

367119

PATENTE DE INVENCION

Case 2895/a/A. 1050/Dr.Zg/SR.

SECCION TECNICA
INDUSTRIAL P. C.
CLASE C-09
SUBCLASE B

12 MAR



Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COLORANTES AZOICOS

=====

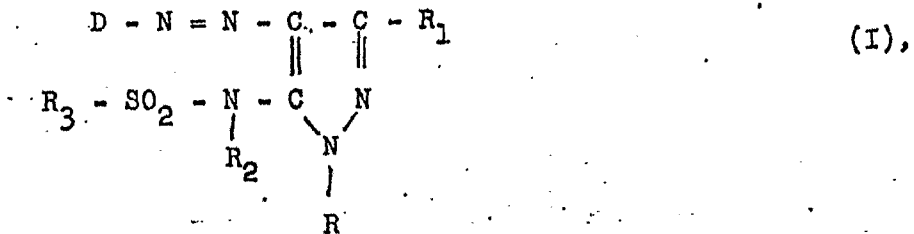
Solicitante: SANDOZ, A.G., entidad suiza, residente en: Basilea,
Suiza.

=====



El objeto de la invención son nuevos colorantes con un componente de copulación de aminopirazol acilado, que son excelentemente adecuados para teñir poliamidas naturales y sintéticas.

5. Los nuevos colorantes corresponden a la fórmula



10.

en la que D significa el resto de un componente diazoico, R significa un átomo de hidrógeno, el grupo carboxilo, un resto acilo o un resto hidrocarburo, en caso dado sustituido, R₁ significa un átomo de hidrógeno, el grupo carboxilo, un resto carboxilato, un grupo carboxiamida, un resto alquilo, cicloalquilo, alcoxi o arilo, en caso dado sustituido, a un resto heterocíclico, en caso dado sustituido, R₂ significa un átomo de hidrógeno, un resto acilo o un resto hidrocarburo, en caso dado sustituido y R₃ significa un resto hidrocarburo, en caso dado sustituido.

15.

20.

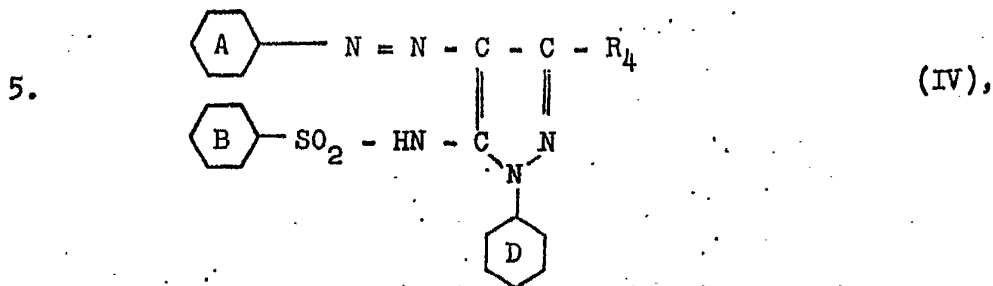
Los colorantes contienen ventajosamente en el componente diazoico y/o de copulación un grupo que los haga hidrosolubles, por ejemplo, un grupo sulfó-

25.



nico.

Buenos colorantes azoicos corresponden a la fórmula



10. en la que R_4 significa un resto alquilo, en caso dado sustituido, y los anillos A y/o B y/o D pueden estar ulteriormente sustituidos.

15. Colorantes especialmente buenos corresponden a la fórmula (IV), en la que R_4 significa el resto metilo y el anillo aromático B está sustituido por un resto alquilo, por ejemplo, con 1 a 4 átomos de carbono y el anillo aromático D está sustituido por el grupo sulfónico.

20. Los colorantes de fórmula (I) se pueden obtener, si el compuesto diazoico de una amina de fórmula

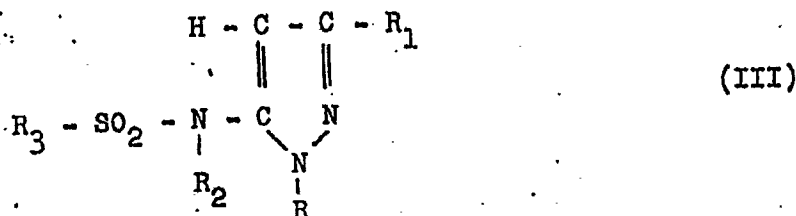


se copia con un componente de copulación de fórmula

25.

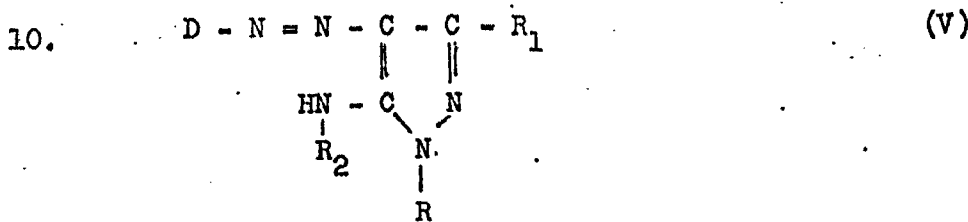


12 MAYO 1969

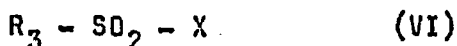


5.

Ciertos colorantes de fórmula (I) se pueden obtener, también, si un compuesto de fórmula



15. se hace reaccionar con un compuesto de fórmula



en la que X significa halógeno, preferentemente cloro.

20. El resto D puede significar un resto aromático-carbocíclico o aromático-heterocíclico.

Estos restos aromáticos, y también otros restos aromáticos, pueden estar sustituidos por halógeno, ciano, nitro, hidroxilo, trifluor- ó tricloro-

25. roalquilo, alquilo en caso dado sustituido, cicloal-

12 MAY 1960

5. quilo, arilo, alcoxi, ariloxi o carbalcoxi, acilamino, sulfonamida, en caso dado sustituida, tal como sulfonamida mono- o di-sustituida, alquilo- o arilosulfonilo, en caso dado sustituido, por grupos carboxilato o sulfonato, por un grupo carbonamida o por el grupo sulfónico.

10. El resto D puede llevar también un grupo arilazo, tal como fenilazo, difenilazo o naftilazo, Halógeno significa en todos los casos, preferentemente cloro, bromo o fluor.

15. Restos de hidrocarburo son, por ejemplo, restos de alquilo, en caso dado sustituidos, tales como restos cicloalquilo, o restos arilo, en caso dado sustituidos; es decir, por ejemplo, restos de ciclohexilo, alquilociclohexilo, fenilo o naftilo.

20. Los restos alquilo, por ejemplo, los restos alquilo de cadena recta o ramificada, contienen en la mayoría de los casos 1 a 12, o bien 1 a 6 y preferentemente 1, 2, 3 ó 4 átomos de carbono. Si estos restos están sustituidos contienen especialmente átomos de halógeno, grupos de hidroxilo o ciano o restos de arilo; alquilo significa en estos casos un resto aralquilo, por ejemplo, un resto bencilo.

25.



12 MAYU 1939

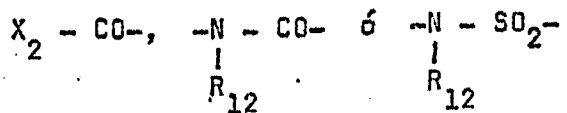
Los restos alcoxi contienen, por ejemplo, 1 a 6, preferentemente 1, 2 ó 3 átomos de carbono.

5. Los restos heterocíclicos son, por ejemplo, restos de piridina, quinolina, piperidina, pirrolidina, morfolina, piperazina, isoquinolina, tetrahydroquinolina, pirazol, triazol, piridazina, imidezol, pirimidina, tiazol, benzotiazol, tiadiazol, indazol, imidazol, pirrol, indol, oxazol, isoxazol, pirazolina, tiofeno o tetrazol.

10. Algunos de estos restos pueden ser también restos de componentes diazoicos D. Los restos acilo corresponde a las fórmulas



15. en las que R_{10} significa hidroxilo, un resto hidrocarburo en caso dado sustituido, en caso dado conteniendo heteroátomos, R_{11} significa un átomo de hidrógeno o un resto hidrocarburo, en caso dado sustituido, en caso dado conteniendo heteroátomos -

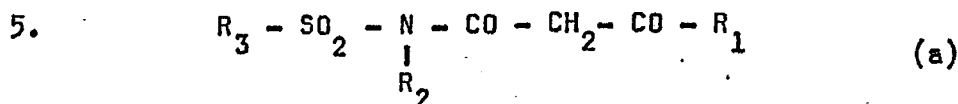


25.



y R₁₂ significa un átomo de hidrógeno o un resto hidrocarburo, en caso dado sustituido.

Los compuestos de fórmula (III) se pueden obtener, si un compuesto de fórmula



se hace reaccionar, es decir, ciclar con una hidrazina de fórmula



La copulación se puede realizar según métodos en si conocidos, ventajosamente en medio ácido y a un pH de 3 hasta 6.

15. Los nuevos colorantes sirven para teñir, impregnar o estampar fibras, hilos o textiles preparados de ellos, que se componen de poliamidas naturales o sintéticas o que las contiene, o de fibras de polipropileno básicamente modificado y también para teñir cuero.

20. El teñido se realiza en la mayoría de los casos en baño neutro hasta ácido a un pH de 2 - 7, preferentemente 4 - 5, en presencia de un ácido, por ejemplo, de un ácido orgánico, tal como ácido acético o ácido fórmico. Se obtienen teñidos con muy buen

25.

12 MAYO 1969

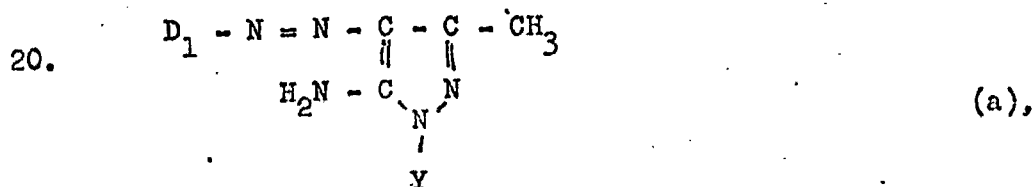


-8-

5. nas solideces a la luz y buenas solideces al mojado, tales como el lavado, al agua de mar, al sudor, al ácido, a los alcalis, y al batanado. Los colorantes igualan en forma excelente, son buenos en agua y cubren el nilón que tiñe en estrias; los teñidos son sólidos a la abrasión.

10. Los colorantes se pueden combinar entre si o con otros colorantes ácidos, por ejemplo, colorantes antraquinónicos, y dan asimismo teñidos con buenas solideces a la luz y buenas solideces al mojado.

15. Las poliamidas naturales son principalmente la lana y la seda. Como poliamidas sintéticas entran ante todo en consideración los productos de policondensación de ácidos orgánicos dibásicos, por ejemplo ácido adípico o sebácico y hexametilendiamina o de ácido ω-aminoundecílico o poli-ε-caprolactama. Por la patente alemana nº 705 780 se conocen entre otros los colorantes azoicos de fórmula



25. en la que D_1 significa el resto de un componente dia-

12 MAYO 1969

-9-

zoico bencénico e Y significa un arilo, para el teñido de poliamidas naturales.

5. Los colorantes de fórmula (a) poseen, teñidos sobre poliamidas naturales y sintéticas malas solidez al mojado, por ejemplo, mala solidez al agua y al sudor.

Los colorantes de fórmula (I) poseen, asimismo teñidos sobre el mismo sustrato, una solidez al agua y al sudor considerablemente mejor.

10. Además poseen los colorantes de fórmula (a), en combinación con otros colorantes aniónicos; preferentemente en combinación con colorantes antraquinónicos aniónicos, teñidos sobre estos sustratos, mala solidez a la luz.

15. Los colorantes de fórmula (I) en combinación con otros colorantes aniónicos, por ejemplo, colorantes de antraquinona, poseen sobre los mismos sustratos una solidez a la luz considerablemente mejor.

20. En los ejemplos siguientes significan las partes partes en peso y los porcentajes porcentos en peso. Las temperaturas están indicadas en grados centígrados.

Ejemplo 1

25. 12,7 partes de 1-amino-4-clorobenceno se diazotan en la forma usual con una solución de nitrito de sodio. Este compuesto diazoico se copula, con 41 partes de



5. 1-para-sulfofenil-3-metil-5-para-toluenosulfonamido-
pirazol disueltos en 200 partes de agua y 23 partes
de solución al 30% de hidróxido sódico, a una tempe-
ratura de 5° a 8°. Después se ajusta el pH de la
solución a 7 y el colorante precipitado se aspira; el
residuo se lava y a continuación se seca.

El colorante tiñe las fibras de poliamida
naturales y sintéticas en tonalidades amarillo, muy
puras igualadas, con buena solidez a la luz y buenas
solideces al mojado.

10. Colorantes similares que muestran solideces
igual de buenas se obtienen si las 12,7 partes de
1-amino-4-clorobenceno se sustituyen por la cantidad
equivalente de los componentes siguientes.

15. 1-amino-2- ó -3-clorobenceno
1-amino-2-, -3- ó -4-metilbenceno
1-aminobenceno
1-amino-2-, -3- ó -4-metoxibenceno
4-amino-1,1'-difeniléter
20. 4-amino-4'-cloro-1,1'-difeniléter
1-amino-2,5-diclorobenceno
1-amino-2-hidroxi-4-clorobenceno
1-amino-4-cloro-2,5-dimetoxibenceno
1-amino-2-metil-5-clorobenceno
25. 1-amino-2-cloro-4-nitrobenceno



12 MAYO 1969

-11-

- 1-amino-5-clorofrenil-2-para-tolilsulfon
4-amino-4'-ciclohexil-1,1'-difeniléter
1-amino-2- ó -4-nitrobenceno
meta-tioanisidina
5. 1-amino-4-metil-3-nitrobenceno
1-amino-4-metil-2-nitrobenceno
2-amino-1-metilbenceno-4-sulfónamida de dimetilo
4-amino-1-metilbenceno-2-sulfónamida de 2'-hidroxietilo
4-amino-4'-hidroxi-3-metil-1,1'-difeniléter
10. 1-amino-2-, -3- ó -4-hidroxibenceno
2-amino-1-hidroxibenceno-5-sulfonamida de metilo
2-amino-1-hidroxibenceno-4-sulfonamida de metilo
1-amino-2,5-dimetilbenceno
1-amino-2,4-dimetilbenceno
15. 1-amino-3,4-diclorobenceno
2-acetilamino-4-amino-1-metilbenceno
4-aminoacetanilida
3-aminoacetanilida
2-aminobenceno-1-sulfonamida de N-etil-N-fenilo
20. 1-aminobenceno-3-sulfonamida
1-aminobenceno-4-sulfonamida de dimetilo
1-aminobenceno-3-sulfonamida de fenilo
1-amino-4-benzoilaminobenceno
1-amino-4-butilbenceno
25. 1-amino-2-clorobenceno-4-sulfonamida de metilo

12 MAY 1969

1-aminonaftalina

2-aminonaftalina

ácido 1-amino-benceno-2-, -3- ó -4-sulfónico

ácido 1-amino-2,5-diclorobenceno-4-sulfónico

5. ácido 2-amino-1-hidroxi-4-clorobenceno-6-sulfónico

ácido 1-amino-3-cloro-4-metilbenceno-6-sulfónico

ácido 2-amino-1-metilbenceno-4-sulfónico

ácido 4-amino-1-metilbenceno-5-sulfónico

ácido orto anisidin-sulfónico

10. ácido 2-amino-1-hidroxibenceno-4-sulfónico

ácido 4-amino-1,3-dimetilbenceno-5-sulfónico

ácido 1-amino-2-clorobenceno-4-sulfónico

ácido 1-amino-2-clorobenceno-5-sulfónico

ácido 2-aminonaftalin-1-sulfónico

15. ácido 2-aminonaftalin-5-sulfónico.

Con estos colorantes se obtienen, sobre los sustratos mencionados, tonalidades amarillo, amarillo-oro o naranja.

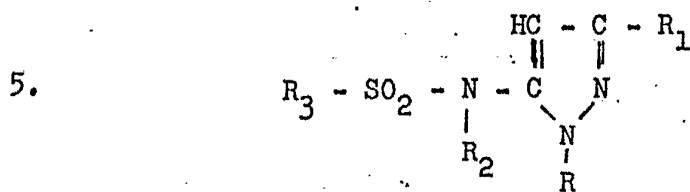
20. Sustituyendo en el ejemplo 1 las 41 partes de 1-para-sulfofenil-3-metil-5-paratoluenosulfonamido-pirazol por la cantidad equivalente de los componentes de copulación mencionados en la tabla siguiente y, por lo demás, se procede según las indicaciones en el ejemplo 1, sustituyendo los componentes diazoicos allí mencionados, se obtienen colorantes similares ama-

25.



rillos, amarillo-oro y naranja con propiedades igual de buenas.

Los símbolos R, R₁, R₂ y R₃ en la fórmula



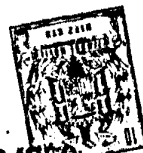
tienen los significados indicados en la tabla.

10.

15.
























20.

25.



12 MAYO 1969

Ejemplo Nº	R	R ₁	R ₂	
2	H	H	H	
3	H	-CH ₃	H	"
4	H		H	"
5	H		H	"
6	H		H	"
7	H		H	"
8	H	-CH ₂ COOH	H	"
9	-CH ₃	"	H	"
10	-CH ₃	-CH ₂ CN	H	"
11	CH ₃ -CO-		H	"
12	"	HC ₃	H	"
13	NH ₂ -CO-		H	"
14	"		H	"
15	"		H	"
16		H ₃ C	H	"
17		-CH ₃	H	"
18	"		H	"
19	"	H	H	"
20	"		H	"
21	"		H	"
22	"		H	"
23	"		H	"

Ejemplo Nº	R	R ₁	R ₂	R ₃
24			H	H
25	"		H	H
26	"		H	H
27	"		H	H
28	"		H	H
29	"	-COOH	H	H
30	"	-COOC ₂ H ₅	H	H
31	"	-CH ₂ COOH	H	H
32			H	H
33			H	H
34			H	H
35			H	H
36			H	H
37			H	H
38			H	H
39			H	





12 MAR 1969

Ejemplo N°	R	R ₁	R ₂	R ₃
40			H	
41	H	H		"
42	H	-CH ₃	"	"
43		-CH ₃	"	"
44	"	-OCH ₃	"	"
45		-CH ₃	H	"
46		-CH ₃	H	"
47		-CH ₃	H	"
48		-CH ₃	H	-CH ₃
49		-CH ₃	H	
50		-CH ₃	-CH ₃	
51		-CH ₃		"
52		-CH ₃	H	"
53		-CH ₃	H	-CH ₃
54		-CH ₃	H	-C ₂ H ₅
55		-CH ₃	H	
56		-CH ₃	H	"
57		-CH ₃	H	"



12 MAYO 1969

El 1-para-sulfo-fenil-3-metil-5-para-toluenosulfonilaminopirazol, empleado en el ejemplo 1, se puede obtener como sigue:

- 255 partes de acetoaceta-para-toluenosulfonamida
5. se introducen en 750 partes de ácido sulfúrico al 50%, 110 partes de para-sulfofenilhidrazina se introducen en el transcurso de 15 minutos en esta solución presentándose una reacción exotérmica. La temperatura se mantiene enfriando entre 20-25°. Después
10. de tres horas se vierte el contenido del matrás sobre 2000 partes de hielo, con lo que se separa el 1-para-sulfo-fenil-3-metil-5-para-toluenosulfonilaminopirazol en forma filtrable. El precipitado se filtra, se lava hasta neutralidad y se seca a 100°.

15. Instrucciones de teñido

- En un baño de teñido compuesto de 4000 partes de agua, 10 partes de sulfato sódico anhidro y 2 partes de colorante del ejemplo 1 se introducen a 40° 100 partes de tela de lana previamente humectada.
20. da.

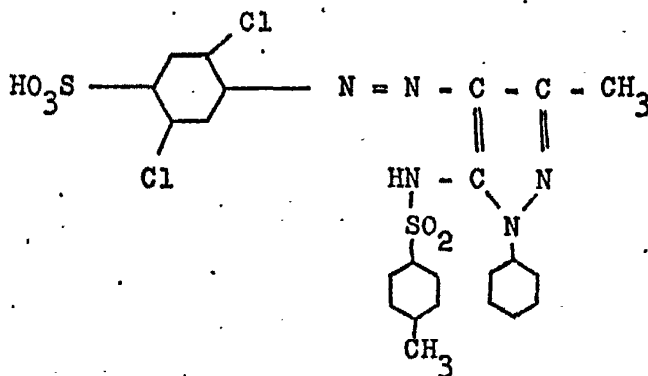
- La flota de teñido se calienta en el transcurso de 30 minutos a temperatura de ebullición, se mantiene durante 1 hora a esta temperatura, se agregan 4 partes de ácido acético glacial y se termina
25. el teñido calentando continuamente durante 30 minu-



tos a temperatura de ebullición. Durante el teñido se reemplaza continuamente el agua evaporada. Después se extrae la lana teñida de amarillo de la flota, se enjuaga con agua y se seca. Según el mismo procedimiento se puede teñir también poliamida sintética, por ejemplo, nylon (66). Los teñidos poseen buena solidez a la luz y buenas solidez al morado. Los siguientes colorantes se pueden obtener según las indicaciones mencionadas en el ejemplo 1.

10.

Ejemplo 55



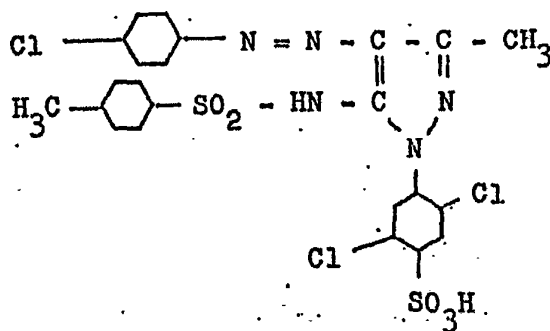
Tonalidad del teñido sobre lana

15.

Amarillo oro

20.

Ejemplo 56



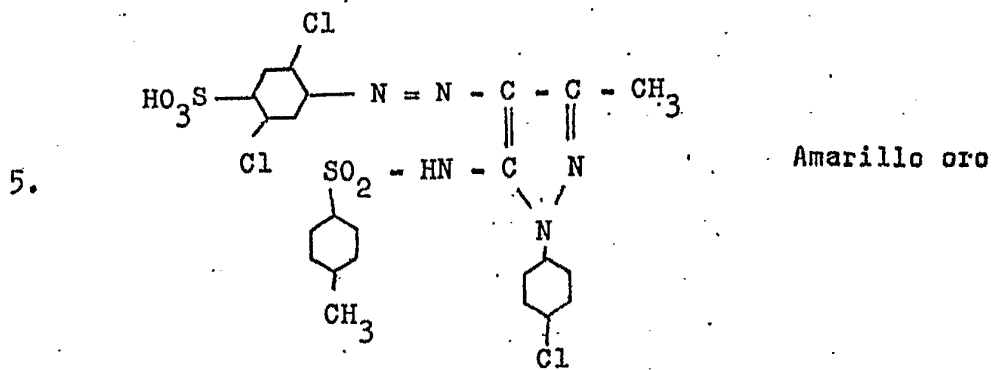
Amarillo

25.

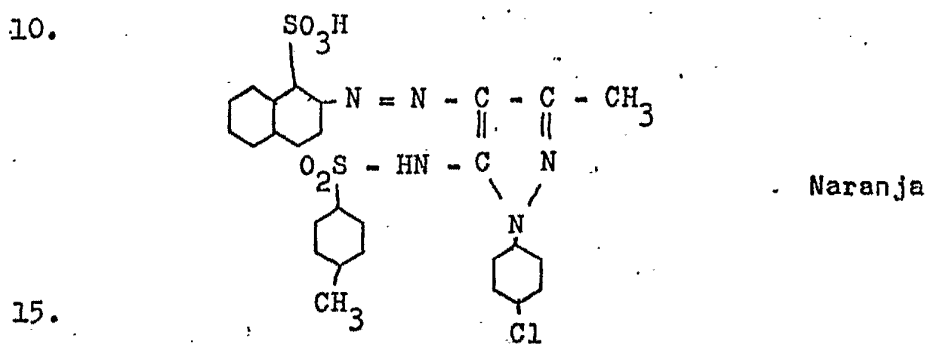
12 MAYO 1969



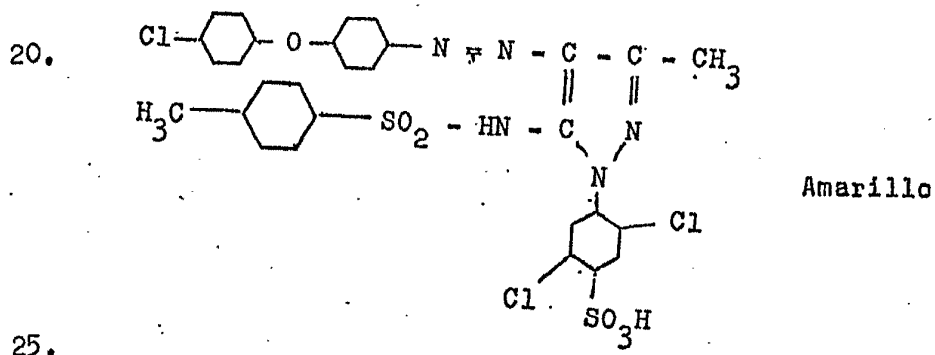
Ejemplo 57



Ejemplo 58



Ejemplo 59



12 MAYO 1969

tuido, R_1 significa un átomo de hidrógeno, el grupo carboxilo, un resto carboxilato, un grupo carboxiamida, un resto alquilo, cicloalquilo, alcoxi o arilo, en caso dado sustituido, o un resto heterocíclico, en caso dado sustituido, R_2 significa un átomo de hidrógeno, un resto acilo o un resto hidrocarburo, en caso dado sustituido, y R_3 significa un resto hidrocarburo, en caso dado sustituido, caracterizado porque el compuesto diazónico de una amina de fórmula

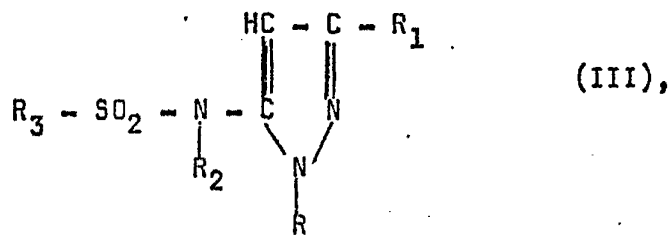
5.

10.



se copula con un componente de copulación de fórmula

15.



20.

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

Esta memoria consta de 21 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,
SANDOZ A.G.

12 MAYO 1969

A. GOMEZ ACEBO Y MOJER
F. Hernández Ruiz