



ESPAÑA

05 FEB. 1979

ES

NUMERO

47283 A1

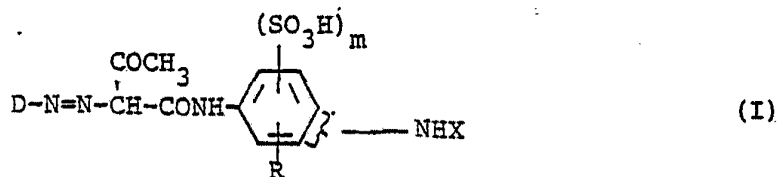
Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la memoria a que se refiere.

FECHA DE PRESENTACION  
25 AGO. 1978

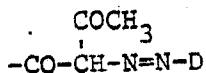
**PATENTE DE INVENCION**

<b>30</b> PRIORIDADES:		
<b>31</b> NUMERO	<b>32</b> FECHA	<b>33</b> PAIS
P 27 38 510.0	26 de Agosto de 1977	República Federal Alemana
<b>47</b> FECHA DE PUBLICIDAD	<b>51</b> CLASIFICACION INTERNACIONAL	<b>62</b> PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C09B	
<b>64</b> TITULO DE LA INVENCION		
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COLORANTES AZOICOS		
<b>71</b> SOLICITANTE (S)		
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Leverkusen-Bayerwerk	República Federal Alemana	
<b>72</b> INVENTOR (ES)		
Erich Krämer		
<b>73</b> TITULAR (ES)		
<b>74</b> REPRESENTANTE		
Gomez-Acebo		

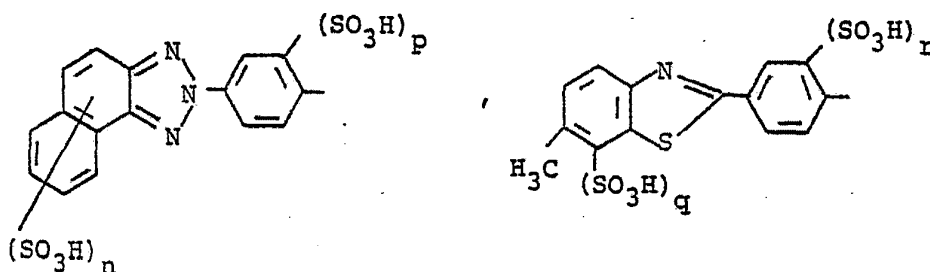
El objeto de la presente invención son nuevos colorantes azoicos que, en forma del ácido libre, corresponden a la fórmula



5 donde X significa hidrógeno, benzoilo, maleinilo o un resto de fórmula

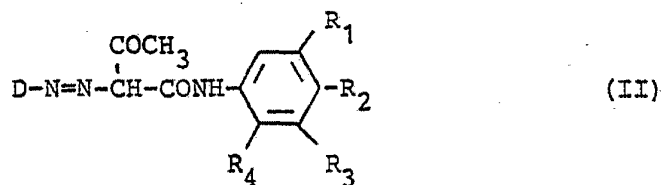


D significa un resto de fórmulas



10 R significa hidrógeno, metilo, etilo, metoxi, etoxi ó cloro, m, p, q y r representan 0 ó 1 y n representa 1 ó 2, bajo la condición de que los colorantes contengan, como mínimo, dos grupos ácido sulfónico, su obtención y empleo para teñir y estampar materiales celulósicos, especialmente papel y algodón.

15 Colorantes preferentes corresponden, en forma del ácido libre, a la fórmula



donde a)  $R_1 = \text{SO}_3\text{H}$ ,  $R_2 = \text{NHX}$ ,  $R_3 = R_4 = \text{H}$ ,

b)  $R_1 = R_4 = \text{H}$ ,  $R_2 = \text{SO}_3\text{H}$ ,  $R_3 = \text{NHX}$ ,

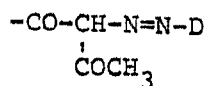
c)  $R_1 = \text{SO}_3\text{H}$ ,  $R_2 = \text{H}$ ,  $R_3 = \text{NHX}$ ,  $R_4 = \text{CH}_3$ ,

donde D y X tienen el significado ya indicado.

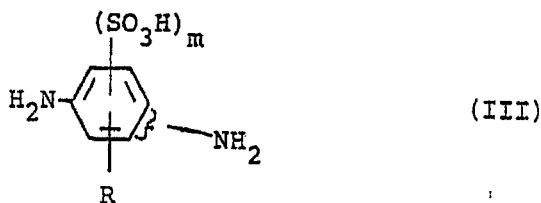
5 Colorantes especialmente preferentes son aquellos en los cuales el grupo NHX se encuentra en la posición p con relación al grupo carbonamido.

Con respecto a D tienen preferencia, dentro de la invención, aquellos colorantes que contienen el resto benzotiazol como más arriba indicado.

10 Respecto a X tienen preferencia, dentro de la invención, aquellos colorantes que en la molécula colorantes contienen un segundo grupo



15 Los colorantes de la presente invención se obtienen si diaminas de fórmula



donde R y m tienen los significados más arriba indicados, se acilas una o dos veces con dicetenos y a continuación se copulan una o dos veces con un compuesto amino diazotado de fórmula



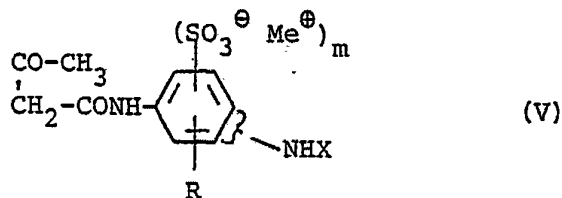
donde D tiene el significado indicado en la fórmula (I).

Compuestos diamino de fórmula (III) adecuados

son, por ejemplo: 1,4-diaminobenceno, 1,3-diaminobenceno, 4-cloro-1,3-diaminobenceno, 2-cloro-1,4-diaminobenceno, 1,4-diamino-2-metilbenceno, 1,3-diamino-2-metilbenceno, 1,3-diamino-4-metoxibenceno, 1,4-diamino-2-metoxibenceno, ácido 2,5-diaminobencenosulfónico, ácido 2,4-diaminobencenosulfónico, ácido 2,4-diamino-5-metilbencenosulfónico, ácido 2,5-diamino-4-metoxibencenosulfónico, ácido 3,5-diamino-4-metilbencenosulfónico.

Componentes diazoicos de fórmula (IV) adecuados son, por ejemplo: ácido 2-(4-aminofenil)-6-metil-7-benzotiazol-sulfónico, ácido 2-(4-amino-3-sulfofenil)-6-metil-7-benzotiazol-sulfónico, ácido 2-(4-aminofenil)-nafto/1.2:d/-triazol-6-sulfónico, ácido 2-(4-amino-3-sulfofenil)-nafto/1,2:d/-triazol-4,7-disulfónico.

Los nuevos colorantes son adecuados para teñir y estampar materiales de fibras de celulosa, especialmente de papel y algodón. Los teñidos tienen una especial claridad y buenas solidesces. Los nuevos colorantes se pueden elaborar a soluciones concentradas estables, que se pueden emplear ventajosamente en el teñido de papel. Las soluciones concentradas se pueden obtener con especial facilidad si las aminas diazotadas IV se hacen reaccionar con soluciones acuosas concentradas conteniendo sales de ácido acetoacetilaminoarilsulfónico de fórmula



donde R, X y m tienen el significado ya indicado y Me significa una base de nitrógeno protonizada, terciaria, hidrofílica, un catión amonio cuaternario, hidrofílica o el catión litio.

Bases de nitrógeno terciarias, hidrofílicas

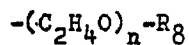
adecuadas son preferentemente aquellas de fórmula



donde  $R_5$  significa hidroxialquilo, alcoxialquilo o un resto de fórmula

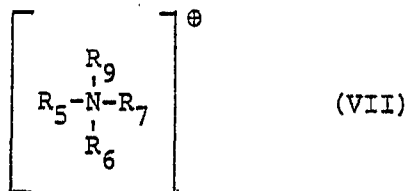


$R_6$  y  $R_7$  significan alquilo, hidroxialquilo, alcoxialquilo o un resto de fórmula



o junto con el átomo de nitrógeno forman un heterociclo saturado de  
10 5 o de 6 miembros,  $R_8$  significa hidrógeno o alquilo y  $n$  representa un número entero de 2 hasta 10.

Cationes de amonio cuaternarios, hidrofílicos, adecuados son preferentemente aquellos de fórmula



15 donde  $R_5$ ,  $R_6$  y  $R_7$  tienen los significados ya indicados y  $R_9$  tiene el significado de  $R_2$ ,  $R_3$ .

Heterociclos adecuados son pirrolidina, piperidina, morfolina o piperazina.

Dentro de las fórmulas (VI) y (VII) tienen preferencia aquellos compuestos en los cuales los restos alquilo y alcoxi  
20 mencionados tienen de 1 a 4 átomos de carbono.

Como ejemplo sean mencionadas: trietanolamina, tris-/2-(2-hidroxietoxi)-etil/-amina, tris-propanol- ó -isopropanolamina, dimetil- ó dietiletanolamina, N-hidroxietilpiperidina ó N-hidroxietilmorfolina.

5 Como bases amónicas cuaternarias son adecuadas, por ejemplo, hidróxido trimetil-(2-hidroxietil)-, dimetil-bis-(2-hidroxietil)-, metil-tris-(2-hidroxietil)- ó tetra-(2-hidroxietil)-amónico.

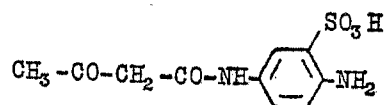
10 Como sales de litio básicas se emplean ventajosamente hidróxido de litio, carbonato de litio o hidrogenocarbonato de litio.

15 Los colorantes bis-copulados son especialmente adecuados para teñir las fibras de algodón según el procedimiento indicado en "Textilveredlung" 5, 1970, págs. 829 hasta 838, en presencia de compuestos epoxi-amónicos cuaternarios. Los colorantes muestran entonces unas solideces al mojado especialmente buenas sobre algodón.

#### Ejemplo 1

20 18,8 g (0,1 mol) de ácido 2,5-diaminobencenosulfónico se agitan en 140 cc de agua. En el transcurso de 3 1/2 horas se gotean a una temperatura de 35°C 9,4 g (0,112 moles) de diceteno recién destilado y se mantiene un pH de 3,5 mediante adición de lejía sódica.

Se obtiene una solución del compuesto de fórmula

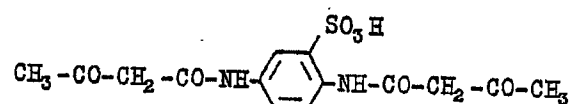


25 en forma de la sal sódica.

Ejemplo 2

18,8 g (0,1 mol) de ácido 2,5-diaminobenceno-sulfónico se agitan en 140 cc de agua. En el transcurso de 3 1/2 horas se gotean a una temperatura de 35°C 18,8 g (0,224 moles) de diaceteno recién destilado y simultaneamente se mantiene un pH de 3,5 mediante adición de lejía sódica.

Se obtiene una solución del compuesto de fórmula



en forma de sal sódica.

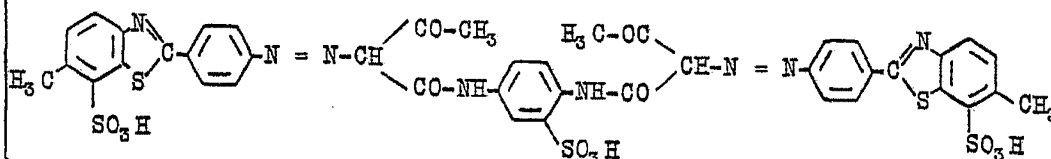
Análogo al ejemplo 1 se pueden acetoacetilar selectivamente los siguientes ácidos diaminobencenosulfónicos: ácido 2,4-diaminobencenosulfónico, ácido 2,4-diamino-5-metil-bencenosulfónico, ácido 2,5-diamino-4-metoxi-bencenosulfónico.

Empleando para tamponar otras bases distintas a la lejía sódica se obtienen las sales correspondientes a la base en cuestión. Con aminas terciarias o bien hidróxidos amónicos se obtienen las correspondientes sales amónicas.

Ejemplo 3

64 g (0,2 moles) de ácido 2-(4-aminofenil)-6-metil-benzotiazol-7-sulfónico se disuelven en 900 cc de agua a un pH de 10 y se mezcla con 13,8 g (0,2 moles) de nitrito sódico. La solución se vierte en una mezcla de 70 cc de agua, 55 cc de ácido clorhídrico (19,5°Bé) y 0,1 g de nitrito sódico. La suspensión obtenida se sigue agitando aún durante una hora y el ácido nitroso entonces en exceso se destruye con ácido amidosulfónico. El diazotado terminado

se reune con la solución obtenida según el ejemplo 2, con lejía sódica se ajusta a pH de 5 y este valor se mantiene hasta terminar la reacción de copulación. Se mezcla con 120 g de sal común, el colorante se aísla después de 30 minutos y a continuación se seca la pasta obtenida. El colorante tiene la fórmula



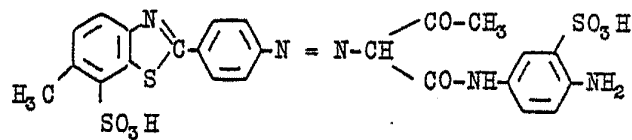
y tiñe tanto el papel como el algodón en tonalidades amarillas tirando a verde.

#### Ejemplo 4

Procediendo como en el ejemplo 2 y tamponando en la obtención del componente de copulación en lugar de con lejía sódica con tris-/2-(hidroxi-etoxi)-etil/-amina, se obtiene la correspondiente sal sódica del componente de copulación. Si en esta solución se introduce el diazotado del ejemplo 3 aislado y lavado posteriormente con agua acidificada se obtiene después de diluir con 200 cc de agua y copular a un pH de 5 bajo tamponamiento con tris-/2-(hidroxi-etoxi)-etil/-amina una solución de colorante concentrada, estable, con el colorante de la fórmula del ejemplo 3, que se puede emplear ventajosamente para el teñido del papel.

#### Ejemplo 5

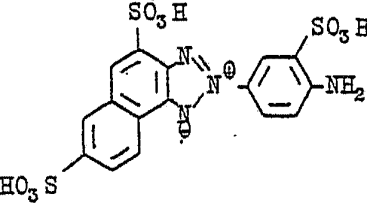
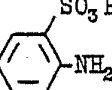
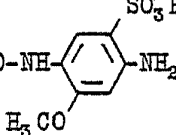
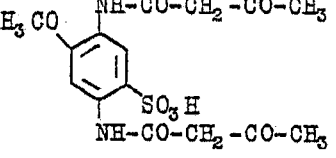
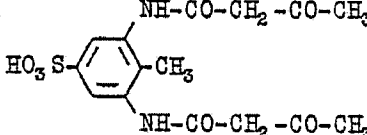
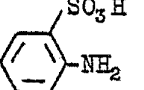
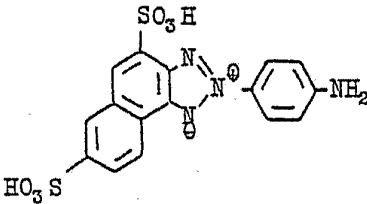
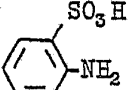
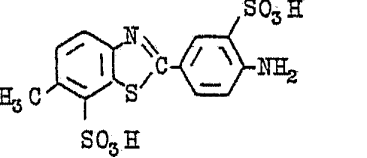
Mezclando el componente de copulación obtenido según el ejemplo 1 con 0,1 moles del diazotado obtenido según el ejemplo 3 se obtiene, después de salar, aislar y secar, el colorante de la fórmula

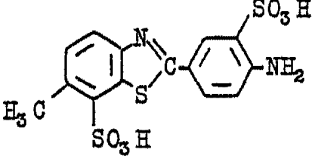
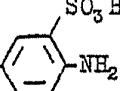
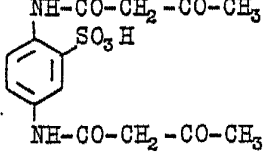
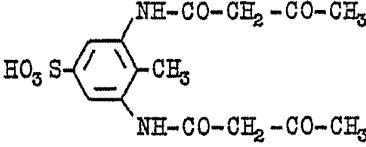
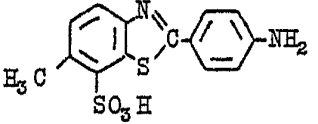
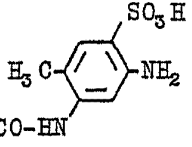
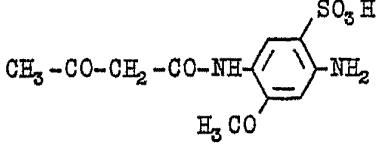
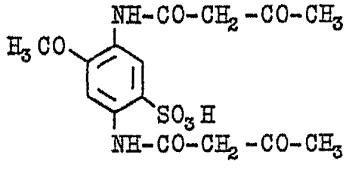
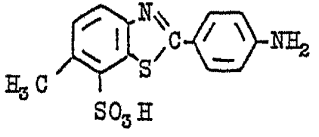
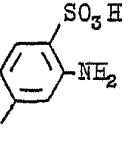


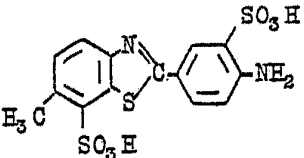
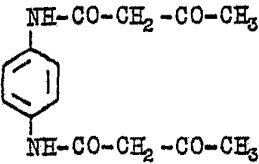
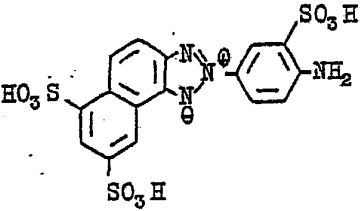
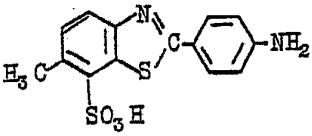
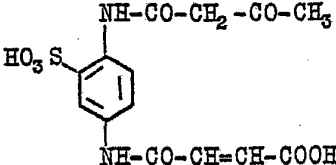
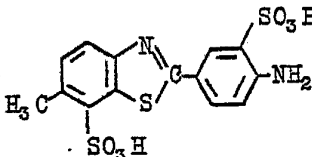
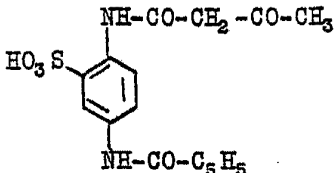
Este tinte el papel en tonalidades amarillas brillantes.

Análogo al ejemplo 3, ó bien al ejemplo 5 se pueden obtener los colorantes mencionados en la tabla a continuación.

Ejemplo	Componente diazoico	Componente de copulación	Tonalidad de color
5			Amarillo
6			Amarillo
7	"		"
8		"	"

Ejemplo	Componente diazoico	Componente de copulación	Tonalidad de color
9		$\text{CH}_3\text{-CO-CH}_2\text{-CO-NH-}$ 	Amarillo
10	"	$\text{CH}_3\text{-CO-CH}_2\text{-CO-NH-}$ 	"
11	"		"
12	"		"
13	"	 $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_2\text{-CO-NH-}$	"
14		 $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_2\text{-CO-NH-}$	"
15		"	"

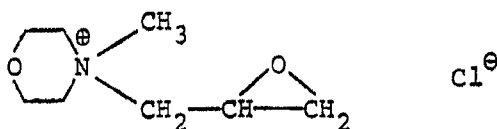
Ejemplo	Componente diazoico	Componente de copulación	Tonalidad de color
16		$\text{H}_3\text{C}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$ 	Amarillo
17	"		"
18	"		"
19			"
20	"		"
21	"		"
22			"

Ejem- plo	Componente diazoico	Componente de copulación	Tonalidad de color
23			Amarillo
24		"	"
25			"
26			"

### Ejemplo de teñido

El teñido de papel y algodón con los nuevos colorantes se efectúa bajo las condiciones usuales, en general conocidas. Al emplear el procedimiento citado en la página 6 por M. Rupin, G. Veaute y J. Balland se procede como sigue:

10 g del colorante del ejemplo 8 se disuelven junto con 2 g de un agente auxiliar de impregnación comercial de sodio ácido di-(2-etilhexil)-fosfórico, etilenglicol y agua, 30 g del compuesto de fórmula



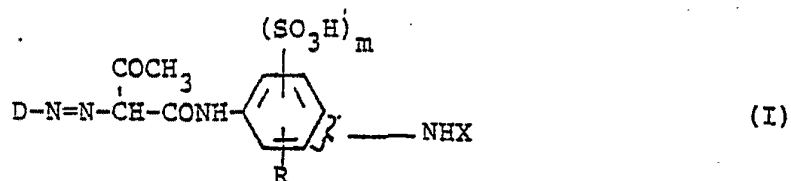
5 y 15 cc de lejía sódica (38°Bé) a temperatura ambiente en un litro de agua. A continuación se impregna con una recepción de flota de un 80 % sobre algodón. El tejido se mantiene durante 16 horas a temperatura ambiente, empaquetado herméticamente para evitar la evaporación. Después se enjuaga en frío y caliente y se saponifica hirviendo.

El teñido obtenido tiene unas solideces al mojado que satisfacen las máximas exigencias.

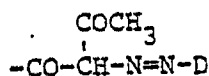
10 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la forma de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente citadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

Reivindicaciones

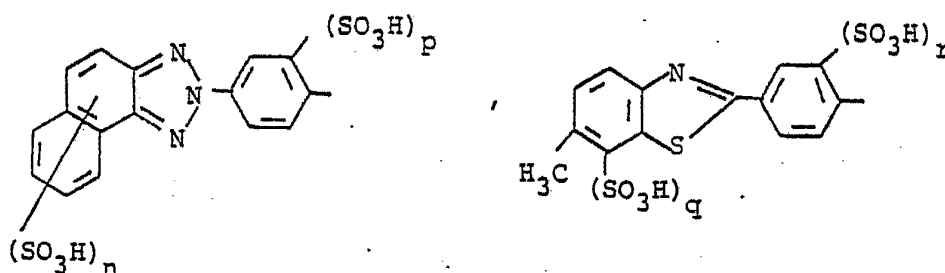
1, Procedimiento para la obtención de colorantes azoicos, que en forma del ácido libre corresponden a la fórmula



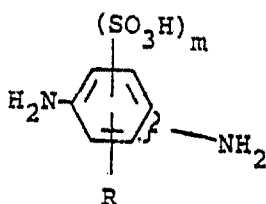
5 donde X significa hidrógeno, benzoilo, maleinilo o un resto de fórmula



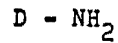
D significa un resto de fórmulas



10 R significa hidrógeno, metilo, etilo, metoxi, etoxi ó cloro, m, p, q y r representan 0 ó 1 y n representa 1 ó 2, bajo la condición de que los colorantes contengan, como mínimo, dos grupos ácido sulfónico, caracterizado porque diaminas de fórmula



donde R y m tienen el significado más arriba indicado, se acilan una o dos veces con dicetenos y, a continuación se copula una o dos veces con un compuesto amino diazotado de fórmula



5 donde D tiene el significado mas arriba indicado.

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

10 Esta Memoria consta de 14 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

23 AGO. 1978

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

J.M. GOMEZ ACEBO Y POMBO

p. p. Firmado: Alejandro Calle López