

503786

1er CERTIFICADO DE ADICION

Case 2346. 1050/HW/Ki.

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I.P.C.
CLASE <u>C.09</u>
SUBCLASE <u>B</u>

18 FEB 1968



Memoria Descriptiva

sobre:

"Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal n° 349.308, presentada el 15 de enero de 1968, por: "PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE COLORANTES AZOICOS".

====

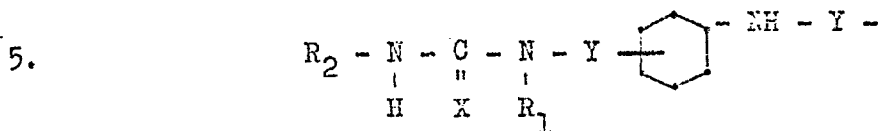
Solicitante. SANDOZ A.G., entidad suiza, residente en Basilea, Suiza.

====

18 FEB.



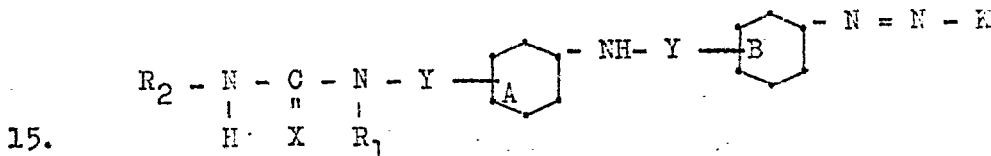
El objeto de la presente invención son compuestos azoicos que contienen un sustituyente de fórmula



(I)

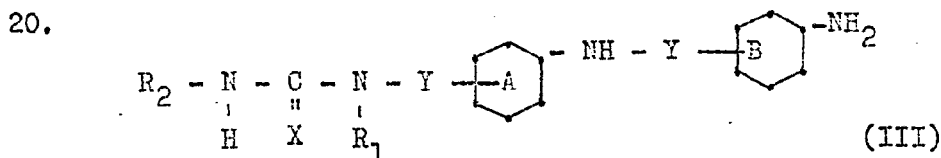
y que se destacan especialmente como colorantes de pigmentación por sus excelentes propiedades.

10. Los nuevos compuestos corresponden a la fórmula



(II),

y se obtienen por diazotación de una amina de fórmula



25. y copulación del compuesto diazoico formado, con un compuesto de fórmula

18 FEB 1953

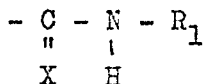


H - K (IV)

En las fórmulas de arriba significan:

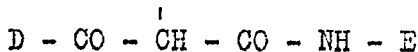
R₁ un átomo de hidrógeno, un resto hidrocarburo, en caso dado sustituido, o un resto acilo,

5. R₂ un átomo de hidrógeno, un resto ciano o acilo o un resto de fórmula



10.

K un resto de la serie aromática o heterocíclica o un radical de fórmula



15.

D un resto hidrocarburo, en caso dado sustituido y/o en caso dado conteniendo heteroátomos,

E un resto de carácter aromático,

los dos radicales Y, independientes entre sí, significan

20. -CO- ó -SO₂-,

y X un átomo de oxígeno, azufre o selenio o un radical =NR₁, pudiendo los núcleos A y/o B llevar ulteriores sustituyentes con excepción de radicales carboxilo o sulfónico libres.

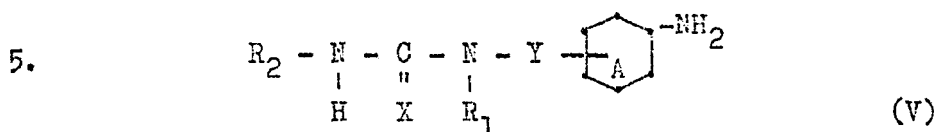
25.

Los colorantes de fórmula (II) se

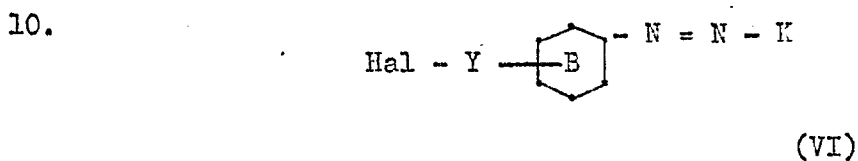
18 FEB 1944

- 3 -

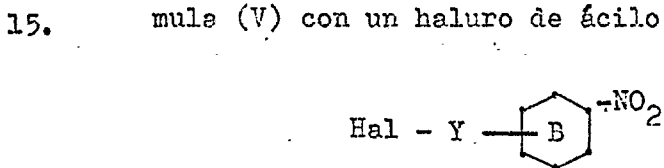
pueden obtener también por reacción de una amina de fórmula



con un haluro de ácido (preferentemente un cloruro de ácido) de fórmula



Las aminas de fórmula (III) se obtienen, por ejemplo, por reacción de una amina de fórmula (V) con un haluro de ácido de fórmula



y ulterior reducción del grupo nitro.

Como átomos de halógeno se obtienen preferentemente los átomos de cloro o de bromo. Los grupos alquilo y alcoxi contienen, por regla general, hasta 4, especialmente 1 ó 2 átomos de carbono.

25. Como restos arilo pueden citarse espe

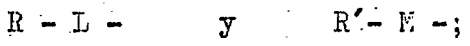


cialmente los restos de fenilo.

La expresión "resto hidrocarburo" significa, por regla general, restos alquilo o arilo, como arriba se ha indicado.

- 5. Los restos alquilo y alcoxi pueden llevar como sustituyentes, por ejemplo, átomos de halógeno, en caso dado grupos hidroxilados o eterizados con grupos alquilo, grupos ciano o acilo, los restos de carácter aromático pueden llevar además, por ejemplo, junto con los sustituyentes ya mencionados, grupos nitro.

Como grupos acilo se obtienen por regla general los restos de las fórmulas

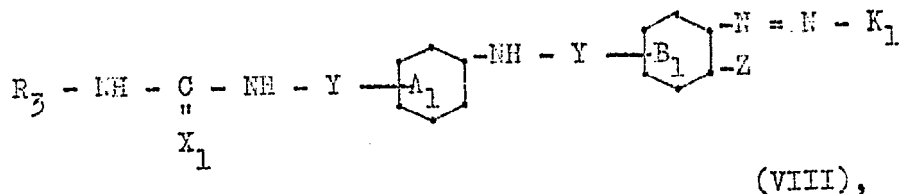


- 15. aqui significan:
R un resto hidrocarburo, que en caso dado puede llevar sustituyentes que le hagan hidrosoluble y/o heteroátomos,
L -OCO- ó -SO₂-

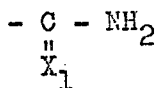
- 20. R' un átomo de hidrógeno o R,
M -CO-, -NR"CO- ó -NR"SO₂- y
R" un átomo de hidrógeno ó R.

Compuestos preferentes de fórmula (II)

- 25. corresponden a la fórmula



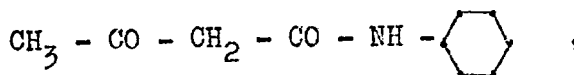
5. en la que R₃ significa un átomo de hidrógeno o un resto acetilo o benzoilo, o un resto de fórmula



10.

K₁ significa un resto de 2-hidroxi-3-naftoico-fenilamida o 2-hidroxi-3-naftoico-naftilamida, en caso dado sustituido por átomos de cloro o bromo, grupos metilo, metoxi ó etoxi, un resto 1-fenil-3-metil-pirazolilo o un resto de fórmula

15.



20. sustituido en el núcleo fenilo, en caso dado, por átomos de cloro ó de bromo, grupos metilo, metoxi ó etoxi,

X₁ significa un átomo de oxígeno o de azufre o un resto de fórmula =NH, y los/radicales Y, independientes entre sí, significan un grupo de fórmula -SO₂- ó -CO-, y

Z significa un átomo de hidrógeno, de cloro o de bromo, pudiendo el núcleo A₁ estar ulteriormente sustituido por

25. átomos de cloro o de bromo, grupos metilo, metoxi o etoxi y el núcleo B₁ por átomos de cloro o de bromo, grupos me-

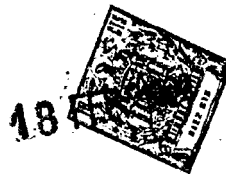


toxi, etoxi, nitro, metoxicarbonilo o etoxicarbonilo.

La obtención de los compuestos de fórmula (VIII) se efectúa en la forma arriba descrita.

- La copulación de las aminas diazotadas
5. de fórmula (III) con los compuestos de fórmula (IV) se efectúa en forma generalmente conocida, por ejemplo, en medio debilmente ácido, neutro o alcalino a temperatura ambiente o bajo refrigeración. La reacción de los compuestos de fórmula (V) ó (VII) con los haluros de ácido
 10. de fórmula (VI) o bien (VIII) se efectúa por lo general en un disolvente orgánico inerte, por ejemplo, xileno, nitrobenceno o un clorobenceno, preferentemente en presencia de aceptores de ácido, por ejemplo, carbonatos, bicarbonatos o acetatos alcalinos, a temperaturas entre
 15. 60 y 160°C.

- Los pigmentos monoazoicos que se obtienen según la presente invención son adecuados, por ejemplo, para el teñido de masas de productos sintéticos, entre los cuales se entienden también las masas con o sin disolventes de materiales sintéticos o resinas sintéticas
20. (en colores de aplicación sobre base oleaginosa o acuosa, en lacas de distintas clases, para el teñido del hilado de viscosa o acetato de celulosa, para pigmentar polietileno, poliestireno, policloruro de vinilo, caucho y cuero
 25. sintético). También se pueden emplear en los colores de



- impresión para la industria gráfica, para el teñido de la masa del papel, para el recubrimiento de textiles o para la estampación con pigmentos. Los teñidos obtenidos, de tonalidades amarilla hasta rojo, son excelentemente sólidos a la migración y a la luz, tienen buena a muy buena solidez al lavado, al blanqueado por cloro, al hipoclorito, al blanqueo, al sobreteñido, el entinado, al hidrosulfito, al blanqueo con peróxido, a la limpieza en seco, al frote, al sobrelacado y a los disolventes y se destacan por buena transparencia y estabilidad al calor.
- 5.
- 10.

- Las partes mencionadas en los ejemplos son partes en peso y los porcentajes porcientos en peso. Las temperaturas se indican en grados centígrados.
- 15.

Ejemplo 1

- 3,82 partes de 3-amino-4-clorobenzo anilida-2'-metil-5'-sulfonimidoureido se agitan en 200 partes de ácido clorhídrico 5N. Después de enfriar a 6° se diazota mediante adición de 10 partes de solución 1N de nitrito sódico. Después de agitar durante una hora se separa/^{por}filtración y mediante adición de solución acuosa de acetato sódico se ajusta a un pH de 3,5. En esta solución diazoica se vierte bajo agitación una solución de 3,6 partes 2-hidroxi-3-naftoico-2', 4'-dimetoxi-5'-
- 20.
- 25.



-clorofenilamida en 40 partes de etanol, 80 partes de agua y 10 partes de lejía sódica al 30%.

- Para terminar la copulación se calienta lentamente a 50°. Terminada la reacción de copulación se calienta a 90° y se filtra. El residuo se lava y se seca en vacío a 60°.
- 5.

- Se obtienen 7 partes de un pigmento rojo que, por ejemplo, en polidioruro de vinilo que contiene plástificantes da teñidos sólidos a la migración con muy buenas solidez a la luz.
- 10.

Los teñidos resultan aún más puros, fuertes y brillantes si el pigmento se trata con calor con disolventes, por ejemplo, tolueno, mono-, di- ó triclorobenceno, nitrobenzoceno o dimetilformamida.

15. Ejemplo 2.

- 10,1 partes del colorante obtenido por copulación de diazotado 5-amino-2-nitrobenzoico con 2-hidroxi-3-naftoico-2'-naftilamida se calientan en 100 partes de tolueno y 3 partes de cloruro tiónílico durante 4 horas a 85°.
- 20.

La solución del cloruro de ácido se mezcla a continuación con una solución de 5 partes de 1-amino-3-clorobenzol-5-sulfónico-imidoureido y 2 partes de piridina y se calienta durante 5 horas a 100°.

25. El pigmento obtenido se separa por fil



tración, se lava con etanol y se seca en vacío a 60°.

El cloruro polivinílico se tiñe en tonalidades rojo amarillento cuyas solideces de los teñidos a la luz y a la migración son muy buenas.

5. Ejemplo 3

3,77 parte de 3-amino-4-clorobenzoanilida-2'-metil-5'-sulfonimidoureido se diazota como se ha descrito en el ejemplo 1.

10. La solución diazoica se vierte en una suspensión acética de 2,8 partes de acetoaceta-4-cloro-2,5-dimetoxifenilamida, se calienta a 90° y se filtra.

El pigmento tiñe el policloruro vinilo en tonalidades amarillas. las solideces a la luz y a la migración de los teñidos obtenidos son muy buenos.

15. Pigmentos de igual color y propiedades de solidez practicamente iguales se obtienen si en lugar de las 2,8 partes de acetoaceta-4-cloro-2,5-dimetoxifenilamida se emplean cantidades equivalentes de acetoaceta-4-bromo-2,5-dietoxifenilamida, acetoaceta-4-cloro-2-metoxifenilamida, ó acetoaceta-2,5-dimetoxifenilamida.

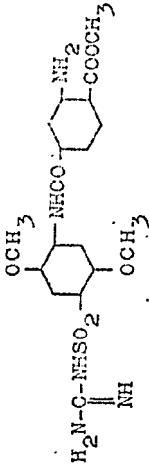
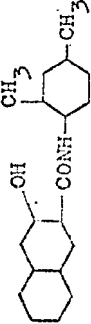
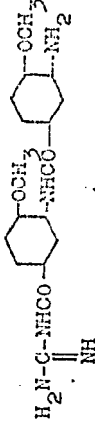
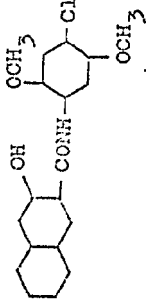
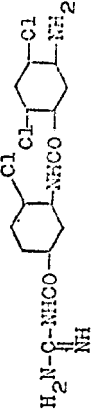
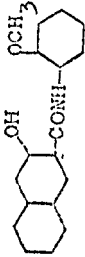
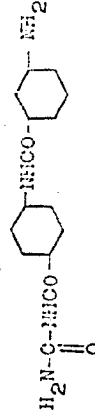
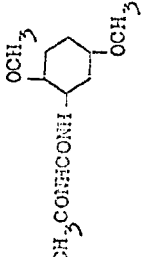
20.

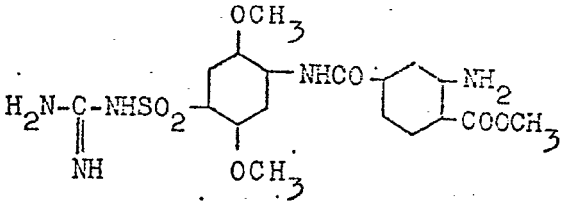

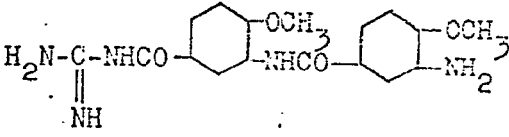

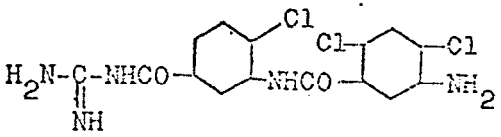

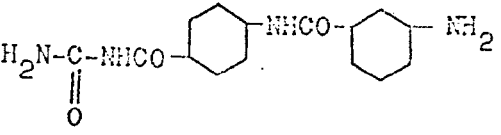
En la tabla siguiente se indican otras aminas diazotables y componentes de copulación que, reaccionados entre sí según los ejemplos anteriores, dan ul-



teriores colorantes según la presente invención con las solideces antes indicadas. Las tonalidades de los teñidos se indican en la última columna de la tabla.



Ejemplo nº	Amina	Componente de copulación	Toxicidad sobre cuerpo polivinílico
4			rojo amarillento
5			rojo
6			rojo amarillento
7			rojo

Ejemplo nº	Amina	CH ₃ CONH
4		
5		
6		
7		CH ₃ CONH

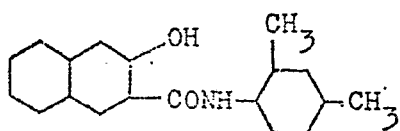


11

Componente de
copulación

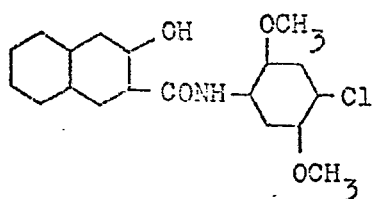
Tonalidad sobre
cloruro polivinílico

2
OCH₃

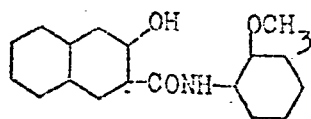


rojo amarillento

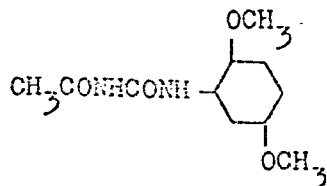
5



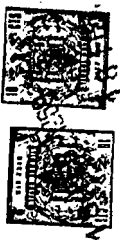
rojo



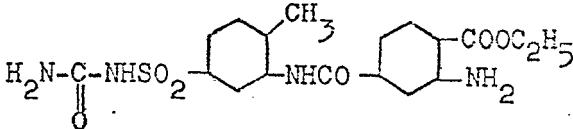
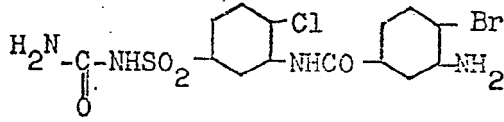
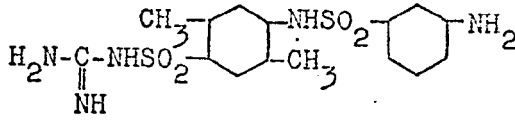
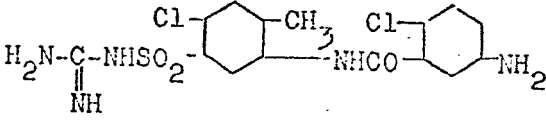

rojo amarillento



rojo

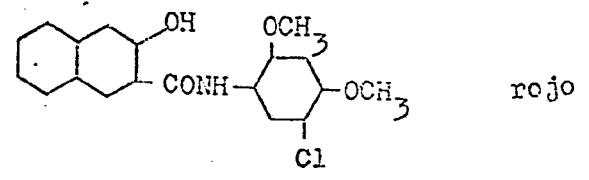
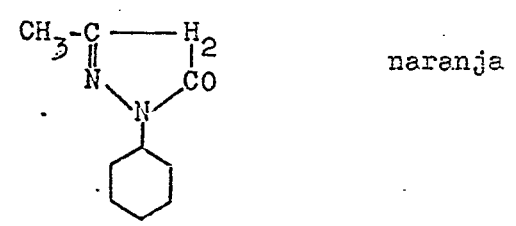
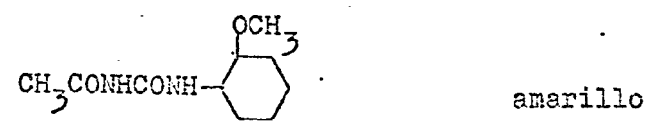
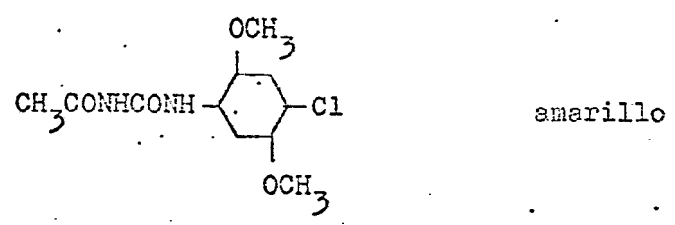


Ejemplo nº	Amina	Componente de copulación	Tonalidad sobre cloruro polivinílico
8			amarillo
9			amarillo
10			naranja
11			rojo


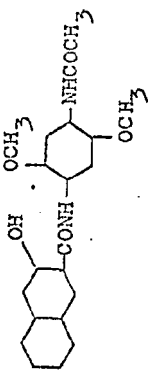
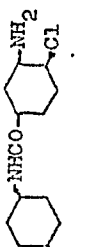
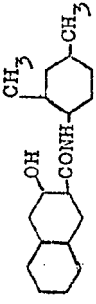
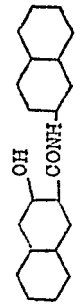
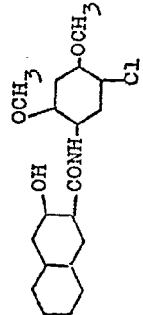
Ejemplo nº	Amina	C C
8		CH ₃ CO
9		CH ₃ Cl
10		
11		

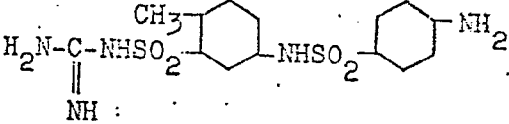

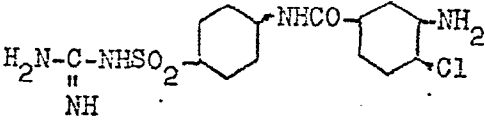





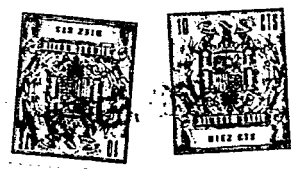
Componente de copuleción Tonalidad sobre cloruro polivinílico





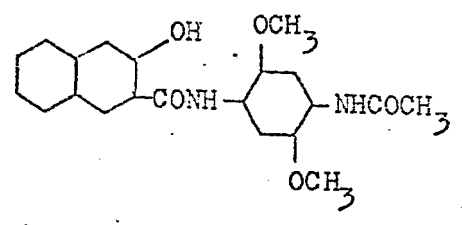
Ejemplo nº	Amina	Componente de copulación	Toxicidad sobre cloturo polivinílico
12	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{NHSO}_2 \\ \\ \text{NH} \end{array}$ 		rojo
13	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{NHSO}_2 \\ \\ \text{NH} \end{array}$ 		naranja
14	idem.		rojo
15	idem.		rojo anaranjado

Ejemplo nº	Amina	
12		
13		
14	idem.	
15	idem.	

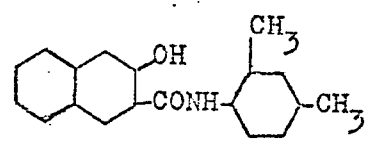


Componente de
copulación

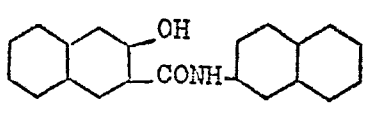
Tonalidad sobre
cloruro polivinílico



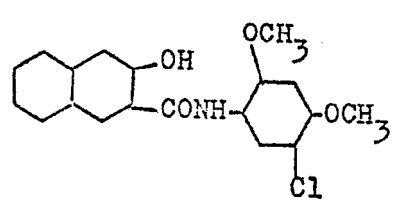
rojo



naranja

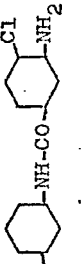
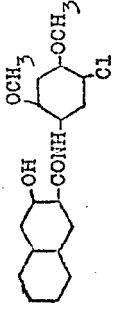
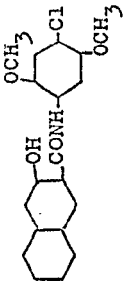
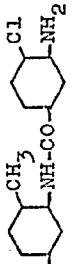
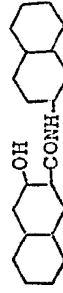


rojo



rojo anaranjado

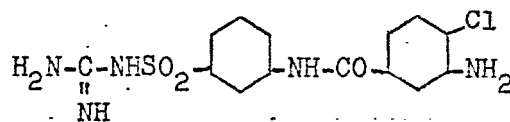


Ejemplo nº	Amina	Componente de copulación	Funcionalidad sobre cloruro polivinílico
16	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{NHSO}_2 \\ \\ \text{NH} \end{array}$ 		rojo
17	idem.		rojo
18	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{NHSO}_2 \\ \\ \text{NH} \end{array}$ 	idem.	rojo
19	idem.		rojo

Ejemplo
nº

Amina

16

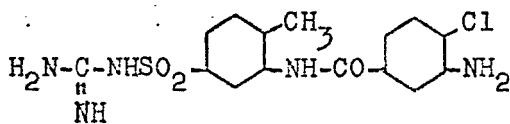


17

idem.

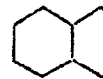


18



19

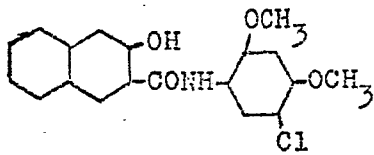
idem.



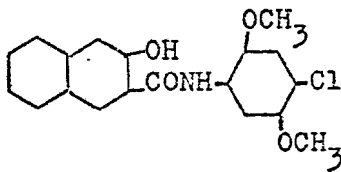


Componente de
copulación

Coloración sobre
cloruro polivinílico



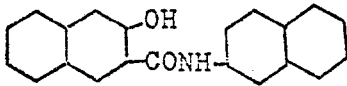
rojo



rojo

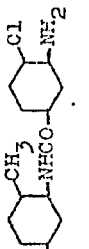
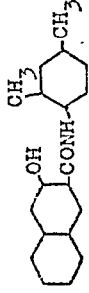
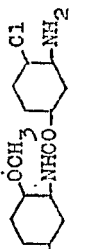

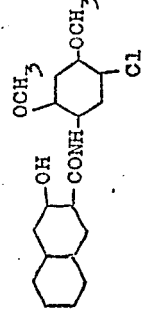
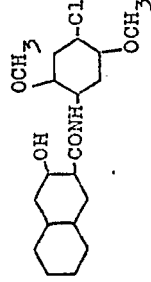
idem.

rojo



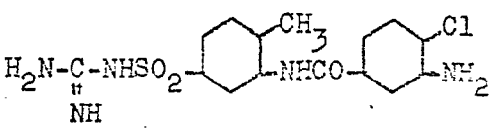

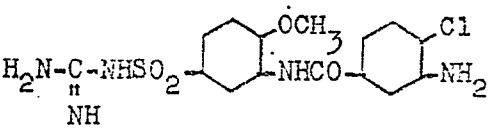



rojo



Ejemplo nº	Amina	Componente de copulación	Tonelidad sobre cloruro polivinílico
20	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{NHSO}_2 \\ \\ \text{NH} \end{array}$ 		rojo
21	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{NHSO}_2 \\ \\ \text{NH} \end{array}$ 	idem.	rojo
22	idem.		rojo
23	idem.		rojo
24	idem.		rojo

Ejemplo
nº

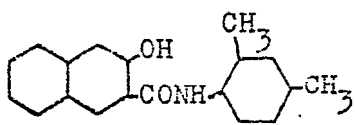
Amina

20		
21		
22	idem.	
23	idem.	
24	idem.	



Componente de
copulación

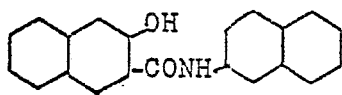
Tonalidad sobre
cloruro polivinílico



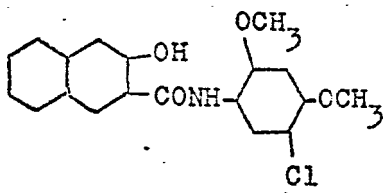
rojo

idem.

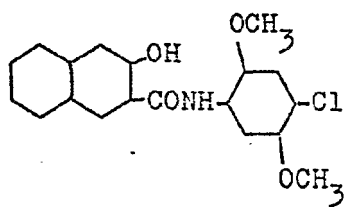
rojo



rojo



rojo



rojo



18 FEB 1955

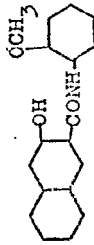
Tonalidad sobre
cloruro polivinílico

Componente de
copulación

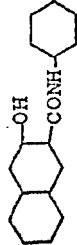
Ejemplo
nº

Amina

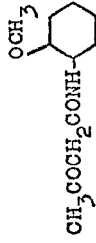
rojo



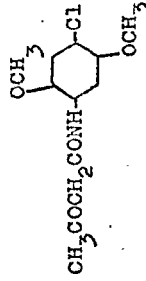
rojo



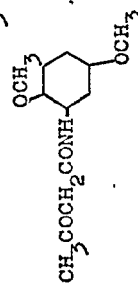
amarillo



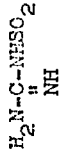
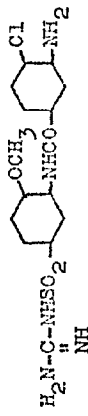
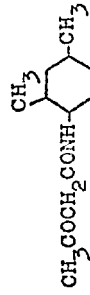
amarillo



amarillo



amarillo



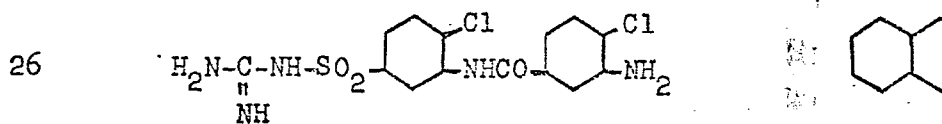
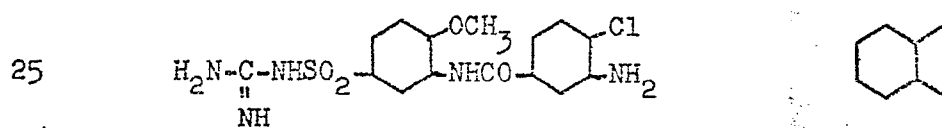
idem.

idem.

idem.

Ejemplo
nº

Amina



27 idem. CH

28 idem. CH

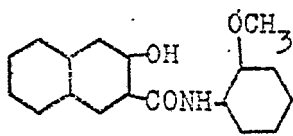
29 idem. CH

CH

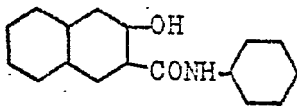


Componente de
copulación

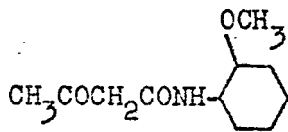
Tonalidad sobre
cloruro polivinílico



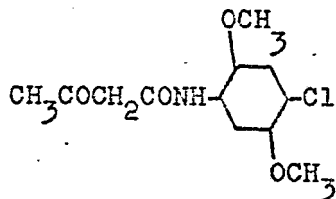
rojo



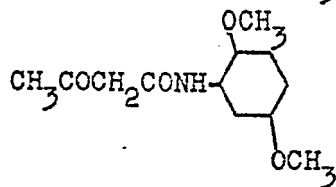
rojo



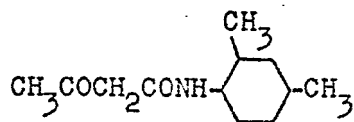
amarillo



amarillo



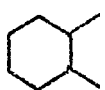
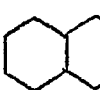
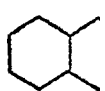
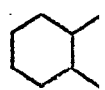
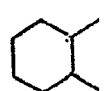
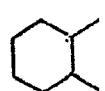
amarillo



amarillo



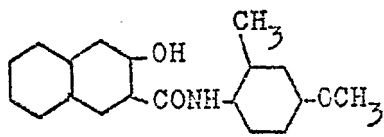
Ejemplo nº	Amino	Componente de copulación	Tonalidad sobre cloruro polivinílico
30	<chem>NC(=O)C1CC(Cl)CC1</chem>		rojo
31	idem.		rojo
32	idem.		rojo
33	idem.		rojo
34	<chem>NC(=O)C1CC(Cl)CC1</chem>		rojo
35	idem.		rojo

Ejemplo nº	Amina	Col col
30	$\text{H}_2\text{N}-\underset{\text{NH}}{\overset{\text{O}}{\parallel}}\text{C}-\text{NHSO}_2-\text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl})-\text{NHCO}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl})-\text{NH}_2$	
31	idem.	
32	idem.	
33	idem.	
34	$\text{H}_2\text{N}-\underset{\text{NH}}{\overset{\text{O}}{\parallel}}\text{C}-\text{NHSO}_2-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)-\text{NHCO}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl})-\text{NH}_2$	
35	idem.	

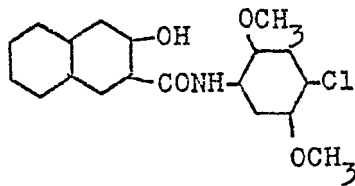


Componente de
copulación

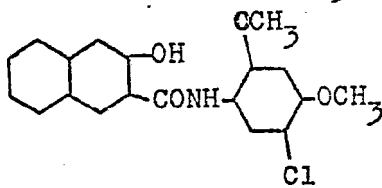
Tonalidad sobre
cloruro polivinílico



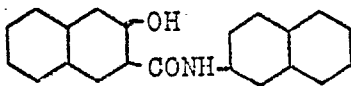
rojo



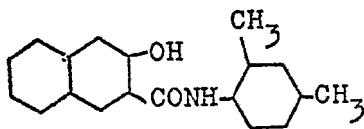
rojo



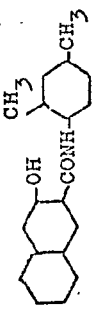
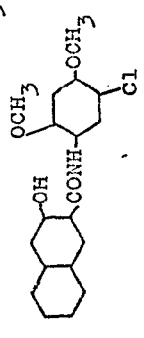
rojo

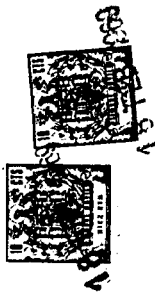


rojo



rojo

Ejemplo n°	Amina	Componente de copulación	Tonelidad sobre cloruro polivinílico
36	$\text{H}_2\text{N}-\underset{\text{NH}}{\text{C}}-\text{NHSO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NHCO}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)-\text{NH}_2-\text{Cl}$	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CONH}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2-\text{Cl}$	amarillo
37	idem.	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CONH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}$	amarillo
38	$\text{H}_2\text{N}-\underset{\text{S}}{\text{C}}-\text{NHSO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NHCO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2-\text{Br}$		rojo
39	$\text{H}_2\text{N}-\underset{\text{S}}{\text{C}}-\text{NHCO}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl})-\text{NHCO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2-\text{Br}$	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CONH}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2-\text{Cl}$	amarillo
40	$\text{CH}_3\text{CO}-\text{NH}-\underset{\text{NH}}{\text{C}}-\text{NHSO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NHCO}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2, \text{Br})$		rojo
41	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}-\text{NH}-\underset{\text{NH}}{\text{C}}-\text{NHSO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NHCO}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2, \text{Cl})$	idem.	marrón rojizo

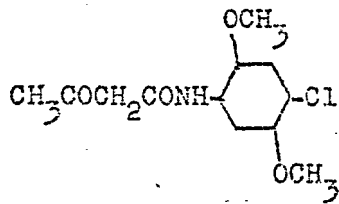


Ejemplo nº	Amina	
36	$\text{H}_2\text{N}-\underset{\text{NH}}{\overset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{NHSO}_2-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)(\text{NHCO})-\text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl})(\text{NH}_2)$	CH ₃
37	idem.	CH ₃
38	$\text{H}_2\text{N}-\underset{\text{S}}{\overset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{NHSO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NHCO}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)(\text{Br})$	
39	$\text{H}_2\text{N}-\underset{\text{S}}{\overset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{NHCO}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl})(\text{NHCO})-\text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)(\text{Br})$	CH ₃
40	$\text{CH}_3\text{CO}-\text{NH}-\underset{\text{NH}}{\overset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{NHSO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NHCO}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)(\text{Br})$	
41	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}-\text{NH}-\underset{\text{NH}}{\overset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{NHSO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NHCO}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)(\text{Cl})$	

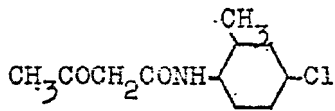


Componente de
copulación

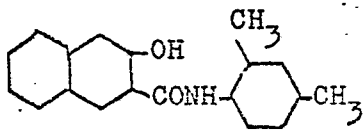
Tonalidad sobre
cloruro polivinílico



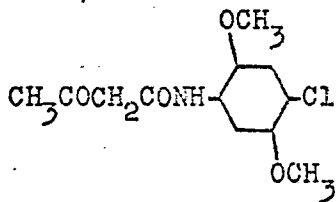
amarillo



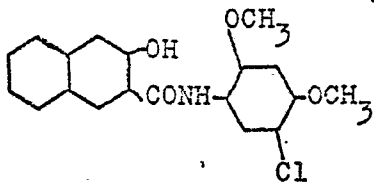
amarillo



rojo



amarillo



rojo

idem.

marrón rojizo

2

H₂
1

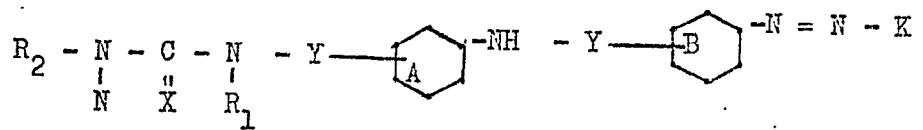


N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza

- za 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 el número 2458/68 de 20 de Febrero de 1968, acogiéndose 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 sobre: "MEJORA INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL Nº 349.308, PRESENTADA EL 15 DE ENERO DE 1968, POR: "PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE COLORANTES AZOICOS", caracterizándose por lo siguiente:

10. 1.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 349.308, presentada el 15 de enero de 1968, por: "PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE COLORANTES AZOICOS" de fórmula
15. 20.



(II),

25. en la que R₁ significa un átomo de hidrógeno, un resto

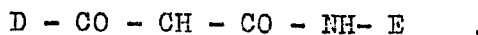
18 FEB.



hidrocarburo, en caso dado sustituido, o un resto acilo, R₂ un átomo de hidrógeno, un resto ciano o acilo o un resto de fórmula



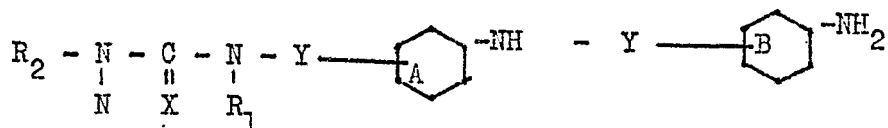
K un resto de la serie aromática o heterocíclica o un radical de fórmula



10. D un resto hidrocarburo, en caso dado sustituido y/o en caso dado conteniendo heteroátomos,
 E un resto de carácter aromático,
 los dos radicales Y, independientes entre sí, significan -CO- ó -SO₂-,

15. y X un átomo de oxígeno, azufre o selenio o un radical =NR₁, pudiendo los núcleos A y/o B llevar ulteriores sustituyentes con excepción de radicales carboxilo o sulfónico libres, caracterizadas porque se diazota una amina de fórmula

20.



(III),

25. y el compuesto diazoico obtenido se copula con un compuesto de fórmula

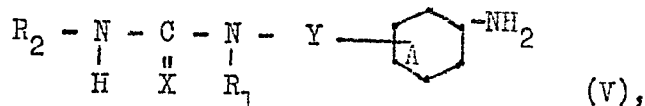


H - K

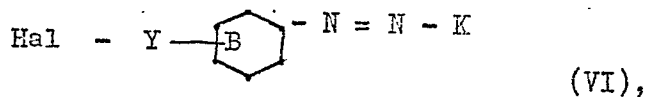
(IV),

2.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque una amina de fórmula

5.



se hace reaccionar con un compuesto de fórmula



10.

3.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 349.308, presentada el 15 de enero de 1968, por: "PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE COLORANTES AZOICOS", tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

15.

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

19 FEB. 1968

Madrid,

SANDOZ, A.G.

GOMEZ ACEBO Y MODEI
c. p. Firmado: E. Hernández Ruiz

