

PATENTE DE INVENCION

I.C.I. Case No. D. 14877

268740



Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento de obtención de nuevos tintes monoazoicos"

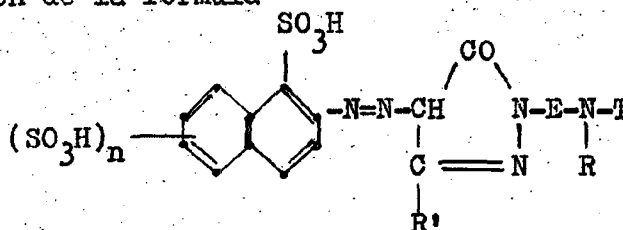
Solicitante: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad británica,
domiciliada en: Imperial Chemical House, Millbank
LONDRES, Inglaterra.

Este invento se refiere a tintes o colorantes monoazoicos de la serie trihalogenopirimidina, interesantes como tintes reactivos para materiales textiles que contengan hidrógeno activo, por ejemplo celulosa natural y regenerada, y fibras textiles animales y de poliamida.

5.



De acuerdo con este invento, se proporcionan nuevos colorantes monoazoicos que en la forma de sus ácidos libres, son de la fórmula

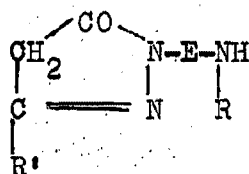


5. en la que E representa un radical arileno divalente, R representa hidrógeno o un radical alkilo inferior, R' representa un radical carboxi, carboalkoxi, o alkilo inferior, T representa un radical trihalogeno-pirimidilo, y n es 0, 1 o 2.
10. Los radicales arileno divalentes representados por E pueden ser por ejemplo de las series bencénica o estilbénica, y pueden contener constituyentes, por ejemplo grupos al K-ilo, tales como metilo, átomos halógenos tales como cloror y bromo, grupos nitro, grupos sulfo y grupos carboxi.
15. Como ejemplos de radicales alkilo inferiores que pueden estar representados por R y R', pueden citarse metilo, etilo, propilo y butilo, y como ejemplos de radicales carbalkoxi que pueden representarse por R', pueden citarse el carbometoxi y el carboetoxi.
20. La forma exacta del radical trihalogeno-pirimidilo representado por T, tal como se obtiene por los procedimientos descritos a continuación, no se conoce con certeza. Es probable que este radical sea un radical 4:5:6-trihalogenopirimid-2-ilo, pero es también posible que sea un radical 2:5:6-trihalogenopirimid-4-ilo. Como
- 25.

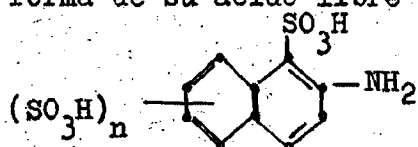


ejemplos de átomos halógenos que pueden presentarse en el radical trihalogenopirimidilo representado por T, pueden mencionarse el cloro y el bromo.

De acuerdo con otra característica de este invento, se proporciona un procedimiento para la fabricación de nuevos colorantes monoazoicos tal como anteriormente se definen, que comprende el hacer reaccionar entre sí una proporción molecular de un componente de acoplamiento de la fórmula



10. en la que E, R, y R' tienen los significados antes indicados, con una proporción molecular de una amina diazotiazada que en la forma de su ácido libre es de la fórmula



-en la que n es 0, 1 o 2-, y una proporción molecular de una tetrahalogenopirimidina.

15. Como ejemplos específicos de componentes de acoplamiento que pueden usarse en el procedimiento de este invento, pueden citarse: 1-(3'aminofenil)-3-carboxipirazol-5-ona, 1-(4'aminofenil)-3-carboxipirazol-5-ona, 1-(3'aminofenil)-3-metilpirazol-5-ona, 1-(4'-aminofenil)-3-carbometoxipirazol-5-ona, ácido 4-amino-4'-(3"-metilpirazol-5"-ona-1"-il)-estilbeno-2-2'-disulfónico.

20. Como ejemplos específicos de aminas susceptibles de usarse en el procedimiento de este invento, pueden



citarse 1-sulfuro-2-naftilamina, 1:5-disulfo-2-naftilamina, y 1:5:7-trisulfo-2-naftilamina.

Como ejemplos específicos de tetrahalogenopirimidina, tetrabromopirimidina, y 2:4:6-tricloro-5-bromopirimidina.

5.

El procedimiento de este invento puede aplicarse haciendo actuar primero el componente de acoplamiento con la amina diazotizada, por métodos comúnmente empleados para la fabricación de compuestos azoicos, y tratando luego el compuesto aminoazoico así obtenido con la tetrahalogenopirimidina; como variante el procedimiento puede aplicarse haciendo actuar primero el componente de acoplamiento con la tetrahalogenopirimidina, y utilizando luego el producto así obtenido como un componente de acoplamiento, y acoplándolo con la amina diazotizada, por los métodos corrientemente usados para la fabricación de compuestos azoicos.

10.

15.

20.

En cualquiera de los métodos usados para la aplicación del procedimiento de este invento, el producto intermedio obtenido por la primera interacción, si se desea, puede aislarse y purificarse antes de llevar a cabo la segunda interacción, pero corrientemente se prefiere hacer reaccionar el producto intermedio "in situ" con el tercer material de partida.

25.

En general se prefiere utilizar proporciones equimoleculares de los materiales de partida, pero ocasionalmente puede resultar ventajoso, con objeto de mejorar los rendimientos o la calidad del producto, emplear un exceso, por ejemplo hasta del 20%, de la tetrahalogenopirimidina con respecto al peso que sea

30.



teóricamente equivalente al de otro reactivo presente.

La condensación entre el componente de acoplamiento o el compuesto aminoazoico, y la tetra-halogenopirimidina, puede realizarse conveniente en un medio acuoso, por ejemplo agua o una mezcla de agua con un disolvente orgánico soluble en ella, tal como acetona o dioxano, a una temperatura comprendida entre 20° y 100°C, y, con preferencia, entre 60 y 95°C. Si se desea, puede añadirse un agente fijador de ácido, tal como carbonato o bicarbonato sódicos. La halogeno pirimidina sin reaccionar, puede retirarse entonces si se desea, por ejemplo por destilación en vapor, y el producto puede luego salificarse convenientemente, y separarse por filtración.

En general, es preferible aislar los nuevos tintes del medio en que se han formado, a un pH de 6 a 8 y secar el tinte resultante en forma de pasta, con preferencia en presencia de agentes moderadores adecuados para mantener un pH de 6,5 aproximadamente. Como ejemplos de estos agentes moderadores pueden citarse mezclas de fosfato monosódico y fosfato disódico o de fosfato disódico y fosfato monopotásico.

Los nuevos tintes de este invento, pueden usarse para teñir materiales textiles de seda, lana, proteína regenerada y celulosa, por ejemplo algodón, lino y rayón viscosa, tratando el material textil con una solución acuosa (que puede ser una pasta espesa de estampado) del tinte, en combinación con un tratamiento mediante un agente fijador de ácido, tal como hidróxido sódico, fosfato potásico, carbonato potásico, fosfato



trisódico, metasilicato sódico o carbonato sódico, El tratamiento con el agente fijador de ácido puede realizarse antes del tratamiento con el tinte, simultáneamente con el, o después del mismo.

5. Cuando el agente fijador de ácido se aplica simultáneamente con el tinte, puede disolverse convenientemente en la solución del colorante, o la pasta de estampado que lo contiene.

10. La solución de colorante, o esté o no presente el agente fijador de ácido, puede contener auxiliares de baños de tinción corrientemente empleados, por ejemplo cloruro sódico, sulfato sódico, alginato sódico, urea y éteres alquílicos de celulosa solubles en agua.

15. La pasta de estampado, esté o no presente el agente fijador de ácido, puede contener auxiliares comúnmente empleados tal como urea y m-nitrobencenosulfonato de sodio, y agentes de espesado por ejemplo metilcelulosa, almidón o fécula y goma de algarrobo, pero como agente de espesado, se prefiere el alginato sódico.

20. La tinción en presencia de un agente fijador de ácido, se realiza con preferencia a temperaturas elevadas, por ejemplo comprendidas entre 70°C y el punto de ebullición de la solución del tinte, con objeto de mejorar la distribución y la fijación del tinte. Así,

25. por ejemplo, el material textil puede sumergirse en un baño de teñido que contenga una solución acuosa del tinte, calentando el baño de una temperatura comprendida entre 70°C y el punto de ebullición de la solución del tinte, añadiendo el agente fijador de ácido y continuando el

30. teñido durante un nuevo período a una temperatura



comprendida entre 70°C y el punto de ebullición de la solución del tinte, añadiendo el agente fijador de ácido y continuando el teñido durante un nuevo período a una temperatura comprendida entre 70°C y el punto de ebullición de la solución del tinte.

5.

El material estampado con pasta de imprimir que contenga agente fijador de ácido, se somete con preferencia a la acción del vapor a una temperatura comprendida entre 100° y 110°C, o se calienta con preferencia a una temperatura comprendida entre 120° y 150°C con objeto de fijar el tinte en el material textil.

10.

Cuando el agente fijador de ácido se aplica en una etapa separada, antes o después del tinte, se aplica con preferencia tratando el material textil con una solución acuosa del agente fijador de ácido, por ejemplo por una técnica de empapado. La solución acuosa de agentes fijadores de ácido, así utilizados, puede también contener auxiliares de baños de tinción, de la índole antes citada.

15.

20.

Tanto la solución del agente fijador de ácido como la solución del tinte que contiene dicho tinte, pueden aplicarse a la temperatura ambiente o a una temperatura elevada, por ejemplo a temperaturas entre 50°C y el punto de ebullición de la solución del agente fijador de ácido, o la solución del tinte, secándose opcionalmente el material textil entre los dos tratamientos, pero cuando se tiñen fibras de proteína o de proteína regenerada en combinación con un agente fijador de ácido, se prefiere usar una temperatura inferior a 50°C, por ejemplo una temperatura comprendida entre 20° y 50°C. Se prefiere

25.

30.



5. calentar o someter a la acción del vapor los materiales textiles celulósicos, a una temperatura elevada, por ejemplo a 100°C, o superior, tal como a una temperatura comprendida entre 100° y 150°C, durante un corto período de tiempo después de aplicar el tinte y el agente fijador de ácido, para fijar el tinte sobre el material textil.
- Los procedimientos anteriores pueden modificarse usando, en lugar del agente fijador de ácido, una
10. substancia que por la acción del calor o del vapor produzca dicho agente, y sometiendo luego el material textil al calor o al vapor después de tratarlo con el tinte y la substancia citada, con objeto de producir el agente fijador de ácido.
- Como un ejemplo de una substancia que al
15. calentar o someter a la acción del vapor produce un agente fijador de ácido, puede citarse un bicarbonato de metal alcalino tal como el bicarbonato sódico que, al calentarse o someterse a la acción del vapor, proporciona carbonato sódico; y también el tricloroacetato sódico.
20. La cantidad de tinte presente en la solución del mismo o en la pasta de estampado, no es taxativa, y dependerá de la intensidad del tono que se requiere en el material textil. La cantidad de agente fijador de ácido o de la substancia que lo produce por caldeo o
25. acción del vapor, para que se halle presente en la solución acuosa o en la pasta de estampado, tampoco es taxativa, pero se prefiere usar entre 0,2% y 2% del agente fijador de ácido o de la substancia que por caldeo o acción del vapor desprende un agente fijador
30. de ácido, en la solución acuosa o en la solución del



tinte, o entre 1% y 3% en la pasta de estampado.

La resistencia al lavado o a los ulteriores tratamientos humedos, de las coloraciones proporcionadas por el procedimiento de este invento, se mejora en general por un tratamiento de restregado en, por ejemplo, una solución acuosa caliente de jabón y carbonato sódico, seguido por un enjuagado en agua caliente antes del teñido.

Los nuevos tintes pueden aplicarse también a materiales textiles de seda, lana, proteína regenerada, poliamida y poliacrilonitrilo modificado, por medios de tinción convencionales utilizados para estos materiales textiles, o sea tiñendo mediante soluciones tintóreas débilmente ácidas o neutras, por ejemplo, soluciones tintóreas que contengan ácido acético, sulfato sódico o acetato amónico, a una temperatura superior a 50°C, con preferencia a una temperatura comprendida entre 50°C y el punto de ebullición de la solución del tinte.

Los tintes pueden aplicarse también a materiales textiles de seda, lana y proteína regenerada, por los métodos convencionales de estampado para estos materiales, por ejemplo aplicando una pasta espesa de estampado que contenga el tinte, al material textil por cualquiera de los métodos conocidos para la aplicación de pastas de estampado a materiales textiles, y sometiendo luego el material textil a una temperatura elevada, por ejemplo sometiénolo a la acción del vapor a una temperatura de entre 100°C y 110°C.

Este invento se aclara, sin limitarse, por los ejemplos siguientes en los que las partes son en peso.



Ejemplo 1

Se acopla 1:5-disulfo-2-naftilamina diazotizada con 1-(3'-aminofenil)-3-carboxipirazol-5-ona, en condiciones alcalinas, y se disuelven 5,99 partes de la sal trisódica del compuesto aminoazoico resultante, en 200 partes de agua y se añaden a una solución de 2,7 partes de tetracloropirimidina disueltas en 30 partes de dioxona. La mezcla se agita entre 55° y 60°C durante 3 horas, añadiendo a intervalos carbonato sódico en solución, para mantener la solución neutra. La mezcla se enfría, se agregan 40 partes de cloruro sódico, y el tinte precipitado se separa por filtración, se amasa con acetona, se vuelve a filtrar y se seca.

Al aplicarlo a materiales textiles celulósicos, junto con un agente fijador de ácido, el tinte proporciona tonalidades amarillas de muy buena resistencia a la luz y al lavado.

La tabla siguiente proporciona otros ejemplos de los nuevos tintes a que este invento se refiere, obtenidos cuando las 5,99 partes de la sal trisódica usada en el ejemplo 1, se sustituyen por cantidades estequiométricamente equivalentes de las sales sódicas de los compuestos aminoazoicos resultantes del acoplamiento de la amina diazotizada que se indica en la segunda columna de la tabla, con el componente de acoplamiento que figura en la tercera columna. La tonalidad de los tintes obtenidos figura en la cuarta columna.



<u>Ejemplo</u>	<u>Amina</u>	<u>Componente de acoplamiento</u>	<u>Cólor</u>
2.	1:5-disulfo-2-naftilamina.	1-(3'-aminofenil)-3-metil-5-pirazolona.	Amarillo
3.	1:5:7-trisulfo-2-naftilamina.	1-(3'-aminofenil)-3-carbome-toxi-5-pirazolona	Amarillo
4.	1-sulfo-2-naftilamina.	1-(4'-aminofenil)-3-carboxi-5-pirazolona.	Amarillo
5.	1:5-disulfo-2-naftilamina.	1-(4'-aminofenil)-3-metil-5-pirazolona.	Amarillo
6.	1:5:7-trisulfo-2-naftilamina.	1-(4'-aminofenil)-3-carbome-toxi-5-pirazolona.	Amarillo
7.	1:5-disulfo-2-naftilamina.	ácido(4-amino-4'(3"-metilpi-razol-5"-ona-1"-ilo)-etilbe-no-2:2'-disulfónico	Amarillo
8.	1:5-disulfo-2-naftilamina	1-(4'-amino-3'-sulfo-fenil)-3-carboetoxi-5-pirazolona.	Amarillo

Ejemplo 9.

- Se añade una solución de 2,4 partes de tetracloropirimidina en 30 partes de dioxano, a una solución de 2,5 partes de la sal sódica de 1-(3'-aminofenil)-3-carboxi-5-pirazolona en 100 partes de agua a un pH de 7, y la mezcla se agita a 45°C durante 3 horas, añadiendo gradualmente solución 2N de carbonato sódico para mantener el pH en 7. Cuando la condensación es completa, la mezcla se enfría a 5°C. y se añaden 6 partes de bicarbonato sódico. A la mezcla así obtenida se agrega una suspensión de ácido 2-naftilamino-1-sulfónico diazotiazado, preparado disolviendo 2,23 partes de ácido 2-naftilamino-1-sulfónico en 20 partes de solución N de hidróxido sódico, añadiendo 7 partes de ácido clorhídrico concentrado, enfriando a 0-5°C y agitando durante 10 minutos con 5 partes de solución 2N de nitrito sódico. La suspensión de tinte azoico así obtenida, se agita durante 3-4 horas



268740

a 5°C, el tinte se separa por filtración, se amasa en acetona, se filtra de nuevo y se seca.

Al aplicarlo a materiales textiles celulósicos, junto con un agente fijador de ácido, el tinte produce tonalidades amarillas resistentes a la luz y al lavado

5.

Ejemplo 10.

Si en lugar de las 2,5 partes de la sal sódica de 1-(3'-aminofenil)-3-carboxi-5-pirazolona del ejemplo 9, se emplean 2,5 partes de la sal sódica de 1-(4'-amino-

10.

fenil)-3-carboxi-5-pirazolona, y el producto de condensación con tetracloropirimidina en solución de bicarbonato sódico a 5°C se añade una suspensión de ácido 2-naftilamina-1:5-disulfónico, diazotizado, preparado diazotizando 3,5 partes de la sal disódica de

15.

ácido 2-naftilamina-1:5-disulfónico con 7 partes de ácido clorhídrico concentrado y 5 partes de solución 2N de nitrito sódico a 0,5°C, se obtiene análogamente un tinte que en combinación con un agente fijador de ácido, en materiales textiles celulósicos, proporciona tonalidades amarillas resistentes a la luz y al lavado.

20.

Ejemplo 11.

Se acopla 1:5-disulfo-2-naftilamina diazotizada, con 1-(3'-amino-2'-metil-5'-sulfofenil)-3-metil-5-

25.

pirazolona en condiciones alcalinas, y 6,6 partes de la sal trisódica del compuesto aminoazoico resultante se disuelven en 60 partes de agua y se añaden a una solución de 2,4 partes de tetracloropirimidina disueltas en 20 partes de dioxano. La mezcla se agita a 90°C durante 3 horas, añadiéndose solución 2N de carbonato sódico para

30.

mantener la solución neutra. La mezcla se enfría, se



- 13 - 8740

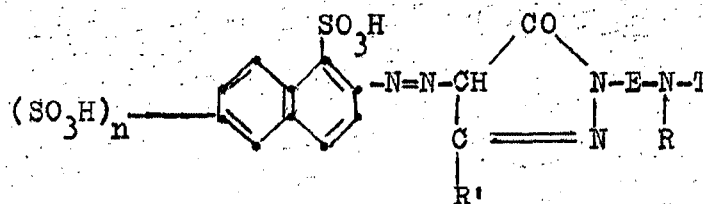
agregan 16 partes de cloruro sódico y el tinte precipitado se separa por filtración, se amasa en acetona, se filtra de nuevo y se seca.

5. Al aplicarlo a materiales textiles celulósicos junto con un agente fijador de ácido, el tinte proporciona tonalidades amarillas que poseen muy buena resistencia a la luz y al lavado.

N O T A

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 constar que el invento se refiere a una Solicitud de Patente presentada en Inglaterra con fecha 13 de julio de 1960, nº 24388, acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita patente de In-
15. vención por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE NUEVOS TINTES MONOAZOICOS"; caracterizándose por lo siguiente:
- 20.

25. 1ª.- Procedimiento de obtención de nuevos tintes monoazoicos, caracterizado porque éstos, en la forma de sus ácidos libres, son de la fórmula





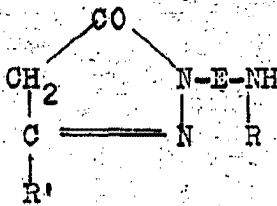
en la que E representa un radical arileno divalente, R representa hidrógeno o un radical alkilo inferior, R' representa un radical carboxi, carbalkoxi o alkilo inferior, T representa un radical trihalogeno pirimidilo y n es 0, 1 o 2.

5.

2ª.- Procedimiento, según reivindicación 1ª, caracterizado porque el radical tetrahalogenopirimidino representado por T es un radical tetracloropirimidilo.

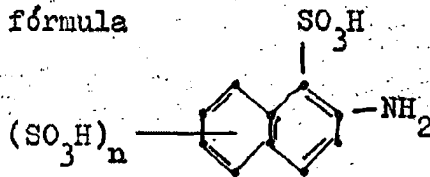
10.

3ª.- Procedimiento, según reivindicación 1ª, caracterizado por comprender el hacer actuar una proporción molecular de un compuesto de acoplamiento de la fórmula



-en la que E, R y R' tienen los significados indicados en la reivindicación 1ª-, con una proporción molecular de una amina diazotizada, que en la forma de su ácido libre es de la fórmula

15.



en la que n es 0, 1 o 2, y una proporción molecular de una tetrahalogenopirimidina.

20.

4ª.- Procedimiento, caracterizado por permitir el teñido de materiales textiles de seda, lana, proteína regenerada y celulosa, empleando una solución acuosa de un tinte según lo especificado en la reivindicación 1ª, junto con un tratamiento con un agente fijador de



268740

ácido.

5ª.- Procedimiento de obtención de nuevos tintes monoazoicos; tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

5.

Esta memoria consta de dieciseis hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES
LIMITED.

J. GOMEZ ACEDO Y MODESTO

P. B.