



419015

PATENTE DE INVENCION

Case 150-3422

3700/IX/Co

CO9 B

419015

Memoria Descriptiva

sobre:

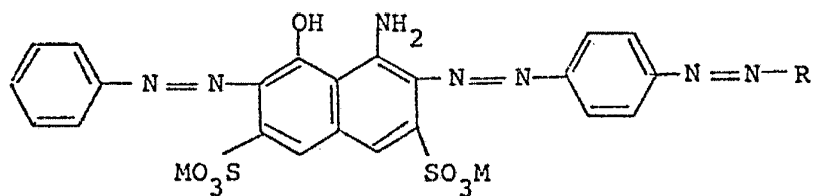
" PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE COMPUESTOS AZOICOS "

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

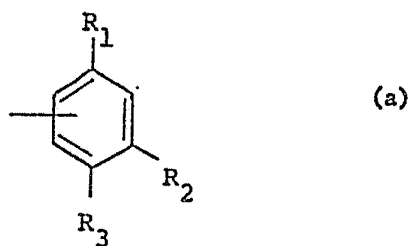
La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar compuestos azoicos que contienen grupos ácido sulfónico, de fórmula I,



419015

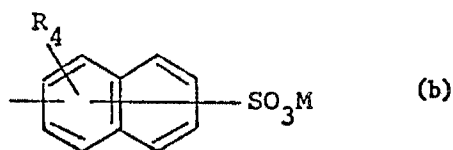


en la que R significa un radical de la fórmula (a), (b), (c), (d), (e), (f) o (g)



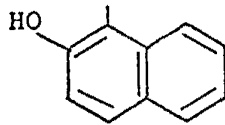
en la que R₁ significa un radical amino, anilino o toluidino,
 R₂ significa un radical hidroxilo o amino, y
 o bien R₃ significa hidrógeno,

o bien, cuando R₁ y R₂ significan amino, R₃ significa hidrógeno, nitro, -SO₃M o alquilo de 1 a 6 átomos de carbono;

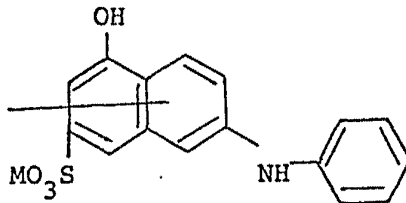




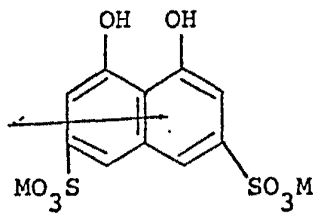
en la que R_4 significa un radical hidroxilo, amino, anilino o toluidino, preferiblemente un radical hidroxilo o amino;



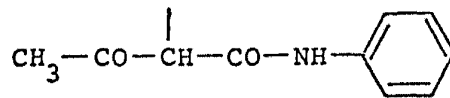
(c)



(d)

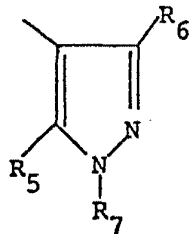


(e)



(f)

o



(g)



- en la que R_5 significa un radical hidroxilo, un radical alquilsulfoniloxi C_1-C_6 , un radical fenilsulfoniloxi, un radical amino, un radical alquilsulfonilamino C_1-C_6 o un radical fenilsulfonilamino, preferiblemente un radical hidroxilo,
- 5 R_6 significa un radical alquilo C_1-C_6 , alcoxi C_1-C_6 , acetilo, carboxilo o carbamoilo,
- R_7 significa un radical acilo, o un radical alquilo C_1-C_6 , fenilo o naftilo sin sustituir o sustituidos, y
- 10 M significa hidrógeno o un equivalente de un catión.

Si R_7 significa un radical alquilo sustituido, como sustituyentes preferidos entran en consideración alcoxi, cloro, ciano e hidroxilo, prefiriéndose que tal radical alquilo esté mono-sustituido.

15 Si R_7 significa un radical fenilo sustituido, como sustituyentes preferidos entran en consideración $-SO_3M$, nitro, ciano, y amino, prefiriéndose uno solo de los citados sustituyentes, o bien se eligen de hasta tres sustituyentes seleccionados de entre átomos de halógeno y radicales alquilo y alcoxi de 1 a 6 átomos de carbono, siendo el sustituyente el más preferido un grupo $-SO_3H$.

20

Si R_7 significa un radical naftilo sustituido, éste contiene preferentemente uno o dos grupos $-SO_3M$.

Si R_7 significa un radical acilo, como tales radicales se prefieren los radicales alquilcarboniloxi de 1 a 6, preferiblemente de 1 a 3 átomos de carbono, por ejemplo metilcarboniloxi, etil-

25



carboniloxi y propilcarboniloxi, así como fenilcarboniloxi.

El significado preferido para R_6 es alquilo lineal, especialmente metilo.

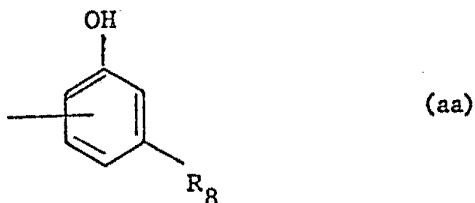
5 En los compuestos de la fórmula I cualesquiera de los radicales o mitades alquilo o alcoxi contienen preferiblemente 1, 2, 3 ó 4 átomos de carbono. Los radicales o mitades particularmente preferidos contienen de 1 a 3 átomos de carbono, especialmente metilo, etilo, metoxi y etoxi, siendo los más preferidos el metilo y el metoxi.

10 Por el término "halógeno" tal como usado aquí se entiende flúor, cloro o bromo, prefiriéndose ante todo el cloro.

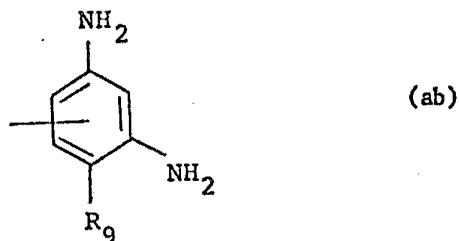
En los casos en los que M significa un equivalente de un catión, los cationes adecuados son aquellos generalmente utilizados para la formación de sal en colorantes aniónicos. Como ejemplos de
15 cationes adecuados pueden mencionarse los cationes de metal alcalino, tales como los cationes litio, potasio y sodio, preferiblemente sodio, así como los cationes amonio, incluyendo los cationes alquilamonio y mono-, di- y tri-alcanolamonio, particularmente los cationes trietanolamonio y triisopropanolamonio. Los cationes amonio pueden re-
20 presentarse generalmente por la fórmula $R_{10}R_{11}R_{12}N^+H$, en la que R_{10} , R_{11} y R_{12} significan, independientemente, hidrógeno o un radical alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, sin sustituir o sustituido de hasta por dos radicales hidroxilo. El catión más preferido es el sodio.



Los radicales preferidos de la fórmula (a) son los radicales que corresponden a la fórmula (aa) y (ab)



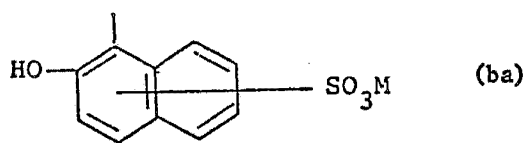
en la que R_8 significa amino, anilino u o-toluidino,



en la que R_9 significa hidrógeno, metilo, nitro o $-SO_3M$,
preferiblemente hidrógeno, metilo o $-SO_3H$.

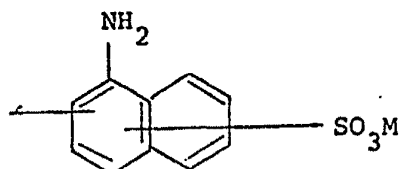
5

Los radicales preferidos de la fórmula (b) son los radicales que corresponden a la fórmula (ba) y (bb)



en la que M es tal como definida más arriba,

419015



(bb)

en la que M es tal como definida más arriba.

Como ejemplos de radicales de la fórmula (g) pueden citarse

1-(p-clorofenil)-3-metil-pirazolona-5,

5 1-(o, m ó p-alquilfenil)-3-metil-pirazolona-5,

en los cuales los radicales alquilo contienen de 1 a 6 átomos de carbono y siendo sus significados preferidos tales como indicados más arriba,

1-(di- o tri-alquilfenil)-3-pirazolona-5,

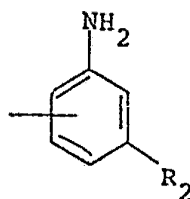
10 en la que los radicales alquilo contienen de 1 a 6 átomos de carbono y sus significados preferidos son tales como indicados más arriba, preferiblemente

1-fenil-3-metilpirazolona-5 y

1-(o-, m- ó p-sulfofenil)-3-metil-pirazolona-5,

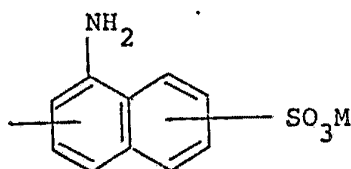
15 y los derivados del 5-aminopirazol correspondientes.

Los preferidos compuestos de la fórmula I son los compuestos en los que R significa un radical de la fórmula (a') o (b')



(a')

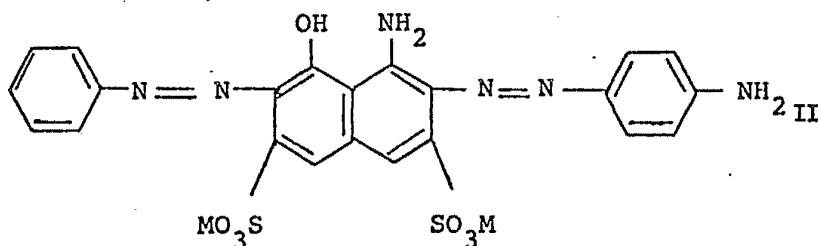
en la que R_2 es tal como definida más arriba,



(b')

en la que M es tal como definida más arriba.

La invención proporciona asimismo un procedimiento para la producción de compuestos de la fórmula I, definida más arriba, el que se caracteriza por el hecho de que se copula un derivado de diazo a partir del compuesto de la fórmula II,





con un componente de copulación de la fórmula H-R , en la que R es tal como definida anteriormente.

Tanto la diazotación del compuesto de la fórmula II como la reacción del producto diazotado con el compuesto R-H se llevan a cabo de acuerdo con métodos convencionales, efectuándose la copulación en un medio neutro o básico.

Los compuestos de la fórmula I pueden aislarse de manera convencional.

Los compuestos de la fórmula R-H o son conocidos o pueden producirse de manera convencional partiendo de materias de partida disponibles.

Los compuestos de la fórmula II pueden obtenerse, por ejemplo, mediante copulación, en condiciones ácidas, del derivado de diazo de p-nitro-anilina o de p-acetilamino-anilina con 1-amino-8-hidroxi-3,6-disulfo-naftaleno, subsiguiente copulación, en condiciones alcalinas, de la anilina con el producto resultante y, a continuación, reducción del grupo nitro en el caso de que se emplea p-nitro-anilina, o hidrólisis del producto de reacción en el caso de que se emplea p-acetilamino-anilina. Todas las reacciones aquí descritas se efectúan de manera convencional, por ejemplo, el aislamiento del compuesto de la fórmula II de la mezcla de la reacción.

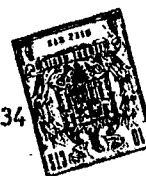
Un aspecto particular de la presente invención consiste en que se proporcionan mezclas de compuestos de la fórmula I, o sea no solamente mezclas isoméricas obtenidas por usar un solo compuesto de la fórmula RH , como resultado del número de posiciones de copulación



libres, disponibles, y de las influencias competidoras en la dirección de los sustituyentes contenidos en dichos compuestos, sino, se proporcionan, en particular, mezclas que resultan o bien por el uso de una mezcla de compuestos de la fórmula RH en la reacción de copulación o bien por mezclar dos o más compuestos de la fórmula I, en la que los símbolos R son diferentes en sí.

Las mezclas de dos componentes de compuestos de la fórmula I (o sea componentes en los que los símbolos R se derivan de compuestos RH diferentes) contienen ventajosamente entre un 10 y un 50 % molar del compuesto de la fórmula I y entre un 90 y un 50 % molar del segundo compuesto de la fórmula I, preferiblemente entre un 20 y un 33 % molar del primero y entre un 80 y un 63 % molar del segundo compuesto de la fórmula I. Una mezcla particularmente preferida es una, en la que la R del primer componente se deriva de 1,3-diaminobenceno y la R del segundo componente se deriva de 1-amino-3-hidroxibenceno. La mezcla más preferida de este tipo particular es una mezcla que contiene entre un 20 y un 30 % molar del primer componente (R derivada de 1,3-diaminobenceno) y entre un 80 y un 70 % molar del segundo componente (R derivada de 1-amino-3-hidroxibenceno).

Como indicado más arriba, existe la tendencia de obtener mezclas isoméricas posicionales, particularmente en los casos en los que la copulación se efectúa con un compuesto RH, en el cual R es un radical de la fórmula (a), (b), (d) o (e). Las citadas mezclas isoméricas pueden utilizarse como tales o bien en mezcla con otro compuesto: de la fórmula I, o también pueden separarse de manera con-



vencional. Sin embargo, la separación generalmente no es necesaria ya que los compuestos se usan como mezclas isoméricas.

Los compuestos de la fórmula I y sus mezclas son adecuados como colorantes aniónicos. Dichos compuestos pueden usarse por sí
5 solos o en mezcla con otros colorantes aniónicos para la tintura de sustratos textiles y no textiles capaces de ser teñidos con colorantes aniónicos, por ejemplo celulosa natural o regenerada, poliamidas naturales o sintéticas, poliuretanos o poliolefinas modificadas por bases, por ejemplo polipropileno básicamente modificado. Los sustra-
10 tos a teñir pueden existir en cualquier forma deseada, por ejemplo como fibras sueltas, hilos, filamentos, géneros sin tejer, papel, fieltros, alfombras, géneros de punto, géneros tejidos o artículos acabados o semi-acabados. Los materiales de fibra natural particularmente ade-
cuados son el algodón, la lana y la seda. Como materiales de fibras
15 sintéticas son particularmente apropiados el nylon y las fibras de polipropileno modificado por bases. Los colorantes preparados de acuerdo con la invención se aplican preferiblemente para el teñido de géneros de celulosa sin tejer así como para la coloración de papel. Los colorantes de la invención son asimismo excelentemente adecuados
20 para la coloración de cuero. Los colorantes producidos de acuerdo con la invención pueden aplicarse mediante uno cualquiera de los procesos deseados que convenga para el sustrato a teñir; así, por ejemplo, pueden aplicarse empleando las técnicas de teñido por agotamiento, de fulardeo o de estampación. Los compuestos proporcionan teñidos
25 en matiz azul intenso y verde intenso a negro intenso, las cuales

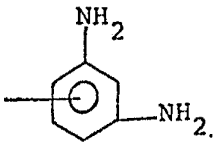
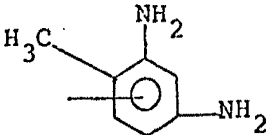
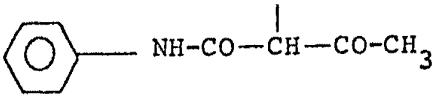
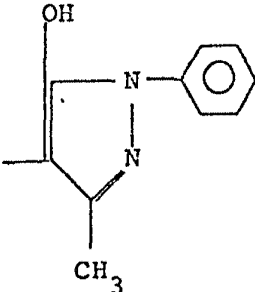
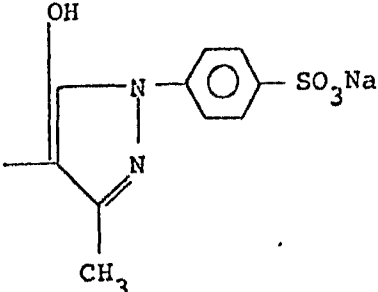


E J E M P L O 1

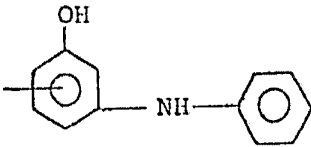
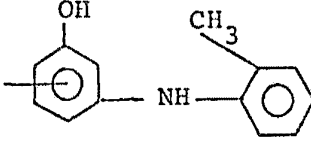
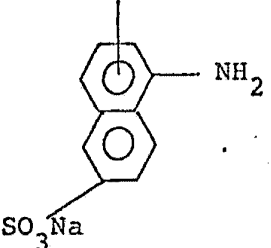
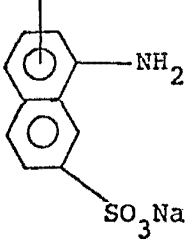
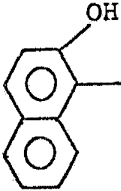
Se diazotan, de manera usual, 138 partes de para-nitro-anilina con ácido clorhídrico y nitrito de sodio y se copula a un valor pH de 1 a 2,5 con 319 partes de ácido 1-amino-8-hidroxi-naftaleno-3,6-disulfónico. El compuesto mono-azoico obtenido de este modo se copula, a un pH de 9,5, con el compuesto diazoico a partir de 93 partes de anilina. El compuesto nitro-disazoico resultante se calienta hasta 40° y luego se reduce el grupo nitro al grupo amino mediante la adición de una solución de 117 partes de sulfuro de sodio en agua. El colorante amino-disazoico formado se separa de la solución de la reacción por adición de 2.000 partes de cloruro de sodio y a un valor pH de 4. El producto de la reacción se agita junto con ácido clorhídrico diluido y se diazota mediante la adición, por gotas, de una solución de nitrito de sodio. Al colorante diazotado se le añaden 109 partes de meta-aminofenol, disuelto en agua, y éste se copula a un pH de 4 a 4,5. El colorante obtenido se precipita con cloruro de sodio. En forma seca, el colorante representa un polvo negro que tiñe cuero, papel, poliamidas naturales y sintéticas y algodón en tonalidades negro-azules intensas. Si, en lugar de meta-aminofenol, se emplea una mezcla que consta de 82 partes de meta-aminofenol y 27 partes de meta-fenilenediamina, se obtiene un colorante que colorea cuero en tonalidades negras intensas tirando a rojo.

La Tabla siguiente indica la estructura de ulteriores colorantes; éstos pueden prepararse de acuerdo con el procedimiento indi-

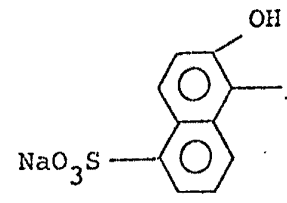
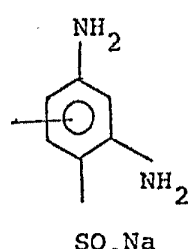
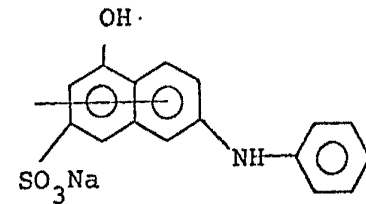
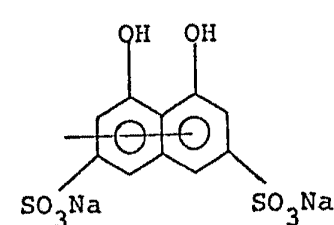


Ejemplo No.	R	Tonalidad de la coloración en cuero y en papel
2.		negro
3.		do.
4.		verde intenso
5.		do.
6.		do.



Ejemplo No.	R	Tonalidad de coloración en cuero y en papel
7.		negro-azul
8.		do.
9.		azul marino
10.		do.
11.		do.



Ejemplo No.	R	Tonalidad de coloración en cuero y en papel
12.		azul marino
13.		negro
14.		azul marino
15.		do.



Ejemplo de tintura A

100 partes de cuero plena flor recientemente tanado y neutralizado, se someten a un batanado de 30 minutos en bombo de tintura. El baño de batanado se compone de 250 partes de agua a 55°C y de 1 parte del colorante preparado según el Ejemplo 1. A continuación se sigue tratando el cuero por espacio de otros 30 minutos en el mismo baño en presencia de 2 partes de un producto aniónico de engrase a base de aceite de ballena sulfonado. El secado y acabado de cuero se efectúa según los procedimientos habituales. En el cuero se obtiene un teñido muy uniforme en un matiz negro-azul.

Los colorantes Ejemplos 2 a 15 pueden usarse de manera análoga; la tonalidad de los teñidos está indicada en la Tabla.

Ejemplo de tintura B

100 partes de cuero afelpado de ternero se someten a un batanado de 4 horas en un bombo de tintura, en presencia de 1.000 partes de agua y 2 partes de amoníaco. A continuación se tiñe el cuero afelpado por batanado durante 1 hora y media a 55° en un baño nuevo que se compone de 500 partes de agua, 2 partes de amoníaco y 10 partes del colorante obtenido según el Ejemplo 1. Para acelerar el agotamiento del baño, hacia el final del teñido se añaden, lentamente, al baño 4 partes de ácido fórmico al 85 % y se sigue tiñendo hasta que el colorante haya quedado completamente fijado. Después de recoger los cueros afelpados, éstos se lavan, se secan y se acaban de



acuerdo con métodos usuales. De este modo, después del esmerilado de la cara de felpa, se consiguen teñidos muy uniformes en un matiz negro-azul intenso.

5 La mezcla de colorantes descrita en el Ejemplo 1 y los colorantes descritos en los Ejemplos de 2 a 15 pueden utilizarse de manera análoga.

Ejemplo de tintura C

10 100 partes de un cuero de cordero tanado por cromo vegetal se someten a un batanado de 45 minutos en un bombo de tintura con un baño que se compone de 10 partes del colorante obtenido según el Ejemplo 1, 1.000 partes de agua a 55°C y de 1,5 parte de una emulsión aniónica a base de aceite de ballena. Continuando el batanado con adición lenta de 5 partes de ácido fórmico al 85 %, el colorante queda fijado sobre el cuero en el espacio de 30 minutos. Procediendo a 15 un secado y acabado según los métodos corrientes, se obtiene un cuero teñido uniformemente, en un matiz negro-azul intenso.

Los colorantes Ejemplos 2 a 15 pueden usarse de manera análoga; los matices de los teñidos obtenidos se indican en la Tabla.

Ejemplo de tintura D

20 Se prepara una solución a partir de 200 partes del colorante preparado según el Ejemplo 1 en 847 partes de agua, 150 partes de etil-glicol y 3 partes de ácido fórmico al 85 %. La solución así ob-



tenida se aplica a la cara flor de un cuero "rind-box" obtenido por
curtición combinada. La solución se aplica por uno de los procesos
usuales, sea por aplicación de pistola, con felpa o en máquina de
cortina. El secado y subsiguiente acabado del cuero se efectúa en
5 condiciones suaves. Se obtiene un teñido en matiz negro-azul inten-
so con buenas propiedades de solidez.

Los colorantes Ejemplos 2 a 15 pueden emplearse de manera
análoga; se obtienen teñidos en matices que están indicados en la
Tabla.

10 Ejemplo de tintura E

a) Se molturan en una pila holandesa 100 partes de pasta de
celulosa sulfítica químicamente blanqueada en 2.000 partes de agua.
A dicha masa se añaden, pulverizando, 4 partes del colorante descri-
to en el Ejemplo 1. Después de seguir agitando durante 15 minutos,
15 se encola la pasta y luego se procede a la fijación. El papel prepa-
rado a partir de dicha pasta tiene un matiz negro-azul intenso con
buenas propiedades de solidez al mojado y a la luz.

De manera análoga pueden aplicarse los colorantes de los
Ejemplos 2 a 15; se obtienen coloraciones en matices que están indi-
20 cados en la Tabla.

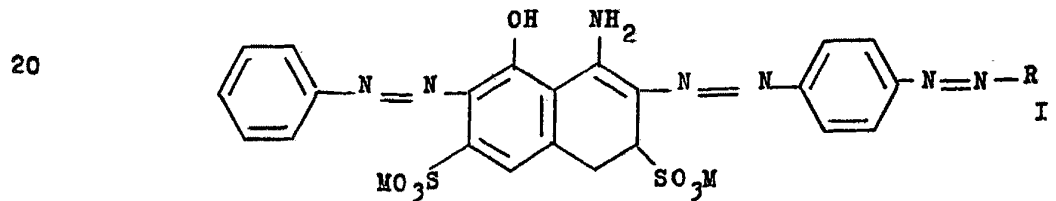
b) Se molturan en una pila holandesa 70 partes de pasta de ce-
lulosa sulfítica químicamente blanqueada (de madera blanda) junto con
30 partes de pasta de celulosa sulfítica químicamente blanqueada



NOTA.-

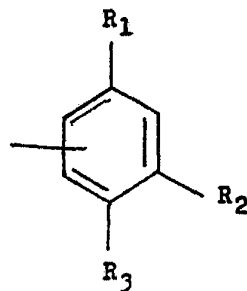
Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental; también se hace constar, que el invento corresponde a unas solicitudes de patentes presentadas en Suiza, nos. 14028/72, de fecha de 26 de septiembre de 1.972, y 15613/72, fecha de 20 de octubre de 1.972, 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 Patente de Invención por 20 años en España, sobre: "Procedimiento para la producción de compuestos azoicos"; caracterizándose por lo siguiente:

1.- Procedimiento para la producción de compuestos azoicos, de fórmula I,



en la que R significa un radical de la fórmula (a), (b), (c), (d), (e), (f) o (g)

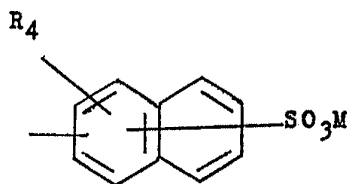
25



(a)

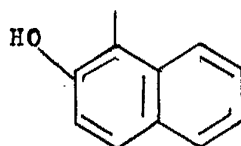


5 en la que R_1 significa un radical amino, anilino o toluidino, R_2 significa un radical hidroxí o amino, y o bien R_3 significa hidrógeno, o bien, cuando R_1 y R_2 significan amino, R_3 significa hidrógeno, nitro, $-SO_3M$ ó un radical alquilo de 1 a 6 átomos de carbono;



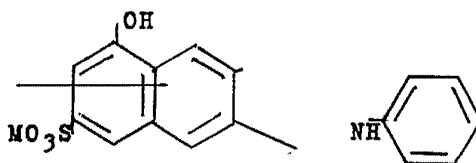
(b)

10 en la que R_4 significa un radical hidroxí, amino, anilino o toluidino,



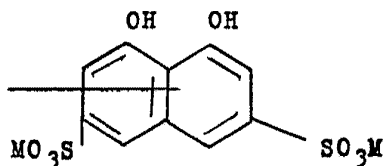
(c)

15

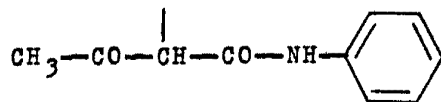


(d)

20

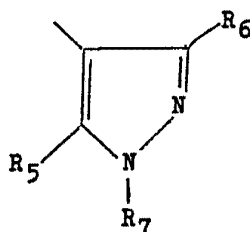


(e)



(f)

25



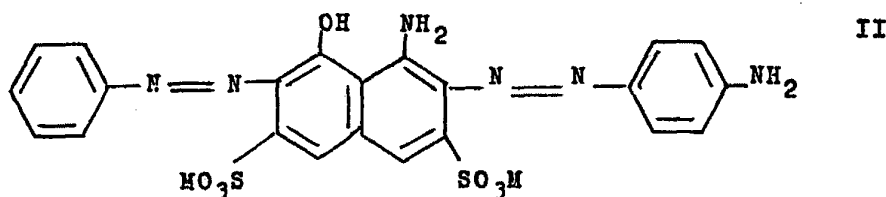
(g)

30





5 en la que R₅ significa un radical hidroxilo, u
alquilsulfoniloxi C₁-C₆, un radical fenilsulfoniloxi,
un radical amino, un radical alquilsulfonilamino C₁-C₆
o un radical fenilsulfonilamino, R₆ significa un radical
10 alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆, acetilo, carboxilo o carba-
moilo, R₇ significa un radical acilo, o un radical alqui-
lo C₁-C₆, fenilo o naftilo sin sustituir o sustituidos,
y M significa hidrógeno o un equivalente de un catión,
caracterizado porque se copula un derivado diazo de un
15 compuesto de la fórmula II,



15

con un componente de copulación de fórmula H-R, en la
que R se define como anteriormente.

20 2.- Procedimiento para la producción
de compuestos azoicos; tal y como queda sustancialmente
descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 24 hojas escritas
a máquina por una sola cara.

Madrid, 10 DIC. 1973

SANDOZ, A.G.

A. GOMEZ ACEBO Y MODEI
D. p. Firmado: L. Gato Fernández