sulfonaftileno, en caso dado sustituidos, que preferentemente están libres de grupos reactivos y de grupos amino acilables. Sustituyentes adecuados son, por ejemplo, halógeno, especialmente Cl y Br, nitro, carboxi, alquilo, especialmente C₁-C₄-alquilo, alcoxi, especialmente C₁-C₄-alcoxi, acilamino.

15 Restos D preferentes son:

a) sulfofenilo, en caso dado sustituido por uno ó dos de los restos siguientes: carboxi, cloro, metoxi, etoxi, nitro, metil-sulfona, alquilo, disulfimida.

20 b) sulfonaftilo, en caso dado sustituido por 1 - 3 de los restos siguientes: halógeno, nitro, acilamino.

Como ejemplos sean mencionados los compuestos siguientes:



10 Restos K adecuados son, por ejemplo, fenileno, en caso dado sustituido por 1 - 2 de los restos siguientes: sulfo, carboxi, C₁-C₄-alcoxi, C₁-C₄-alquilo, halógeno, tal como Cl y Br, acilamino, ureído, disulfimida, trifluórmétilo, fenoxi, metilsulfona.

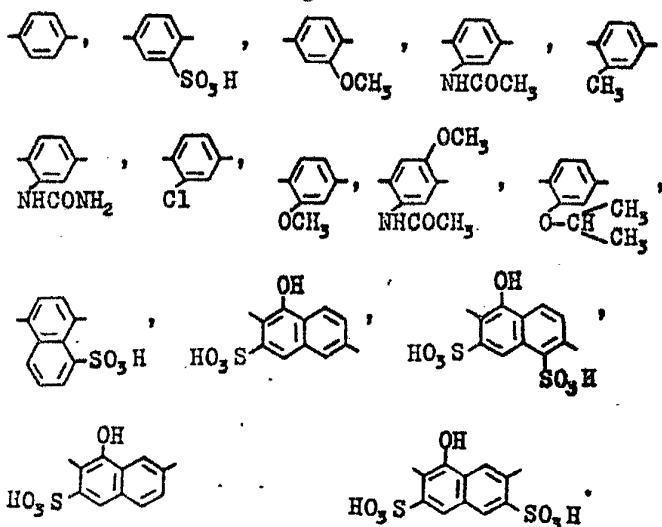
15 Restos sulfonaftileno e hidroxisulfonaftileno adecuados son, por ejemplo, los restos sulfonaftileno-2 y 1-hidroxisulfonaftileno-2, que en caso dado pueden llevar ulteriores sustituyentes, tales como sulfo, acilamino, halógeno, nitro.

20 Grupos acilamino preferentes en D y K son C₁-C₄-alquil carbonilamino y fenilcarbonilamino, que, en caso dado, puede estar sustituido por halógeno, especialmente cloro, C₁-C₄-alquilo o C₁-C₄-alcoxi. Grupos disulfimida preferentes en D y K son los grupos C₁-C₄-alquilsulfonilaminosulfonilo o fenilsulfonilamino-

sulfonilo, que en caso dado pueden estar sustituidos en el resto fenilo por halógeno, especialmente cloro, C₁-C₄-alquilo o C₁-C₄-alcoxi,

Como ejemplos sean mencionados los siguientes restos

5 K:



10 Restos R-R₂ adecuados son hidrógeno, además, sin embargo, también alquilo o aralquilo, en caso dado sustituidos, entrando como sustituyentes en consideración especialmente los siguientes: halógeno, ciano, hidroxilo, sulfato, ácido sulfónico, metoxi, etoxi.

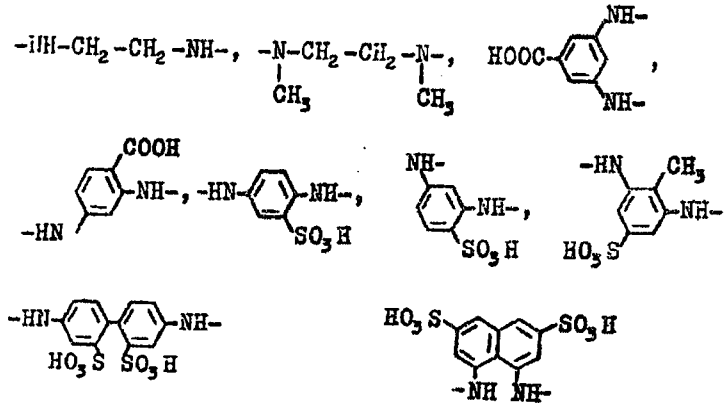
15 Restos alquilo adecuados son aquí, especialmente, aquellos con 1 - 4 átomos de carbono, tales como metilo, etilo, propilo, isopropilo, β-hidroxietilo, β-cianetilo, β-sulfatoetilo, β-sulfoetilo, β-carboxietilo, β-carboetoxibutilo.

20 Restos aralquilo adecuados son especialmente bencilo, o-sulfobencilo, m-sulfobencilo, p-sulfobencilo, p-carboxibencilo.

Restos Y adecuados son especialmente halógeno, tales

como Cl, Br y F.

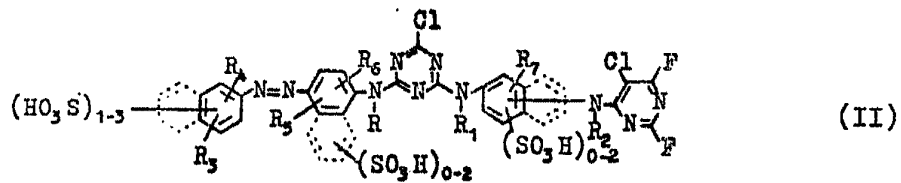
Miembros puente Z adecuados son especialmente fenileno, en caso dado sustituido, naftileno y alquilenos. Como sustituyentes entran aquí especialmente en consideración: sulfo, metilo, metoxi, halógeno, Como ejemplos sean mencionados los siguientes compuestos:



10

Colorantes preferentes son aquéllos de fórmulas

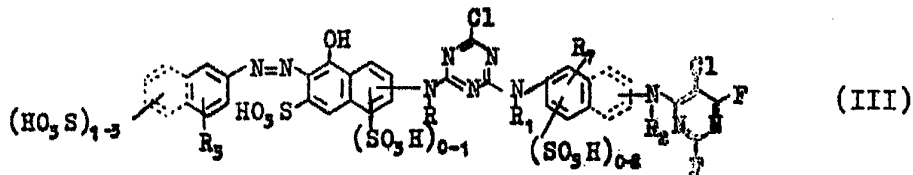
(II)-(III)



R_1-R_2 significan H, CH_3 , $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$, C_2H_5 ;

R_3-R_7 significan H, C_1-C_4 -alquilo, halógeno, acetilamino, metoxi, carboxi, carbalcoxi, disulfimida.

15



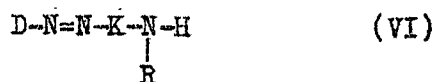
La obtención de los colorantes se puede realizar, por ejemplo, diazotando primeramente las aminas de fórmula



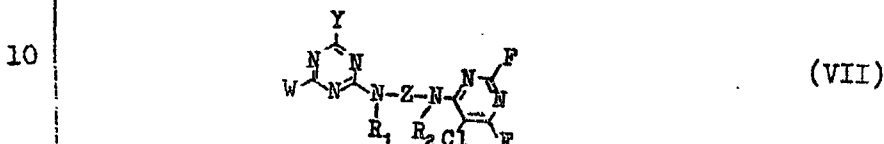
copulando con componentes de copulación de fórmula



y haciendo reaccionar los colorantes azóicos así obtenidos de fórmula



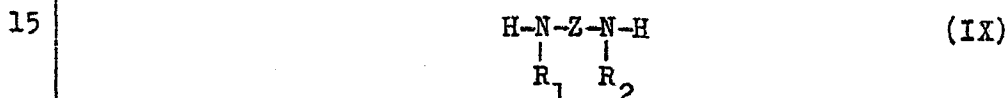
con compuestos de fórmula



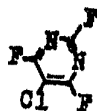
Los compuestos (VII), a su vez, se obtienen por reacción de triazinas de fórmula



con diaminas de fórmula

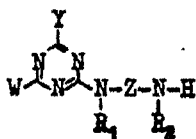


y reacción a continuación con la pirimidina de fórmula



(X)

En lugar de directamente con (VII) se puede hacer reaccionar también (VI) primeramente con (VIII), a continuación con (IX) y finalmente con (X), o, primeramente, se hace reaccionar (VIII) con (IX) a



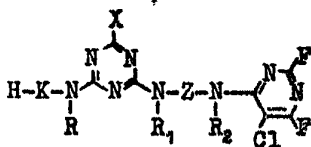
(XI)

ésta entonces con (V) y a continuación con (X). W significa un grupo disociable, preferentemente halógeno.

Las reacciones de (VI) con (VII) o bien de (X) con (IX) y (VIII) se efectúan, en detalle, de la manera siguiente.

Como medio de reacción se emplea agua, en caso dado bajo adición de amidas de ácido, tales como caprolactama, úrea, o también de éteres, tales como dioxano, diglicolmonometiléter. El pH puede variar desde 11 hasta 4, y las reacciones se efectúan en un margen de temperatura de 0 - 50°C.

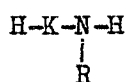
Una ulterior variante de procedimiento consiste en diazotar las aminas (IV) y copular con componentes de copulación de fórmula



(XII)

Los componentes de copulación (XII) se obtienen, por ejemplo, por reacción de los componentes de copulación de fór-

mula



(XIII)

con (VII).

5 Este procedimiento se emplea especialmente para la obtención de colorantes a base de componentes de copulación conteniendo SO_3H .

Aminas (IV) adecuadas son, por ejemplo:

10 ácido dehidrotio-p-toluidinmonosulfónico ó ácido dehidrotio-p-toluidindisulfónico, ácido anilin-2-, -3- y -4-sulfónicos, ácido anilin-2,5-disulfónico, ácido 2,4-dimetilanilin-6-sulfónico, ácido 3-aminobenzotrifluoruro-4-sulfónico, ácido 4-cloro-5-metilanilin-2-sulfónico, ácido 5-cloro-4-metilanilin-2-sulfónico, ácido 3-acetilaminoanilin-6-sulfónico, ácido 4-acetil-aminoanilin-2-sulfónico, ácido 4-cloranilin-2-sulfónico, ácido 3,4-dicloroanilin-6-sulfónico, ácido 4-metilanilin-2-sulfónico, ácido 3-metilanilin-6-sulfónico, ácido 2,4-dimetoxianilin-6-sulfónico, ácido 4-metoxianilin-2-sulfónico y ácido 5-metoxianilin-2-sulfónico, ácido 2,5-dicloroanilin-4-sulfónico, ácido 2-naftilamin-4,8- y -6,8-disulfónico, ácido 1-naftilamin-2-, -4-, -5-, -6- ó 20 -7-monosulfónico, ácido 1-naftilamin-3,6-disulfónico, ácido 2-naftilamin-3,6- y -5,7-disulfónico, ácido 2-naftilamin-3,6,8-trisulfónico, m- y p-nitroanilina, ácido 4-nitroanilin-2-sulfónico, ácido 3-nitroanilin-6-sulfónico y ácido 4-amino-2-acetilaminotolueno-5-sulfónico.

25 Como componentes de copulación para los colorantes p-aminoazóicos son de mencionar: anilina, o- y m-anisidina, o- y m-toluidina, 2,5-dimetilanilina, 3-amino-metoxitolueno, 2,5-dimetoxianilina, N-metilanilina, N-etil-o-toluidina, N-metil-m-anisidina, 3-metilamino-4-metoxitolueno, ácido 1-naftilamin-8-

sulfónico.

Componentes de copulación (XIII) adecuados son:
ácido 2-amino-5-nafteno-7-sulfónico, ácido 2-amino-8-nafteno-6-
sulfónico, ácido 1-amino-8-nafteno-6-sulfónico, así como los
5 correspondientes derivados de N-metilo y N-etilo y los correspon-
dientes ácidos 3,6- y 4,6-disulfónicos.

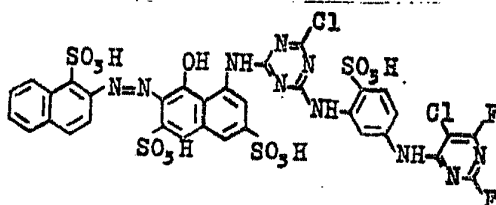
Diaminas (IX) adecuadas son, por ejemplo:
etilendiamina, N,N'-dimetiletilendiamina, 1,2-diamino-propano,
1,3-diamino-propano,
10 ácido 3,5-diamino-, 2,4-diamino-, 2,5-diaminobenzóico,
ácido 2,4-diamino-, 2,5-diamino-, 3,5-diaminobencenosulfónico,
ácido 3,5-diamino-4-cloro-, 3,5-diamino-6-clorobencenosulfónico,
ácido 3,5-diamino-2-metil-, 3,5-diamino-4-metil-, 2,4-diamino-
5-metil-bencenosulfónico,
15 ácido 4,6-diamino-benceno-1,3-disulfónico,
3,3'-biscarboximetoxibenzidina,
ácido 3,3'-benzidin-dicarboxílico,
ácido benzidin-3-sulfónico, ácido benzidin-2,2'-disulfónico,
ácido benzidin-3,3'-disulfónico,
20 ácido 4,8-diamino-naftalen-2,6-disulfónico, ácido 1,3-naftilen-
diamin-8-sulfónico, ácido 3,6-diamino-naftalen-1,5-disul-
fónico, ácido 4,5-diaminonaftalen-2,7-disulfónico,
ácido 4,4'-diamino-estilben-2,2'-disulfónico,
ácido 4,4'-diaminobibencil-2,2'-disulfónico,
25 metil-(4-amino-2-sulfo-bencil)-amina.

Triazinas (X) adecuadas, son, por ejemplo, tricloro-
triazina, tribromotriazina.

Los nuevos colorantes son adecuados para teñir y es-
tampar materiales, que contienen grupos hidroxilo, y N, tales
30 como algodón, lana, etc., según procedimientos usuales.

Las fórmulas indicadas en la descripción son las de los ácidos libres. El teñido se efectúa por lo general con las sales, especialmente las sales alcalinas, preferentemente las sales sódica, potásica o lítica.

5 Ejemplo 1



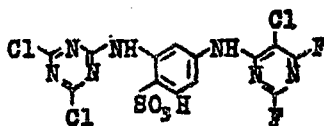
10 En una solución de 6,4 partes de ácido 1-amino-8-hidroxinaftalin-3,6-disulfónico (\cong 0,02 moles) en 95 partes de agua se introducen a 0 - 5° lentamente 11,1 partes del compuesto (libre de sal y de agua) obtenidos según el párrafo 2. El pH de la mezcla de reacción se mantiene aquí en 6 mediante goteado de solución de sosa al 20 %. La mezcla se agita durante varias horas a 0 - 5°. Terminada la reacción se ajusta la mezcla a un pH de 8. Se vierte lentamente la suspensión obtenida por diazo-

15 tación de 4,5 partes de ácido 2-amino-naftalin-1-sulfónico (\cong 0,02 moles). Durante la copulación se mantiene el pH entre 7 y 8 mediante goteado de solución de sosa al 20 %. Después de agregar la sal diazónica se calienta la mezcla a 20 - 25°. Terminada la copulación se ajusta la mezcla de reacción a un pH

20 de 5. El colorante precipitado se separa por succión, se lava con solución al 5 % de sal común y se seca a 60°.

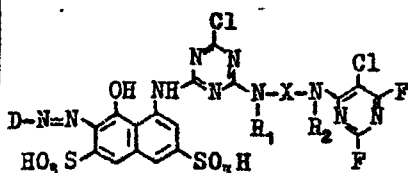
Sobre algodón se obtiene un teñido rojo tirando a azul brillante.

1.2

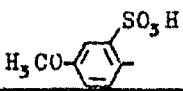

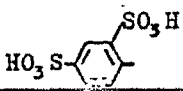

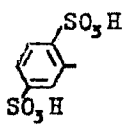

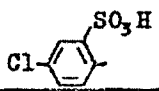
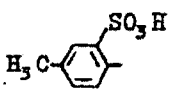
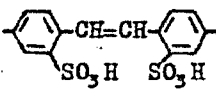
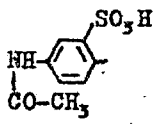

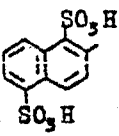

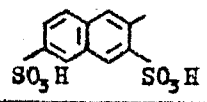

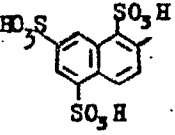
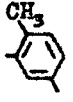


En una solución de 16,8 partes de producto de condensación de ácido 2,4-diaminobencenosulfónico y 2,4,6-trifluor-5-cloro-pirimidina (\cong 0,05 moles) en 300 partes de agua se introducen a 20 - 25° lentamente 10,2 partes de cloruro cianúrico (\cong 0,055 moles). El pH se mantiene entre 4 y 5 mediante goteado de solución de sosa al 20 %. Terminada la reacción se sala el producto de reacción mediante lenta adición de 40 partes de cloruro sódico. La suspensión se calienta a 70°, con lo que cristaliza el producto en agujas bonitas. El producto de reacción se separa por succión a 20 - 25°, se lava con solución al 10 % de sal común y se seca a 60°.

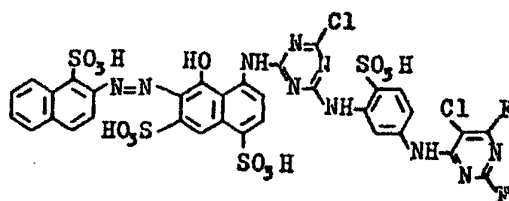
Análogo al ejemplo 1 se pueden obtener también los siguientes colorantes:



	D	X	R ₁	R ₂	Tonalidad de color
15			H	H	rojo tirando algo a azul
			H	H	rojo tirando algo a azul
			H	H	rojo tirando a azul
			H	H	rojo brillante
20			H	H	rojo brillante

	D	X	R ₁	R ₂	Tonalidad de color
			H	H	rojo tirando a azul
			H	H	rojo brillante
			H	CH ₃	rojo brillante
5		-CH ₂ -CH ₂ -	H	H	rojo tirando algo a azul
			H	H	rojo tirando algo a azul
			H	CH ₃	rojo claro tirando a azul
10			H	H	rojo claro tirando a azul
			H	H	rojo claro tirando a azul
			H	CH ₃	rojo claro tirando a azul

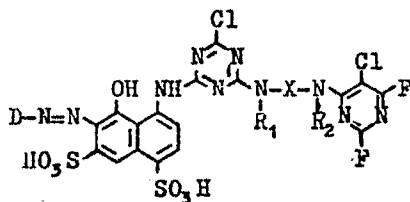
Ejemplo 16



5 En una solución de 6,4 partes de ácido 1-amino-8-hi-
droxinaftalin-4,6-disulfónico ($\hat{=} 0,02$ moles) en 40 partes de
agua y 1,5 partes de lejía sódica (aproximadamente al 50 %) se
introducen a 0 - 5°, lentamente, 11,1 partes del compuesto
obtenido según el ejemplo 1.2. Aquí se mantiene el pH en 6
mediante goteado de solución de sosa al 20 %. La mezcla de reac-
ción se mantiene durante 1 hora a 0 - 5° y a continuación se
10 agita durante varias horas a 20 - 25°. Terminada la reacción
se vuelve a enfriar a 0 - 5° y se ajusta a un pH de 8. Se vierte
entonces lentamente la suspensión obtenida por diazotación de
4,5 partes de ácido 2-aminonaftalin-1-sulfónico ($\hat{=} 0,02$ moles).
Durante la copulación se mantiene el pH entre 7 y 8 mediante
15 goteado de solución de sosa al 20 %. Después de la adición de
la sal diazónica se calienta la mezcla a 20 - 25°. Cuando haya
terminado la copulación se ajusta la mezcla de reacción a un
pH de 5. El colorante precipitado se separa por succión, se la-
va con solución al 5 % de sal común y se seca a 60°.

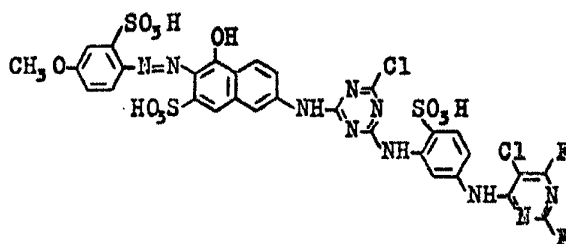
20 Sobre algodón se obtiene un teñido rojo brillante.

Análogo al ejemplo 16 se pueden obtener los siguien-
tes colorantes:



	D	X	R ₁	R ₂	Tonalidad de color
5	17		H	H	rojo brillante
	18		H	H	rojo brillante
	19		H	H	rojo brillante
	20		H	H	rojo brillante
	21		H	CH ₃	rojo tirando algo a azul
10	22	-CH ₂ -CH ₂ -	H	H	rojo tirando a azul
	23	-CH ₂ -CH ₂ -C(CH ₃) ₂ -H	H	H	rojo tirando a azul
	24	-CH ₂ -CH ₂ -	CH ₃	CH ₃	rojo tirando a azul
15	25		H	H	rojo tirando a azul

Ejemplo 26

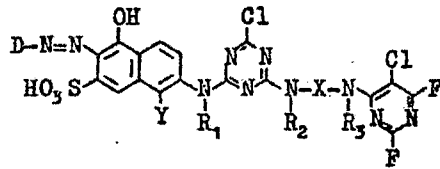


En una solución de 4,8 partes de ácido 6-amino-1-nafteno-3-sulfónico (\cong 0,02 moles) en 75 partes de agua y 7 partes de solución de sosa al 20 % se introducen a 0 - 5° lentamente 11,1 partes del compuesto (libre de sal y de agua) obtenido según el ejemplo 1.2. El pH de la mezcla de reacción se mantiene entre 6 y 6,5 mediante goteado de solución de sosa al 20 %.

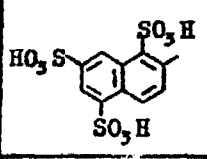

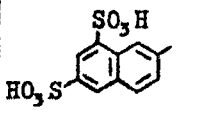

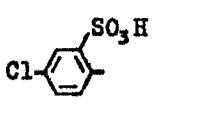
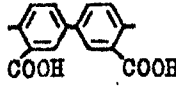
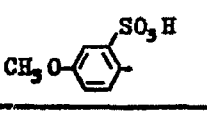

Terminada la reacción se ajusta la mezcla a un pH de 8. Se vierte lentamente la suspensión obtenida por diazotación de 4,1 partes de ácido 4-amino-anisol-sulfónico-(3) (\cong 0,02 moles). Durante la copulación se mantiene el pH entre 7 y 8 mediante goteado de solución de sosa al 20 %. La mezcla de reacción se agita durante 1 hora a 0 - 5° y después durante varias horas a 20 - 25°. Terminada la copulación se ajusta la mezcla a un pH de 5. El colorante cristalino precipitado se separa por succión, se lava con solución al 5 % de sal común y se seca a 60°.

Se obtiene sobre algodón un tejido claro, rojo escarlata.

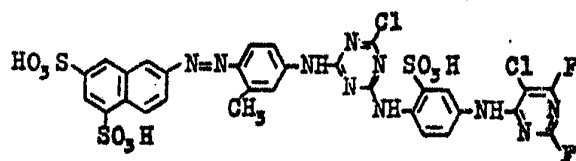
Análogo al ejemplo 26 se pueden obtener también los siguientes colorantes:



	Z	X	R ₁	R ₂	R ₃	Y	Tonalidad de color	
5	27			CH ₃	H	H	H	naranja
	28			H	H	H	H	naranja
	29			H	H	H	H	naranja tirando a amarillo
	30			H	H	H	H	rojo-naranja
	31			H	H	H	H	escarlata
10	32			H	H	H	H	escarlata
	33			H	H	H	H	escarlata
	34			H	H	H	H	rojo-naranja

	D	X	R ₁	R ₂	R ₃	Y	Tonalidad de color
35			CH ₃	H	H	H	naranja
36			CH ₃	H	H	H	rojo-naranja
37			CH ₃	H	H	H	rojo-naranja
38			H	H	H	SO ₃ H	escarlata

Ejemplo 39

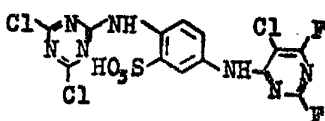


10 En una solución de 8,4 partes de producto de copula-
 ción (libre de sal) de ácido 2-aminonaftalin-5,7-disulfónico
 y m-toluidina en 190 partes de agua se introducen a 20 - 25° len-
 tamente 11,1 partes del compuesto (libre de sal y de agua) dea-
 crito en el párrafo siguiente. Se mantiene el pH entre 6,5 y
 7 mediante goteado de solución de sosa al 20 %. Terminada la
 15 reacción se ajusta la mezcla de reacción a un pH de 5. El pro-
 ducto de reacción se separa por salado con cloruro sódico. El
 colorante se separa por succión, se lava con solución de sal

común y se seca a 60°.

Se obtiene sobre algodón un teñido amarillo tirando a rojo.

39.2



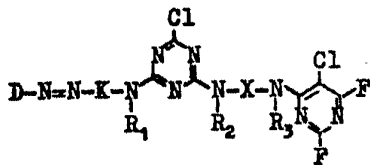
5

10

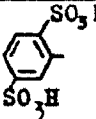
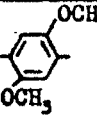
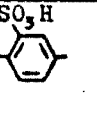
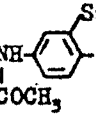

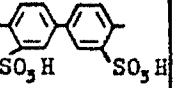
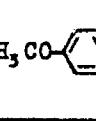

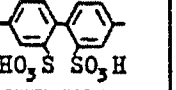
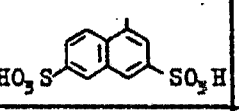
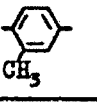
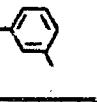
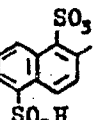
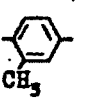
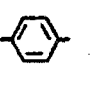
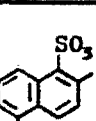

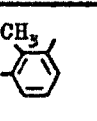
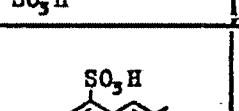

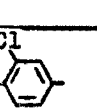
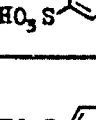

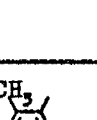
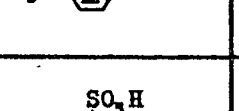


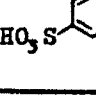

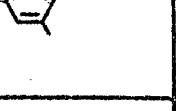
15

En una solución de 16,8 partes de producto de condensación de ácido 2,5-diaminobenzenosulfónico y 2,4,6-trifluor-5-cloropirimidina (= 0,05 moles) en 300 partes de agua se introducen a 0 - 5°, lentamente, 10,2 partes de cloruro cianúrico (= 0,055 moles). El pH se mantiene entre 4 y 5 mediante goteado de solución de sosa al 20 %. La mezcla de reacción se agita durante 2 horas a 0 - 5° y después a 20 - 25°, hasta que ya no se pueda demostrar ningún producto de partida más. La suspensión se calienta a 70°, con lo que cristaliza el producto en cristales bonitos. El producto de reacción se separa por succión a 20 - 25°, se lava con solución de sal común al 5 % y se seca a 60°.

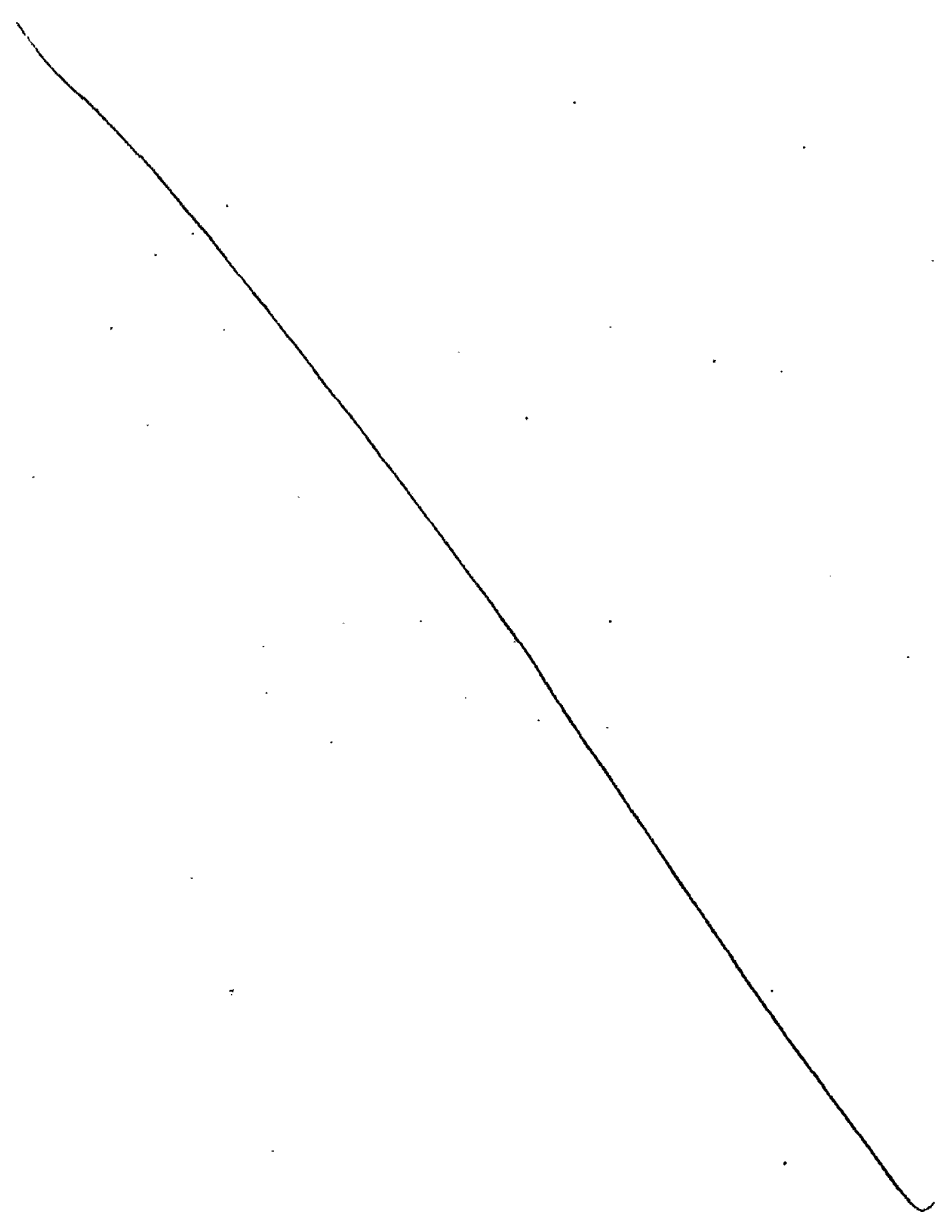
Los siguientes colorantes se pueden obtener análogo al ejemplo 39:



	D	K	X	R ₁	R ₂	R ₃	Tonalidad de color
40				H	H	H	Amarillo tirando a rojo
41				CH ₃	H	H	Amarillo tirando a rojo
42				H	H	H	Amarillo oro
43				H	H	H	Amarillo tirando a rojo
44				H	H	H	Amarillo

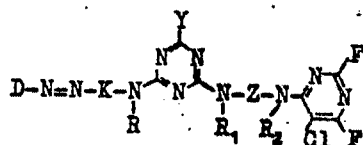
	D	K	X	R ₁	R ₂	R ₃	Tonalidad de color
45				H	H	H	Amarillo oro
46				H	H	H	Amarillo tirando a rojo
47				H	H	H	Amarillo tirando a rojo
48				H	H	H	Amarillo
49				H	H	H	Amarillo
50				H	H	H	Amarillo tirando a rojo
51				H	H	CH ₃	Amarillo oro
52				H	H	H	Amarillo
53				H	H	H	Amarillo
54				H	H	H	Amarillo

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.

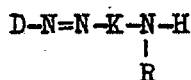


REIVINDICACIONES

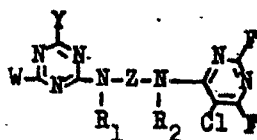
1.- Procedimiento para la obtención de colorantes reactivos libres de metal de fórmula



5 donde D significa un resto arilo mono- o bicíclico, conteniendo grupos ácido sulfónico, K significa un resto fenileno, sulfonaf-tileno o hidroxisulfonaf-tileno, en caso dado sustituido, Y sig-nifica un grupo disociable, preferentemente halógeno, Z signi-10 fica un resto orgánico divalente y $R-R_2$ significa H o un susti-tuyente, caracterizado porque colorantes de fórmula



se hacen reaccionar con compuestos de fórmula

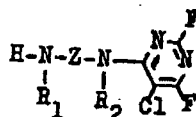


o primeramente con compuestos de fórmula

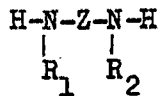
15



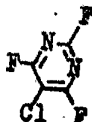
y a continuación con compuestos de fórmula



o con compuestos de fórmula



y a continuación con el compuesto de fórmula



5 donde D, K, R, R₁, R₂, Y y Z tienen los significados indicados más arriba y W significa un grupo disociable.

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

Esta Memoria consta de 23 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 18 FEB. 1977

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

GOMEZ ACEBO Y MODEJ

de p. Firmado: L. Góez Fernández

