

AÑO

Expediente núm.

245637



REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

CERTIFICADO DE ADICION

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

un **CERTIFICADO DE ADICION** en España,

a favor de

SANDOZ, A.G., entidad suiza. de nacionalidad

..... domiciliado en Basilea, Suiza.

calle de núm.

por:

Mejoras

..... solicitada en el objeto de la patente principal núm. 245.547
que fué ~~concedida~~ en 25 de noviembre de 1958 por
« Procedimiento para la obtención de colorantes
pirimidínicos ».

Nº 663

Agente Sr. Gómez-Acebo y Modet.

2 45637

1er. CERTIFICADO DE ADICION
=====

Case 1066. 28 NOV



Memoria Descriptiva

sobre:

"Mejoras introducidas en el objeto de la patente
"principal nº 245.547, solicitada con fecha 25 de
"noviembre de 1958, sobre: "Procedimiento para la
"obtención de colorantes pirimidínicos".

=====
Solicitante: SANDOZ, A.G., entidad suiza, residente en BASILEA,
Suiza.

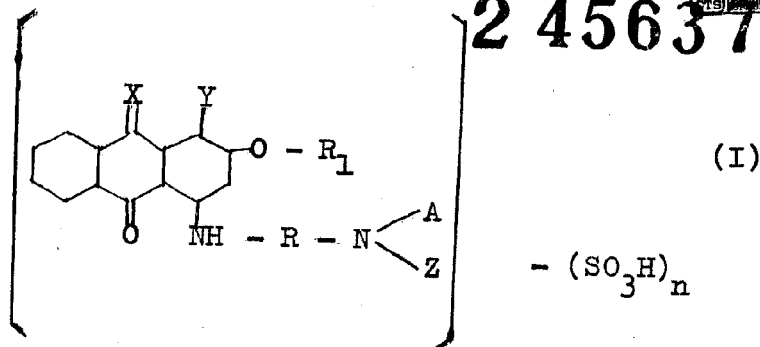
=====

=

El objeto de la presente invención es un
procedimiento para la obtención de colorantes, que
contienen grupos reaccionables, de la serie antra-
quinónica, que corresponden a la fórmula:



2 45637



5. donde A significa hidrógeno o un resto alquílico de peso molecular bajo

R un resto arílico, en caso dado ulteriormente sustituido

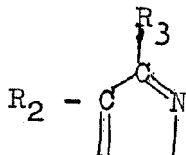
R₁ un resto fenílico, en caso dado ulteriormente sustituido

10.

X oxígeno

Y el grupo amino o junto con X la agrupación

15.



donde R₂ está por un resto carbalcoxi de peso molecular bajo, un resto alquilocarbonílico de peso molecular bajo o un resto fenilocarbonílico, en caso dado sustituido, y R₃, si R₂ está por un resto carbalcoxi de peso molecular bajo, el grupo hidroxí, un resto alquílico de peso molecular bajo, o un resto fenílico, en caso dado sustituido, o, si R₂ está por un resto alquilocarbonílico de peso molecular bajo o un resto fenilocarbonílico, en caso dado sustituido, el grupo hidroxí,

20.

25.

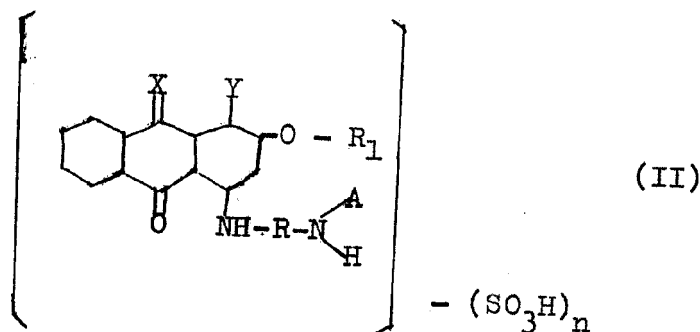
28 N
2 45637
CENTIMOS

Z el resto de un compuesto diacínico anular, de seis miembros que contiene dos o tres átomos de halógeno ligados a átomos de carbono

5. y n la cifra 2 ó 3, y donde el grupo $-N \begin{matrix} A \\ \diagdown \\ R \end{matrix}$ se encuentra en la posición para con respecto al grupo $\overset{|}{NH}-$.

El procedimiento para su obtención consiste en que 1 mol del colorante de la fórmula

10.

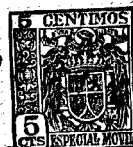


15. donde A, R₁, X, Y y n tienen el significado antes señalada y donde el grupo $-N \begin{matrix} A \\ \diagdown \\ H \end{matrix}$ está en la posición para con respecto al grupo $\overset{|}{NH}-$ se reacciona con por lo menos 1 mol del compuesto diacínico anular, de seis miembros, que contiene tres o cuatro átomos de halógeno ligados a átomos de carbono.

20.

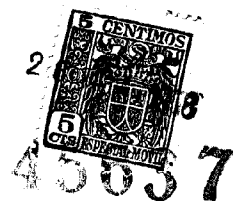
Los colorantes de la fórmula (II) empleados como materiales iniciales son o bien derivados 1-amino-antraquinónicos o bien derivados 3-azabenzantrónicos. Representantes especialmente interesantes de los compuestos 1-aminoantraquinónicos son, por ejemplo, el ácido 1-amino-2-fenoxi-4-(4'-amino)- ó -(4'-metiloamino)-feniloaminoantraquinona-4',2''-di- ó -2', 4', 2''-trisulfónico, el ácido 1-amino-2-(4'-metilo)-, -(4'-etilo)-, -(4'-butilo terc.)-, -(4'-amino terc.)- ó -(4'-iso-octilo)-fenoxi-

25.



245637

- 4-(4''-amino)- ó -(4''-metiloamino)-feniloamino-antraquina-2',2''-disulfónico, el ácido 1-amino-2-(5'-metilo)-fenoxi-4-(4''-amino)-feniloaminoantraquinona-2',2''-disulfónico, el ácido 1-amino-2-(4'-metilo)-fenoxi-4-[4''-(4'''-amino)-fenilo]-fenilaminoantraquinona-2',2''- ó 2', 2'''-disulfónico.
5. De los derivados 3-azabenzantrónicos sean mencionados los siguientes: ácido 1-benzoil- ó 1-acetilo- o 1-carboetoxi- ó 1-carbometoxi-2-hidroxi-4-fenoxi-6-(4''-amino)- ó -(4''-metiloamino)-feniloamino-3-azabenzantrona-4',2''-di- ó -2',4', 2''-trisulfónico, el ácido 1-acetilo- ó 1-benzoil- ó 1-carboetoxi-2-hidroxi-4-(4'- ó 5'-metilo)- ó -(4'-butilo terc.)- ó -(4'-amilo terc.)- ó -(4'-iso-octilo)-fenoxi-6-(4''-amino)- ó -(4''-metiloamino)-feniloamino-3-azabenzantrona-2',2''-disulfónico, el ácido 1-acetilo- ó 1-benzoil- ó 1-carboetoxi-2-hidroxi-4-(4'-metilo)-fenoxi-6-[4''-(4'''-amino)-fenilo]-feniloamino-3-azabenzantrona-2',2''- ó -2',2'''-disulfónico, el ácido 1-acetilo- ó 1-benzoil- ó 1-carboetoxi-2-hidroxi-4-fenoxi-6-[4''-(4'''-amino)-fenilo]-feniloamino-3-azabenzantrona-4', 2''- ó -4', 2'''-di- ó -2', 4', 2''- ó -2', 4', 2'''-trisulfónico, el ácido 1-carboetoxi-2-metilo- ó fenilo-4-fenoxi-6-(4''-amino)- ó -(4''-metiloamino)-feniloamino-3-azabenzantrona-4',2''-di- ó -2',4',2''-trisulfónico, el ácido 1-carboetoxi- ó 1-carbometoxi-2-metilo- ó -fenilo-4-(4'-metilo)- ó -(4' etilo)- ó -(4'-butilo terc.)- ó -(4'-amilo terc.)- ó -(4'-iso-octilo)-fenoxi-6-(4''-amino)- ó -(4''-metiloamino)-fenilo-amino-3-azabenzantrona-2',2''-disulfónico, el ácido 1-carboetoxi-2-metilo- ó -fenilo-4-(4'-metilo)-fenoxi-6-[4''-(4'''-amino)-fenilo]-feniloamino-3-azabenzantrona-2', 2''- ó -2',2'''-disulfónico.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.



Como ejemplos de los compuestos diacínicos, a emplear según el procedimiento, valen tricloropirimidina y tetracloropirimidina.

5. La reacción de los colorantes de la fórmula (II), que se emplean como sustancias iniciales, con un compuesto diacínico anular, de seis miembros, que contiene tres o cuatro átomos de halógeno ligados a átomos de carbono se efectúa preferentemente en agente acuoso. Aquí se puede emplear el compuesto tri- o tetrahalogenodiacínico, como tal, en forma concentrada o también disuelto en un disolvente orgánico. Como disolvente es especialmente adecuado la acetona.

10. La temperatura de reacción se debe adaptar a la capacidad de reacción de las distintas sustancias iniciales y varía entre 40 y 100°C. Si se desean realizar las reacciones a temperaturas por encima de 50-60°, entonces se recomienda trabajar con recipientes cerrados provistos de un refrigerador de reflujo.

15. La reacción se efectúa en la zona ligeramente alcalina, preferentemente, sin embargo, dentro del margen de los valores pH de 10 a 7. Para la neutralización del halogenohidrógeno, que se forma se le agregan a la solución de reacción, bien al principio agentes ligadores de ácido, tales como acetato sódico o acetato amónico, o bien se agrega durante la reacción, en pequeñas porciones, carbonato sódico o potásico o bicarbonato sódico o potásico en forma sólida pulverizada o como solución acuosa concentrada. Como agente de neutralización son también adecuadas las soluciones acuosas de hidróxido de sodio o potasio. La adición de



2 45637

pequeñas cantidades de un agente de humectación o emulsión a la mezcla de reacción puede acelerar la reacción de transformación.

5. En la reacción del compuesto tri- o tetra-halógenodiacínico con el grupo -NH-A- reacciona solo un átomo de halógeno con un átomo de hidrógeno intercambiable.

10. Terminada la condensación se sala el colorante terminado de una solución, en caso dado neutralizada anteriormente, o de la suspensión, con cloruro sódico o potásico o se precipita con ácido, a continuación se aspira, o se lava neutral y se seca.

15. Los colorantes obtenidos según la presente invención son adecuados para el teñido, impregnación e impresión de fibras de origen vegetal y animal, de fibras de celulosa regenerada, de fibras de caseína, de fibras de celulosa animalizadas, de fibras de poliamida sintética, así como mezclas de estas fibras y de cuero, bajo tratamiento simultáneo o ulterior del material teñido con agentes de reacción alcalina bajo calor. Los teñidos obtenidos se caracterizan por su solidez a la luz, al lavado al batanado y al sudor. La seda artificial de acetato y tetraacetato, así como las fibras de poliéster quedan reservadas.

25. En los siguientes ejemplos, las partes significan partes en peso, los porcentajes en peso y las temperaturas están indicadas en grados Celsius.

EJEMPLO 1.

30. 66,5 partes del colorante de ácido 1-amino-2-(4'-amilo terc.)-fenoxi-4-(4"-metiloamino)-feniloamino-antraquinona-2', 2"-disulfónico se disuelven neutral en

28 NOV.



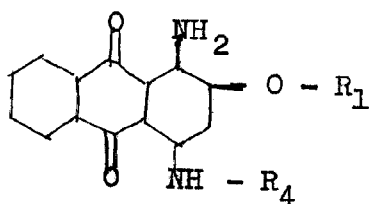
245637

1000 partes de agua y unas 25 partes de solución de hidróxido sódico al 30%. Después de agregar 20 partes de tricloropirimidina se calienta a 80° y se agita fuertemente. Mediante la adición de una solución de carbonato sódico al 10% se mantiene el pH a un valor entre 8 y 9.

Después de haberse reducido la reacción de condensación, se esparcen 100 partes de cloruro sódico con lo que el colorante nuevo se separa de la solución. Se filtra, se lava con solución de cloruro sódico acuoso diluido y se seca en vacío a 50-60°. El polvo oscuro obtenido se disuelve en agua con color violeta.

Mediante la impregnación de fibras de celulosa con una solución acuosa de este colorante, y ulterior tratamiento térmico en presencia de un agente de reacción alcalina, se obtienen teñidos violeta tirando a azul, sólidos a la luz y a la humedad.

La siguiente tabla 1 contiene otros colorantes que llevan grupos reaccionables y que se pueden obtener según el procedimiento del ejemplo 1. Estos corresponden a la fórmula



Para simplificar la nomenclatura se emplea para el resto dicloropiramidílico la abreviación DDZ y para el resto tricloropiramidílico la abreviación TDZ.



2 45637

Tabla 1

Ejemplo	R ₁	R ₄	Tonalidad del teñido sobre algodón
2	2',4'-disulfofenoxi	4"-[4'''-DDZ-amino-fenilo]-2''-sulfofenilamino	Azul-violeta
3	4'-t.butilo-2'-sulfofenoxi	4''-DDZ-amino-2''-sulfofenilamino	Violeta
4	4'-metilo-2'-sulfofenoxi	4''-TDZ-metiloamino-2''-sulfofenilamino	Violeta

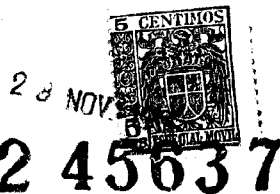
EJEMPLO 5.

38,35 partes de 1-benzoilo-2-hidroxi-4-(4'-metilo)-fenoxi-6-(4''-amino)-feniloamino-3-azabenzantrona-2', 2''-disulfonato sódico se disuelven en 1000 partes de agua a 60°. Se agregan 10 partes de tricloropirimidina, la temperatura se eleva a 80° y el valor pH se mantiene entre 8 y 9 agregando solución de carbonato sódico al 10%. La masa se agita hasta que en una prueba la sustancia inicial no se pueda demostrar por cromatografía en una columna de talco.

5. Se precipita el colorante mediante 100 partes de sal común, se filtra y se seca en vacío.

10. 100 partes de satén de algodón se tratan al Foulard en una solución acuosa neutralizada al 2% del colorante antes mencionado, en presencia de 1 g/l de aceite rojo turco a temperatura de ambiente. El material así impregnado se exprime a continuación a 1,6 hasta 2,2 veces su peso en seco original. El material textil húmedo se

15.

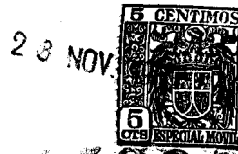


- introduce en un baño de desarrollo (proporción de flota 1,50), que contiene 300 g/l de sal común y 5 cm³/l de sosa cáustica 36^ºBé y muestra una temperatura de 90-95^º, y se deja durante 20-30 minutos en este baño. Después
5. se enjuaga bien en agua fría el material textil, así tratado, y a continuación se jabona hirviendo durante 20 minutos bajo la adición de 5 g/l de jabón y 2 g/l de bicarbonato sódico (proporción de flota 1:20). A continuación se vuelve a enjuagar bien y después se seca. Se obtiene
10. un tejido violeta sólido a la humedad y a la luz.

EJEMPLO 6.

- 33,75 partes de ácido 1-carboetoxi-2-metilo-4-fenoxi-6-(4"-amino)-fenilo-amino-3-azabenzantrona-4',2"-disulfónico se disuelven en 1000 partes de agua y 14 partes de sosa cáustica al 30% á 60^º. A esta temperatura se le agrega a la solución obtenida 25 partes de tetracloropirimidina en pequeñas porciones y simultáneamente se gotea una solución de carbonato sódico al 10% para mantener el valor pH en 8 hasta 9. La temperatura se aumenta a 80^º.
15. La reacción esté terminada cuando en una prueba no se pueda demostrar más la sustancia inicial. El colorante se precipita con 100 partes de cloruro sódico, se filtra, se lava con agua salina para neutralizar y se seca en vacío a 50-60^º. Se obtiene un polvo, que en agua se disuelve con color rojo naranja, que en un baño de teñido ligeramente alcalino tiñe las fibras de celulosa natural y regenerada en tonalidades rojo naranja, sólidas a la luz
20. y a la humedad.
- 25.

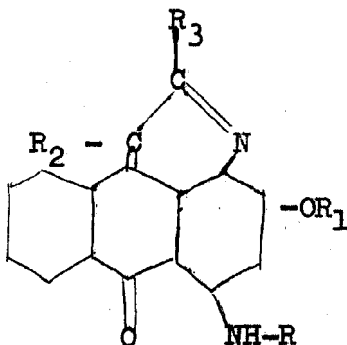
La siguiente tabla 2 contiene algunos coloran-



245637

tes que llevan grupos reaccionables, que se pueden obtener según el procedimiento de los ejemplos 5 y 6. Estos corresponden a la fórmula

5.



10.

y se caracterizan por los símbolos R_4 , R_1 , R_2 y R_3 así como por la tonalidad de sus teñidos sobre algodón.

Para simplificar la nomenclatura se emplea para el resto dicloropiramidílico la abreviación DDZ y para el resto tricloropiramidílico la abreviación TDZ.

245037

28 NO



Tabla 2

Ejemplo	R ₃	R ₂	R ₁	R ₄	Reacción del tinte sobre algodón
7	Hidroxi	Acetilo	4'-isooctilo-2'-sulfofenoxi	4"-DDZ-amino-2"-sulfofenilamino	Rojo tirando a violeta
8	idem.	Carboetoxi	4-metilo-2'-sulfofenoxi	4"-DDZ-(N-metilo)-amino-2"-sulfofenilamino	idem.
9	idem.	Benzilo	2',4'-di-sulfó-fenoxi	4"-[(4"-DDZ-amino)-fenilo]-2"-sulfo-fenilamino.	Violeta tirando a rojo
10	idem.	idem.	4'-t-amyl-2'-sulfofenoxi	4"-DDZ-amino-2"-sulfofenilamino	Rojo tirando a violeta
11	idem.	Carboetoxi	idem.	4"-DDZ-(N-metilo)-amino-2"-sulfofenilamino	idem.
12	Metilo	Carboetoxi	4'-metilo-2'-sulfofenoxi	4"-DDZ-(N-metilo)-amino-2"-sulfofenilamino	Rojo naranja
13	idem.	idem.	4'-isooctilo-2'-sulfofenoxi	4"-DDZ-amino-2"-sulfofenilamino	idem.
14	Fenilo	Carboetoxi	2',4'-di-sulfó-fenoxi	4"-DDZ-(N-metilo)-amino-2"-sulfofenilamino	Rojo naranja
15	Metilo	Carboetoxi	4'-t-amyl-2'-sulfofenoxi	4"-[(4"-DDZ-amino)-fenilo]-2"-sulfofenilamino	Rojo
16	idem.	idem.	idem.	4"-DDZ-amino-2"-sulfofenilamino	Rojo naranja



28 NOV



2 45637

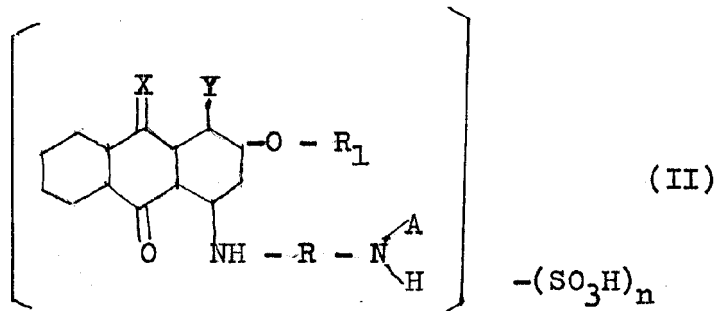
N O T A

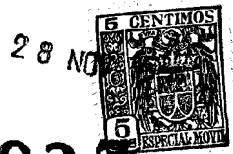
Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente

- 5. indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a las patentes suizas números y fechas siguientes: nº 53195, de 29 de noviembre de 1957 y nº 63366, de 28 de agosto de 1958,
- 10. acogién dose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita ler. Certificado de Adición en España por: "Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 245547,
- 15. solicitada con fecha 25 de noviembre de 1958, sobre: "Procedimiento para la obtención de colorantes pirimidínicos"; caracterizándose dichas mejoras por lo siguiente:

1º.- Mejoras en el procedimiento para la obtención de colorantes pirimidínicos objeto de la patente principal que contienen grupos reaccionables, de la serie antraquinónica, caracterizándose porque 1 mol de un colorante de la fórmula

25.





2 4563 7

donde A significa hidrógeno o un resto alquílico de peso molecular bajo

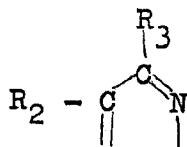
R un resto arílico, en caso dado ulteriormente sustituido,

5. R₁ un resto fenílico, en caso dado ulteriormente sustituido,

X oxígeno

Y el grupo amino o junto con X la agrupación

10.



donde R₂ está por un resto carbalcoxi de peso molecular bajo, un resto alquilcarbónico de peso molecular bajo o un resto fenilcarbónico, en caso dado sustituido, y R₃, si R₂

15.

está por un resto carbalcoxi de peso molecular bajo, el grupo hidroxilo, un resto alquílico, de bajo peso molecular o un resto fenílico, en caso dado sustituido, o si R₂ está por un

20.

resto alquilcarbónico de peso molecular bajo o un resto fenilcarbónico, en caso dado sustituido, el grupo hidroxilo

y n la cifra 2 ó 3,

y donde el grupo $\begin{array}{l} \diagup A \\ -N \\ \diagdown H \end{array}$ se encuentra en la posición para con respecto al grupo NH-, se reacciona con por lo menos 1

25.

mol de un compuesto diacínico anular, de seis miembros, que contenga tres o cuatro átomos de halógeno ligados á átomos de carbono.

28 NOV



2 4563 7

5. 2^a.- Mejoras, según reivindicación 1^a, para el teñido de lana, seda, fibras poliamídicas sintéticas y especialmente fibras de celulosa natural o regenerada caracterizándose porque se efectúa el tratamiento simultáneo o ulterior del material teñido con agentes de reacción alcalina bajo calor.

3^a.- Mejoras, según reivindicación 1^a, caracterizándose porque la reacción se efectúa en agente acuoso.

10. 4^a.- Mejoras, según reivindicaciones 1^a y 3^a, caracterizándose porque la reacción se efectúa en agente ligeramente alcalino.

15. 5^a.- Mejoras, según la reivindicación 1^a, 3^a y 4^a, caracterizándose porque como compuesto diacínico anular, de seis miembros, que contenga tres o cuatro átomos de halógeno ligados a átomos de carbono se emplea la tri- o tetracloropirimidina.

20. 6^a.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal n^o 245.547, solicitada con fecha 25 de noviembre de 1958, sobre: "Procedimiento para la obtención de colorantes pirimidínicos; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria que consta de catorce hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 28 NOV. 1958

J. GÓMEZ ACEBO Y MODER.

J. GÓMEZ ACEBO Y MODER.