



ESPAÑA

209B

ES

422093

(11) NÚMERO DE PATENTE
(12) FECHA DE PRESENTACION

AT

PATENTE DE INVENCION



(30) PRIORIDADES (31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
144/73	8 de enero de 1.973	SUIZA

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
--------------------------	----------------------------------	--

(54) TITULO DE LA INVENCION

PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE COLORANTES DISAZOICOS CONTENEDORES DE GRUPOS ACIDO SULFONICO.

(71) SOLICITANTE (S)

SANDOZ, A.G., entidad suiza.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Basilea, Suiza.

(72) INVENTOR (ES)

Hanspeter Uehlinger

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE

GOMEZ-ACEBO

422093



PATENTE DE INVENCION
=====

Ref: Case 150-3452. 3700/JK/Ce.

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE COLORANTES
DISAZOICOS CONTENEDORES DE GRUPOS ACIDO SULFO-
NICO.

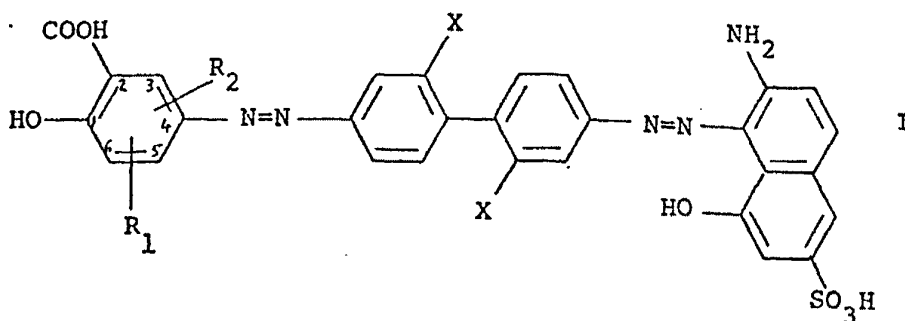
=====

Solicitante: SANDOZ A.G., entidad suiza, residente en Basi-
lea, Suiza.

=====

La presente invención se relaciona con un pro-
cedimiento para la preparación de compuestos azoicos
que contienen un grupo sulfonilo y que, en forma de
ácido libre, corresponden a la fórmula I,

422003



en la que las X significan, cada una, un átomo de halógeno,
R₁ significa un átomo de hidrógeno o de halógeno,
o un grupo nitro, hidroxilo, -SO₃H, alquilo o
alcoxi, o un grupo amino alquilado o acilado,
5 y R₂ significa un átomo de hidrógeno o un grupo
hidroxilo, alquilo, alcoxi o -SO₃H.

En los compuestos de fórmula I cualquier halógeno puede ser, por ejemplo, flúor, cloro o bromo, prefiriéndose el cloro.

10 Cualquier radical alquilo o alcoxi puede contener, por ejemplo, de 1 a 6, preferiblemente 1, 2, 3 ó 4 átomos de carbono.

Como ejemplos de grupos amino alquilados representados por R₁, pueden citarse: los grupos amino mono-alquilados, tales como los grupos metil-, etil-, n-propil-, iso-propil-, n-butil- y n-hexil-amino, y los grupos dialquilamino, tales como los grupos dimetil-,
15 dietil-, N-metil-N-etil-, N-metil-N-propil- y N-metil-N-hexilamino.

Por el término "acilo" en el "acilamino" se ha de entender el radical de un ácido carboxílico orgánico. Los grupos acilo prefe-

422093

- 3 -



150-3452

ridos son los grupos alquilcarbonilo, conteniendo en la mitad alquilo 1, 2, 3 ó 4 átomos de carbono. Los radicales acilamino preferidos son los radicales metil- y etil-carbonilamino.

5 Los compuestos de fórmula I preferidos son aquellos en los que cada una de X significa cloro, R_2 significa hidrógeno y R_1 significa un grupo alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, en particular, hidrógeno.

10 Cuando, en los compuestos de la fórmula I, R_1 tiene un significado diferente de hidrógeno, tal R_1 se halla preferiblemente en la posición 5 ó 6 del núcleo bencénico.

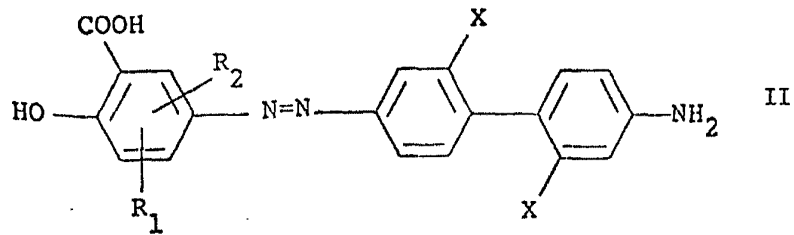
Los compuestos de fórmula I pueden estar en forma de ácido libre o en forma de sal. Como ejemplos de tales sales pueden indicarse las formas de sales de metal alcalino, tales como las sales líticas, potásicas o, de preferencia, sódicas, así como las formas de sal de amonio y las formas de sal de amina, particularmente las formas de sal de amina en las que los grupos alquilo contienen de 1 a 4 átomos de carbono y que son sin sustituir o están sustituidos hasta por dos, de preferencia por un grupo hidroxilo, tales como las formas de sal de mono-, di- o tri-etanolamina y mono-, di- o tri-isopropanolamina.

15

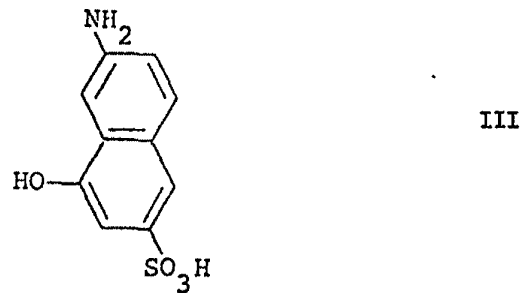
20

La invención proporciona asimismo un procedimiento para la producción de compuestos de la fórmula I, tal como definida más arriba, procedimiento que se caracteriza por el hecho de que se copula una amina diazotada que, en forma de ácido libre, corresponde a la fórmula II,

25



en la que R_1 , R_2 y las X son tales como definidas más arriba, con un componente de copulación que, en forma de ácido libre, corresponde a la fórmula III,



en un medio de neutral a ácido.

5 El procedimiento puede efectuarse de acuerdo con métodos convencionales, por ejemplo, en medios acuosos, en caso dado en presencia de un disolvente orgánico y/o en presencia de un agente aceptor de ácidos. Conviene efectuar la reacción a un valor pH entre 3 y 7. A partir de los compuestos de fórmula I pueden obtenerse las

10 formas de sal mediante neutralización o alquinación con las bases generalmente utilizadas para la formación de sal de colorantes anio-

42209

- 5 -

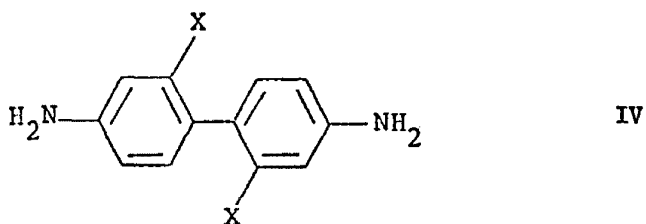


150-3452

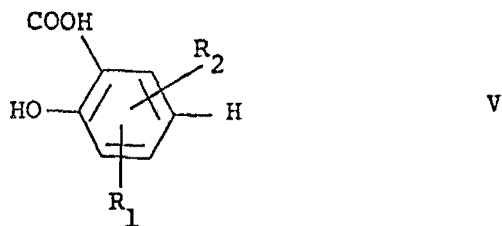
nicos, por ejemplo las bases de metal alcalino y de amonio, tales como carbonatos, bicarbonatos, acetatos e hidróxidos, así como también aminas orgánicas.

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

La amina de fórmula II diazotada puede obtenerse mediante copulación de un derivado de tetrazo a partir de una amina de fórmula IV,



10 en la que las X son tales como definidas más arriba, con un componente de copulación que, en forma de ácido libre, corresponde a la fórmula V,



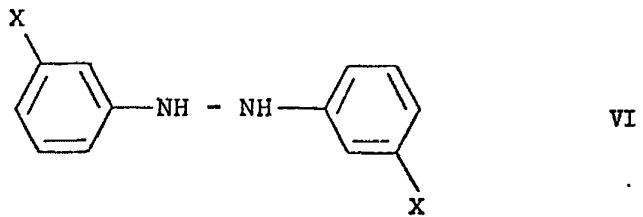
en la que R_1 y R_2 son tales como definidas más arriba, en un medio de neutral a básico.

4220



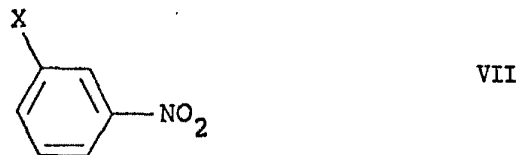
El procedimiento puede efectuarse de manera convencional, por ejemplo, en medios acuosos, en caso dado en presencia de un disolvente orgánico y/o en presencia de un agente aceptor de ácidos. Conviene operar a un valor pH entre 7 y 9, de preferencia entre 8 y 9.

Los compuestos de fórmula II pueden obtenerse mediante transposición de compuestos de fórmula VI,



en la que X es tal como definida más arriba, en un medio ácido, por ejemplo en ácido clorhídrico/Congo rojo.

Los compuestos de fórmula VI pueden obtenerse mediante reducción de compuestos de fórmula VII,



en la que X es tal como definida más arriba, con polvo de cinc en presencia de un hidróxido de metal alcalino, en un disolvente orgánico, por ejemplo en alcohol, ligroina o éter de petróleo.



422093

Los compuestos de las fórmulas III, V y VII o son conocidos o pueden producirse de manera convencional partiendo de materiales de partida disponibles.

Los compuestos de fórmula I son colorantes aniónicos adecuados para utilizarse en la tintura de sustratos capaces de ser teñidos con colorantes aniónicos.

Así, la invención proporciona un procedimiento para la tintura o estampación de sustratos textiles teñibles con colorantes aniónicos, así como para la coloración de papel y la tintura de cuero; dicho procedimiento consiste en aplicar a los citados materiales un medio de tintura o de estampación conteniendo un compuesto de fórmula I.

Como ejemplos de sustratos textiles apropiados pueden citarse las poliamidas naturales o sintéticas, poliuretano, alcohol polivinílico, poliacrilonitrilo o polipropileno modificados por bases, así como celulosa natural y regenerada. Los citados sustratos pueden hallarse presentes, por ejemplo, como fibra, hilo, género tejido y género sin tejer, género de punto, felpa, alfombra, así como en forma de artículos acabados o semiacabados; el medio de tintura o estampación puede aplicarse a los citados materiales de manera convencional, por ejemplo utilizando las técnicas de tintura por agotamiento o de fulardeo.

Se puede colorear el papel bien en la masa, bien en forma de hojas.

42203



Los compuestos de fórmula I, en forma de ácido libre, son particularmente adecuados para la tinción de sustratos de poliamida natural y sintética desde un baño acuoso. Conviene efectuar el teñido a un valor pH entre 5 y 7, en caso dado en presencia de un ácido orgánico, por ejemplo ácido acético, o sulfato de amonio. Como ejemplos de materiales de poliamida natural pueden citarse la lana y la seda, y como ejemplos de materiales de poliamida sintética pueden darse los productos de policondensación de ácidos orgánicos dibásicos, tales como ácido adípico o ácido sebásico, y hexametileno-diamina, o ácido ω -aminoundecanoico o poli- ϵ -caprolactama.

Las poliamidas teñidas de acuerdo con el método arriba indicado ofrecen tonalidades brillantes con excelentes propiedades de solidez a la luz y solidez al mojado, por ejemplo solidez al lavado, al agua, al agua de mar, al agua clorada y al sudor, así como solidez al ácido y al álcali. En lana, los teñidos muestran una notable solidez al batanado y al "potting". Además, los teñidos exhiben propiedades de solidez al frote, al decatizado, al prensado, al vapor y a los gases de humo, así como buenas propiedades de estabilidad a la limpieza en seco.

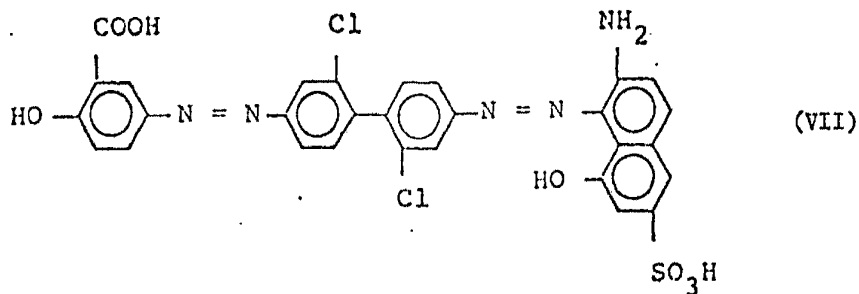
Los colorantes de fórmula I ofrecen propiedades notables de igualación y de migración, cubren rayas en nylon, y además tienen buen poder de penetración así como una notable afinidad neutral. Los colorantes también reservan material de poliéster y tienen notable solidez a la termofijación y a la corrosibilidad.

4220-3



E J E M P L O 1

El colorante de fórmula



puede obtenerse tal como sigue:

Se agregan 25,3 partes de 2,2'-diclorobencidina a 55 partes de
 5 ácido clorhídrico al 30 %, 40 partes de hielo y 40 partes de
 agua. La mezcla se agita hasta obtenerse una pasta homogénea,
 la cual se tetrazotiza con adición de 50 partes de una solución
 de nitrito de sodio conteniendo 13,8 partes de nitrito de sodio.
 A continuación se agita la suspensión tetrazoica por espacio de
 10 2 horas a una temperatura comprendida entre 0 y 5°. Se disuel-
 ven 13,8 partes de ácido salicílico en 300 partes de agua con
 adición de 35 partes de carbonato de sodio. Dicha solución se
 añade luego, por gotas, por espacio de 30 minutos, a la suspen-
 sión tetrazoica. Terminada la adición, el valor pH fluctúa entre
 15 7 y 8. Se agita la suspensión durante 2 horas, tiempo después
 del cual la primera copulación está terminada. Se obtiene el com-
 puesto intermedio en una tonalidad anaranjada.

Se disuelven, a 40°, 23,9 partes de ácido 2-amino-8-hidroxi-
 naftaleno-6-sulfónico en 300 partes de agua con la adición de 6 par-

422690

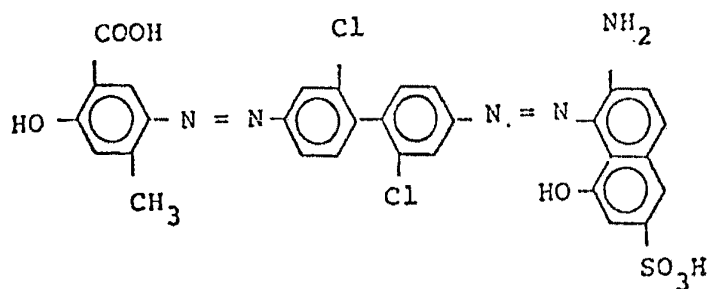


tes de carbonato de sodio en un medio débilmente alcalino. La solución se añade, por gotas, en el transcurso de 1 hora, a la suspensión del compuesto intermedio. Se ajusta el valor pH a 3 por adición de ácido clorhídrico. Por adición de acetato de sodio se mantiene el valor pH de la masa de la copulación entre 2,5 y 3,5. Después de agitar durante 12 horas a una temperatura de 20°, la copulación está terminada.

La suspensión se alcaliniza por adición de 20 partes de carbonato de sodio, luego se filtra en caliente y el residuo se lava con agua y luego se seca. El colorante de fórmula (VII), obtenido en forma de la sal sódica, representa un polvo de color rojo intenso, el que se aplica a lana y a fibras de poliamida sintética desde un baño de neutral a débilmente ácido. El colorante proporciona tonalidades rojas con buenas solidez a la luz y al mojado.

15 E J E M P L O 2

El colorante de fórmula



se obtiene tal como sigue:

422093

- 12 -



150-3452

25,3 partes de 2,2'-diclorobencidina se tetrazotizan de acuerdo con el proceso descrito en el Ejemplo 1. Se disuelven 15,2 partes de ácido 2-hidroxi-4-metil-1-benzoico (ácido m-cresótico) en 300 partes de agua y 6 partes de carbonato de sodio. Esta solución se añade, por gotas, en el transcurso de 45 minutos, a la suspensión tetrazoica y se ajusta el valor pH a 9 por adición de una solución al 20 % de carbonato de sodio. Después de agitar durante 3 horas, la primera copulación está terminada. El compuesto intermedio obtenido se aísla por filtración. Se disuelve, a 40°, 23,9 partes de ácido 2-amino-8-hidroxi-naftaleno-6-sulfónico en 300 partes de agua con adición de 6 partes de carbonato de sodio en un medio débilmente alcalino. Se ajusta el pH a 5,2 por adición de ácido clorhídrico al 30 %. A esta solución se le añade el compuesto intermedio aislado en el transcurso de 30 minutos, y la suspensión se agita a temperatura ambiente durante 12 horas a un pH entre 5 y 5,5. Al cabo de este período de tiempo, la segunda copulación está terminada. El colorante disazoico se aísla en la forma de sal sódica de acuerdo con el proceso descrito más arriba en el Ejemplo 1. El colorante obtenido en forma de un polvo rojo intenso es aplicable a lana y a poliamida sintética desde un baño de neutral a débilmente ácido. El colorante proporciona tonalidades rojas con buenas solidez a la luz y al mojado.

42209



T A B L A

Ejemplo Nr.	Hal	Tipo y posición de R ₁	Tipo y posición de R ₂
3	Cl	6-C(CH ₃) ₃	H
4	Cl	3-OH	H
5	Br	5-OH	H
6	Cl	6-OH	H
7	Cl	6-CH ₃	H
8	Cl	5-OCH ₃	H
9	Cl	6-OCH ₃	H
10	Br	5-N(CH ₃) ₂	H
11	Cl	6-Cl	H
12	Cl	6-NO ₂	H
13	Cl	6-SO ₃ H	H
14	Cl	6-C(CH ₃) ₃	3-CH ₃
15	Cl	6-OCH ₃	5-OCH ₃
16	Cl	5-N(C ₂ H ₅) ₂	H
17	Cl	5-OCH ₃	3-OCH ₃
18	Cl	5-CH ₃	3-CH ₃
19	F	H	H
20	Br	H	H
21	Cl	5-NH-COCH ₃	H
22	Cl	5-NO ₂	H
23	Cl	3-NO ₂	H
24	Cl	5-NHCOCH ₃	3-SO ₃ H

12.093



Ejemplo de aplicación a)

Se prepara un baño de tintura a partir de 4.000 partes de agua, 10 partes de sulfato de sodio anhidro y 2 partes del colorante según el Ejemplo 1. En el baño se introducen, a 40°, 100 partes de un género de lana previamente remojado. Se calienta el baño hasta la temperatura de ebullición por espacio de 30 minutos y se lo mantiene en ebullición durante 1 hora. Luego se añaden 4 partes de ácido acético glacial y se continúa la tintura durante otros 30 minutos a la temperatura de ebullición. Durante el proceso de tintura, se reemplaza continuamente el agua que se va evaporando. La lana teñida de color rojo se recoge del baño, se enjuaga con agua y se seca. Los teñidos obtenidos tienen buenas solidesces a la luz y al mojado y una notable solidez al batanado.

Al reemplazar las 2 partes del colorante según el Ejemplo 1 por una cantidad correspondiente del colorante obtenido según el Ejemplo 2, se obtiene un teñido de calidad similar.

Ejemplo de aplicación b)

Se prepara un baño de tintura a partir de 4.000 partes de agua, 10 partes de sulfato de sodio anhidro y 2 partes del colorante según el Ejemplo 1. En el baño se introducen, a 40°, 100 partes de un género de nylon previamente remojado. Se calienta el baño hasta la temperatura de ebullición por espacio de 30 minutos y se lo mantiene a la temperatura de ebullición durante 1 hora. Luego se agre-

422095

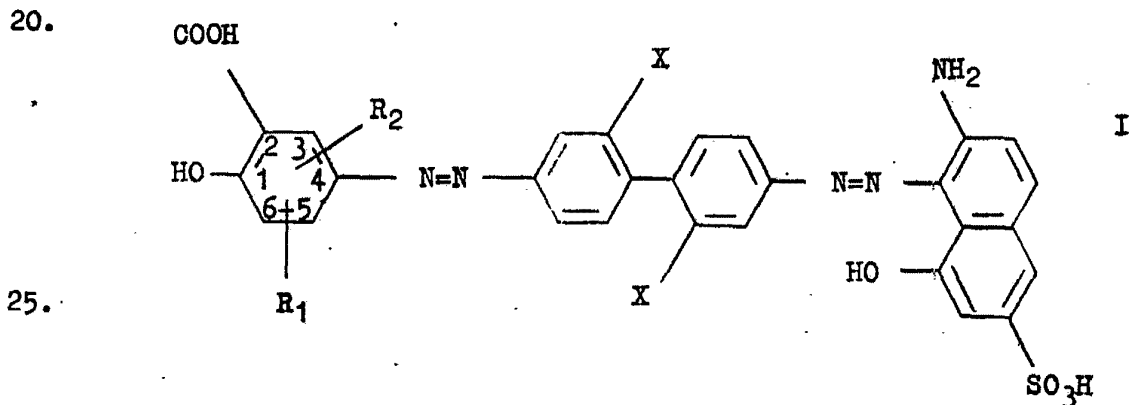


N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indica-

5. das, 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 8 de enero de 1973, con el número 144/73; 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 PRODUCCION DE COLORANTES DISAZOICOS CONTENEDORES DE GRUPOS ACIDO SULFONICO; caracterizándose por lo siguiente:
- 10.
- 15.

1ª.- Procedimiento para la producción de colorantes disazoicos contenedores de grupos ácido sulfónico, de fórmula I,



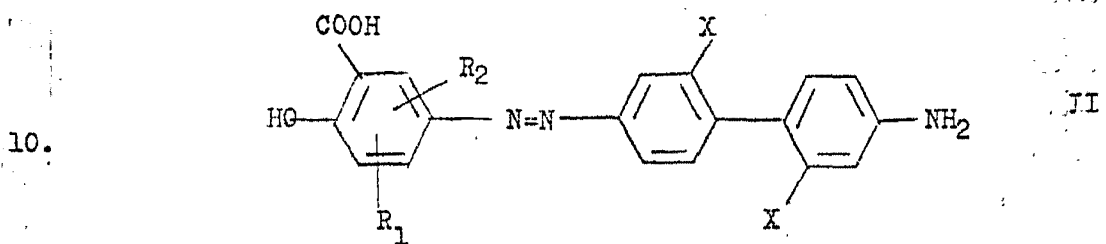
en la que las X significan, cada una, un átomo de halógeno,

422093

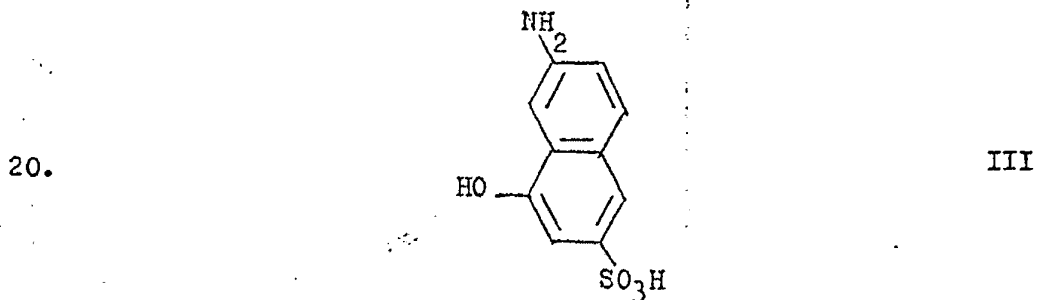
- 18 -



5. R_1 significa un átomo de hidrógeno o de halógeno, o un grupo nitro, hidroxilo, $-SO_3H$, alquilo o alcoxi, o un grupo amino alquilado o acilado, y R_2 significa un átomo de hidrógeno o un grupo hidroxilo, alquilo, alcoxi o $-SO_3H$; caracterizado porque se copula una amina diazotada que, en forma de ácido libre, corresponde a la fórmula II,



15. en la que R_1 , R_2 y las X son tales como definidas más arriba, con un componente de copulación que, en forma de ácido libre, corresponde a la fórmula III,



25. en un medio neutro a ácido.



422093

- 19 -



2ª.- Procedimiento para la producción de colorantes disazoicos contenedores de grupos ácido sulfónico, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

5. Esta Memoria consta de 19 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid

SANDOZ A.G. S

I. GOMEZ ACEBS Y CRODEY
Firmado: L. Goia Fernández