

337767



PATENTE DE INVENCION

Ref: Case 2355/B. 17/HW/MK.

337767

Memoria Descriptiva

sobre:

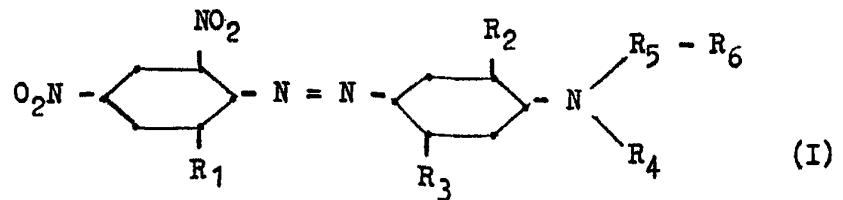
"Procedimiento para la obtención de colorantes azoicos".

=====

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

=====

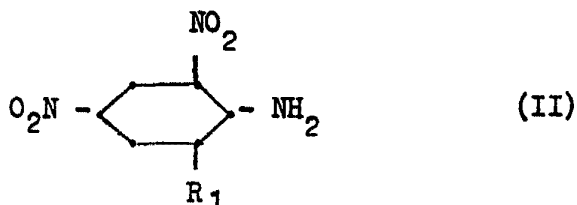
Se ha descubierto que se obtienen valiosos colorantes de dispersión de fórmula



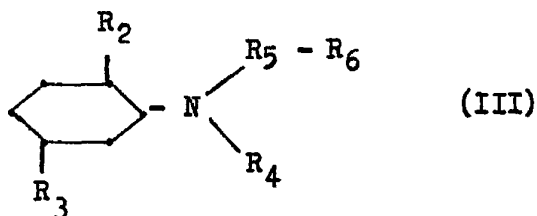
337767^{- 2 -}



5. en la cual R_1 y R_2 significan radicales alcoxi iguales o distintos, R_3 un radical acilamino, R_4 un átomo de hidrógeno o un resto de alquilo, R_5 un resto de alquileo y R_6 un resto de aciloxi o de carboxilato, pudiendo los átomos de hidrógeno de los sustituyentes mencionados estar sustituidos por sustituyentes que no los hagan solubles en agua, si una amina de fórmula



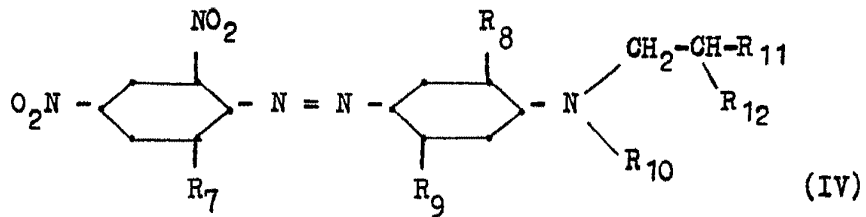
se diazota y se copula con un compuesto de fórmula



10. Sustituyentes preferentes en los restos $R_1 - R_6$ son los átomos de halógeno, especialmente los átomos de cloro o de bromo, los radicales ciano, los restos de acilo y carboxilato, pudiendo estos últimos contener hasta 5 átomos de carbono.

Colorantes preferentes tienen la fórmula

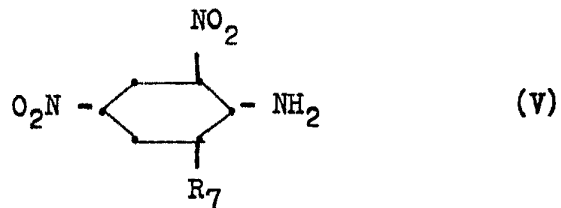
337767



en la cual R_7 y R_8 significan radicales metoxi o etoxi, independientes entre si, R_9 un radical acetilamino, clo-roacetilamino, bromoacetilamino, propionilamino, etoxi-carbonilamino, etilaminocarbonilamino o metilsulfonila-

- 5. R_{10} un radical cianetilo, un radical alquilcarbo-niloxietilo con 1 hasta 4 átomos de carbono en el res-to alquilo, que en caso dado puede estar sustituido por un átomo de cloro, un radical etoxicarboniloxietilo o un radical etilaminocarboniloxietilo, R_{11} un radical alquilcarboniloxi con 1 hasta 4 átomos de carbono en el resto alquilo, que en caso dado puede estar sustituido por un átomo de cloro, un radical etoxicarboniloxi ó un radical etilaminocarboniloxi y R_{12} un átomo de hidrógeno ó un radical metilo o clorometilo.

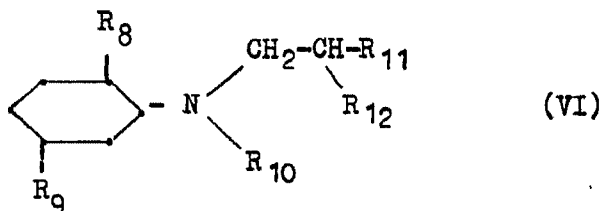
- 15. Se obtienen mediante copulación de una amina diazotada de fórmula



- 4 -
337767



con un compuesto de fórmula



Como componentes de copulación de fórmula (III) entran por ejemplo en consideración:

5. el 1- \int N,N-bis-(2'-acetoxi-etil)-amino \int -2-etoxi-5-acetilamino-benceno,
- el 1- \int N,N-bis-(2'-acetoxi-etil)-amino \int -2-etoxi-5-propionilamino-benceno,
- el 1- \int N,N-bis-(2'-metoxicarbonil-etil)-amino \int -2-etoxi-5-acetil-amino-benceno,
10. el 1- \int N,N-bis-(2'-etoxicarbonil-etil)-amino \int -2-etoxi-5-acetil-amino-benceno,
- el 1- \int N,N-bis-(2'-etoxicarboniloxi-etil)-amino \int -2-etoxi-5-acetilamino-benceno,
15. el 1- \int N,N-bis-(2'-acetoxi-etil)-amino \int -2-metoxi-5-metilsulfonil-amino-benceno,
- el 1- \int N,N-bis-(2'-acetoxi-etil)-amino \int -2-metoxi-5-etoxi-carbonil-amino-benceno,
- el 1- \int N,N-bis-(2'-acetoxi-etil)-amino \int -2-etoxi-5-etoxicarbonil-amino-benceno,
20. el 1- \int N,N-bis-(2'-cloroacetoxi-etil)-amino \int -2-etoxi-5-acetilamino-benceno,



337767

- el 1-N-2'-ciano-etil-N-2'-acetoxi-etil-amino7-2-meto
xi-5-acetilamino-benceno,
el 1-N-2'-ciano-etil-N-2'-acetoxi-etil-amino7-2-meto
xi-5-propionil-aminobenceno,
5. el 1-N-2'-ciano-etil-N-2'-etoxicarboniloxi-etil-ami-
no7-2-etoxi-5-metil-sulfonila-
mino-benceno,
el 1-N,N-bis-(2'-etilcarboniloxi-etil)-amino7-2-eto-
xi-5-acetilamino-benceno y
10. el 1-N,N-bis-(2'-acetoxi-etil)-amino7-2-etoxi-5-cloro
acetilamino-benceno.

Se diazota en la forma usual, por ejemplo en
solución o suspensión sulfúrica, fosfórica o clorhí-
drica con ayuda de nitrito de sodio, en caso dado bajo
15. adición de ácidos carboxílicos alifáticos, de bajo pe-
so molecular, por ejemplo de ácido acético o ácido pro-
piónico, a temperaturas de 0 - 20° C.

La reacción de copulación se efectúa por lo
general en medio ácido, en caso dado tamponado, y bajo
20. enfriamiento, por ejemplo a temperaturas entre 0 y 5° C.

Es especialmente ventajoso transformar los nue-
vos colorantes así obtenidos, antes de su empleo, en
preparados de colorantes. Para ello se desmenuzan has-
ta que el tamaño de partícula sea en promedio de unas
25. 0,01 hasta 10 micras y especialmente de unas 0,1 hasta
5 micras. La desmenuzación se puede realizar en presen-
cia de agentes de dispersión o medios de carga.

Por ejemplo se moltura el colorante anhidro con
un agente de dispersión, en caso dado en presencia de
30. medios de carga, y en forma de pasta se amasa con un

337767



agente de dispersión y a continuación se seca en vacío o mediante pulverización. Con los preparados así obtenidos se puede, después de agregar más o menos agua, teñir o estampar o impregnar en la llamada flota larga o corta.

5.

Al teñir en flota larga se emplean por lo general hasta aproximadamente 10 g de colorantes por litro, al impregnar hasta unos 150 g por litro, preferentemente 0,1 hasta 100 g por litro, y al estampar hasta aproximadamente 150 g por kilogramo de pasta de estampación. La proporción de flota puede seleccionarse entre amplios límites, por ejemplo entre aproximadamente 1:3 y 1:200, preferentemente entre 1:3 y 1:80.

10.

Los colorantes en suspensiones acuosas penetran excelentemente sobre cuerpos modelados de materiales orgánicos de alto peso molecular hidrófobos, total o semisintéticos. Son especialmente adecuados para el teñido, impregnado y estampado de fibras, hilos o velloses, tejidos o tricotados de poliésteres aromáticos lineales, así como de 2^o-acetato de celulosa, triacetato de celulosa o poliamidas sintéticas. También se pueden teñir con ellos las poliolefinas, los productos de polimerización de acrilonitrilo y los compuestos polivinílicos. Se obtienen unos teñidos especialmente valiosos sobre poliésteres aromáticos lineales. Estos son por regla general productos de la policondensación de ácido tereftálico y glicoles, especialmente el etilenglicol.

15.

20.

25.

Se tiñe según procedimientos en sí conocidos.

30.

Las fibras de poliéster se pueden teñir según el pro-

337767



- cedimiento de extracción, en caso dado bajo presión, en presencia de vehículos a temperaturas entre aproximadamente 80° y 125°C o bajo ausencia de vehículos a unos 100° hasta 140°C. Además también impregnar
5. (tratar al foulard) o estampar con las dispersiones acuosas de los nuevos colorantes, y fijar las impregnaciones obtenidas a unos 140° hasta 230°C, por ejemplo con ayuda de vapor de agua o aire. En el margen de temperatura especialmente favorable entre 180° y
10. 220°C difunden los colorantes rápidamente en la fibra de poliéster y no vuelven a sublimar, tampoco cuando se deja reaccionar esta alta temperatura durante un tiempo prolongado. De esta manera se evita el ensuciamiento molesto de los aparatos teñidores. El 2^a-
15. acetato de celulosa se tiñe preferentemente entre aproximadamente 65° y 85°C y el triacetato de celulosa a temperaturas hasta unos 115°C. El margen de pH más favorable se encuentra entre 2 y 9 y en especial entre 4 y 8.
20. En la mayoría de los casos se agregan los agentes de dispersión usuales, que preferentemente son aniónicos o no ionógenos y que también se pueden emplear en mezcla entre sí. Frecuentemente son suficientes 0,5 g de agente de dispersión por litro de
25. preparado de colorante, pero también se pueden emplear cantidades mayores, por ejemplo unos 3 g por litro. Las cantidades que sobrepasen los 5 g no aportan por lo general ulteriores ventajas. Agentes de dispersión aniónicos conocidos, que entran en consideración para
30. el presente procedimiento, son, por ejemplo, los pro-



1967

- 8 -

337767

- ductos de condensación de los ácidos naftalinsulfónicos y formaldehído, especialmente los dinaftilmetan-disulfonatos, los sulfonsuccinatos y los sulfatos alcalinos de los alcoholes grasos, por ejemplo el sulfato de laurilo y sodio, el sulfato de acetilo y sodio,
5. las deslixiviaciones de la celulosa al sulfito o bien sus sales alcalinas, los jabones o los sulfatos de álcali de los monoglicéridos de los ácidos grasos. Ejemplos de agentes de dispersión conocidos no ionógenos
10. especialmente adecuados son los productos de adosamiento de aproximadamente 3-40 moles de óxido de etileno a los fenoles alcalinos, alcoholes grasos o aminas grasas y sus sulfatos neutros. Al impregnar o estampar se emplean en la mayoría de los casos los espesadores
15. usuales, por ejemplo, los productos naturales, modificados o sin modificar, por ejemplo, los alginatos, la goma británica, la goma arábiga, la goma de cristal, la harina de algarroba, el tragacanto, la carboximetil celulosa, la hidroxietil celulosa, la fécula o los productos sintéticos, por ejemplo las poliacrilamidas o
20. los alcoholes polivinílicos.

Los teñidos azules obtenidos son extraordinariamente sólidos, por ejemplo excelentemente sólidos a la termofijación, al sublimado, al plisado, al gas de humos, al sobreteñido, a la limpieza en seco, a los

25. agentes de engrase y al cloro. Son muy buenas las soluciones al mojado, por ejemplo al agua, al agua de mar, al lavado y al sudor, además al mordiente, a la reserva de lana y algodón y a la luz.

30. Los colorantes son extraordinariamente estables

- 9 -
337767



9 MAR. 1967

contra los efectos de los más distintos procedimientos del prensado. Son asimismo estables al hervor y a la reducción a temperaturas hasta por lo menos 220°C ., especialmente a 80° - 140°C . Esta estabilidad

5. no se influencia desfavorablemente ni por la proporción de flota ni por la presencia de aceleradores de teñido.

Los colorantes azules son también adecuados, en combinación con reducidas cantidades de colorantes

10. rojos, para la preparación de teñidos azul marino sólidos a la luz, al lavado, al sudor, al cloro, al sublimado, al plisado, a la termofijación y al prensado permanente y mordiente y junto con colorantes rojos y amarillos para la preparación de teñidos negros sólidos.

15.

En los ejemplos siguientes indican las partes partes en peso, las temperaturas son grados centígrados.

Ejemplo 1 -

20. 21,3 partes de 1-amino-2-metoxi-4,6-dinitro-benceno se introducen a $15-20^{\circ}$ en ácido nitrosilsulfúrico, preparado de 155 partes de ácido sulfúrico concentrado y 7 partes de nitrito sódico y se diazota durante 2 horas a la misma temperatura. La solución

25. de la sal diazónica se vierte en una solución de 37 partes de 1- \overline{N} ,N-bis-(2'-acetoxi-etil)-amino-7-2-etoxi-5-acetilamino-benceno y 5 partes de ácido aminosulfónico en 30 partes de ácido acético glacial y 100 partes de agua de hielo. Se termina la reacción de copu-

30. lación mediante la adición de acetato sódico hasta un

337767



pH de 4. El colorante obtenido se aspira, se lava libre de ácido y se seca. Después de recristalizar en alcohol funde a 138°C y tiñe las fibras de poliéster en tonalidades azules de buena solidez.

5. Ejemplo 2 -

Se prepara una solución de sal diazónica como en el ejemplo 1 y esta se reúne con una solución de 42,6 partes de 1- \overline{N} ,N-bis-(etoxi-carboniloxietil)-amino-2-etoxi-5-acetilamino-benceno y 5 partes de ácido aminosulfónico en 50 partes de ácido acético glacial y 100 partes de agua de hielo a temperaturas entre 0 y 5°C. Se termina la copulación mediante adición de acetato sódico hasta un pH de 4. El colorante precipitado se aspira, se lava con agua y se seca. Recristalizado en una mezcla de alcohol y ácido acético glacial posee un punto de fusión de 120°. Tiñe las fibras de poliéster en tonalidades azules de excelente solidez.

15. En la tabla a continuación se indican ejemplos de otros colorantes de fórmula (I); se preparan según las instrucciones de trabajo de los ejemplos 1 o 2.

20.

337767



Ejem plo nº	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆
3	-OCH ₃	-OC ₂ H ₅	-NHCOCH ₃	-CH ₂ CH ₂ OC(=O)NHC ₂ H ₅	-CH ₂ CH ₂ -	-OC(=O)NHC ₂ H ₅
4	id.	id.	-NHCONHC ₂ H ₅	id.	id.	id.
5	-OC ₂ H ₅	id.	-NHCOCH ₃	-CH ₂ CH ₂ OCOCH ₃	id.	-OCOCH ₃
6	-OC ₂ H ₅	id.	id.	-CH ₂ CH ₂ OC(=O)OC ₂ H ₅	id.	-OC(=O)OC ₂ H ₅
7	-OCH ₃	id.	id.	-CH ₂ CH ₂ OC(=O)C ₃ H ₇	id.	-OC(=O)C ₃ H ₇
8	id.	id.	id.	-CH ₂ CH ₂ OC(=O)C ₄ H ₉	id.	-OC(=O)C ₄ H ₉
9	id.	id.	-NHCOC ₂ H ₅	-CH ₂ CH ₂ OC(=O)C ₃ H ₇	id.	-OC(=O)C ₃ H ₇
10	id.	id.	-NHCOOC ₂ H ₅	id.	id.	id.
11	id.	-OCH ₃	id.	-CH ₂ CH ₂ OCOCH ₃	id.	-OCOCH ₃
12	id.	-OC ₂ H ₅	-NHCOCH ₃	-CH ₂ CH ₂ CN	id.	id.
13	id.	id.	id.	-CH ₂ CH ₂ OC(=O)OCH ₃	id.	-OC(=O)OCH ₃
14	id.	id.	-NHSO ₂ CH ₃	-CH ₂ CH ₂ OC(=O)OC ₂ H ₅	id.	-OC(=O)OC ₂ H ₅
15	id.	id.	-NHCOCH ₃	-CH ₂ CH ₂ OC(=O)CH ₂ CH ₂ Cl	id.	-OC(=O)CH ₂ CH ₂ Cl
16	id.	-OCH ₃	-NHSO ₂ CH ₃	-CH ₂ CH ₂ OCOCH ₃	id.	-OCOCH ₃
17	-OCH ₃	id.	-NHCOOC ₂ H ₅	-CH ₂ CH ₂ OC(=O)C ₂ H ₅	id.	-OC(=O)C ₂ H ₅
18	id.	-OC ₂ H ₅	-NHCOCH ₂ Cl	-CH ₂ CH ₂ OCOCH ₃	id.	-OCOCH ₃
19	id.	id.	-NHCOCH ₃	-CH ₂ CH ₂ OC(=O)CH ₂ Cl	id.	-OC(=O)CH ₂ Cl
20	id.	id.	id.	-CH ₂ CH ₂ OC(=O)C(CH ₃) ₃	id.	-OC(=O)C(CH ₃) ₃
21	id.	-OC ₂ H ₅	-NHCOCH ₂ Br	-CH ₂ CH ₂ OCOCH ₃	id.	-OCOCH ₃
22	id.	-OC ₂ H ₅	-NHCOCH ₂ CN	-CH ₂ CH ₂ OCOCH ₃	id.	-OCOCH ₃
23	id.	id.	-NHCOCH ₃	-CH ₂ CH ₂ CN	-CH ₂ CH- CH ₃	id.
24	id.	id.	id.	id.	-CH ₂ -CH-CH ₂ Cl H	id.
25	id.	id.	id.	H	-CH ₂ CH ₂ -	id.
26	id.	id.	-NHCOOC ₂ H ₅	-CH ₂ CH ₂ OCOCH ₃	id.	id.

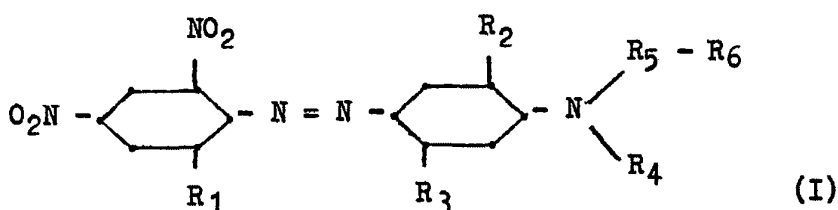
337767.9



NOTA

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. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente presentada en Suiza, con fecha 11 de marzo de 1966, Nº 3578/66, acogiéndose por
10. 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 Patente de Invención por 20 años en España, sobre: "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COLORANTES AZOICOS" caracterizándose por lo siguiente:
- 15.

1ª.- "Procedimiento para la obtención de colorantes azoicos", de fórmula

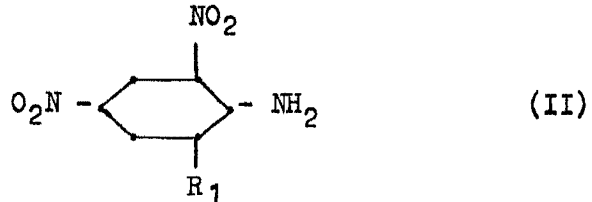


20. en la cual R₁ y R₂ significan radicales alcoxi iguales o distintos, R₃ un radical acilamino, R₄ un átomo de hidrógeno o un resto alquilo, R₅ un resto alquilenos y R₆ un resto aciloxi o de carboxilato, pudiendo los átomos de hidrógeno de los sustituyentes mencionados

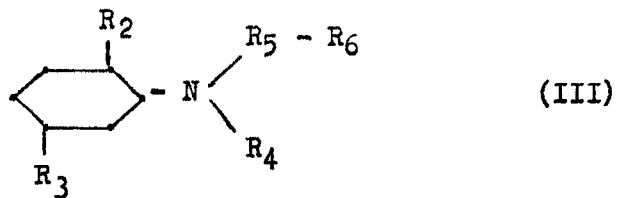
337767 9 MAY 1961



estar sustituidos por sustituyentes que no los hagan solubles en agua, caracterizado porque una amina de fórmula



se diazota y se copula con un compuesto de fórmula



5.

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

Esta Memoria consta de 13 hojas escritas a máquina por una sola cara.

10.

Madrid

SANDOZ, A.G.

9 MAY 1961

J. GOMEZ ACEBO Y MODEI
p. p. Firmado: F. Hernández Ruiz