



1er CERTIFICADO DE ADICION

Case 150-3422/C

3700/RA/HP

Int. Cl.:	C09B	441429
-----------	------	--------

Memoria Descriptiva

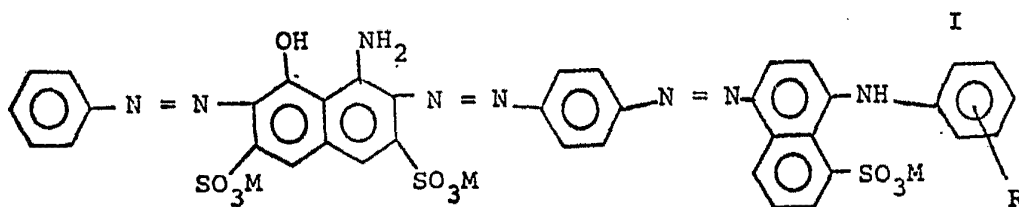
sobre:

Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 419.015, presentada el 24 de septiembre de 1973, por PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE COMPUESTOS AZOICOS.

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

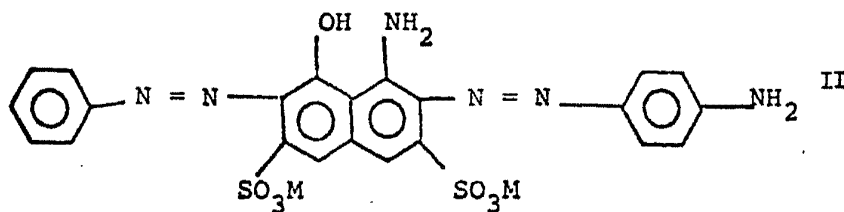
La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar compuestos trisazocicos que contienen grupos sulfo.

La presente invención proporciona, en particular, compuestos de fórmula I,

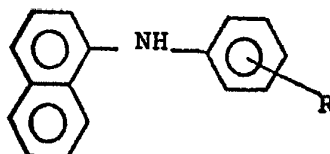


en la que R significa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo o metoxi, y
M significa un átomo de hidrógeno o un equivalente de un catión.

La invención proporciona, asimismo, un procedimiento para la producción de los compuestos de fórmula I, según definida más arriba, caracterizándose el procedimiento porque se copula el producto de diazoación de una amina de fórmula II,



en la que M es tal como definida más arriba,
con un compuesto de fórmula III,



III

en la que R es tal como definida más arriba,

La diazoación de los compuestos de fórmula II y la copulación del producto con los compuestos de fórmula III se llevan a cabo de manera convencional, por ejemplo en condiciones ácidas.

Los compuestos de fórmula I pueden aislarse de la mezcla de la reacción de manera habitual.

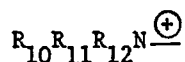
Los compuestos de fórmula II y de fórmula III son conocidos o pueden prepararse de manera convencional a partir de materias de partida disponibles. Para obtener los compuestos de fórmula II, se puede copular, por ejemplo, en condiciones ácidas, el producto de diazoación de p-nitro-anilina o de p-acetil-amino-anilina con 1-amino-8-hidroxi-3,6-disulfónaftaleno, luego se copula, en condiciones alcalinas, la anilina con el producto resultante y, en el caso de que se haya utilizado p-nitro-anilina, se reduce el grupo nitro o, cuando se haya utilizado p-acetilamino-anilina, se hidroliza el producto de la reacción. Todas las reacciones involucradas, así como el aislamiento del compuesto de fórmula II de la mezcla de la reacción, se realizan de manera convencional.

En los compuestos de fórmula I, el símbolo R significa, de preferencia, un grupo metilo o un átomo de hidrógeno, prefirién-



dose en especial el hidrógeno. Cuando R significa un grupo metilo, éste ocupa preferiblemente la posición para con relación al grupo -NH.

Cuando M significa un equivalente de un catión, como cationes apropiados pueden utilizarse aquellos normalmente empleados para la formación de sal en los colorantes aniónicos. Como ejemplos de cationes adecuados pueden mencionarse los cationes de metales alcalinos, tales como los cationes litio, potasio y sodio, de preferencia sodio, o los cationes amonio, incluyendo los cationes alquilamonio y mono-, di- o tri-alcanolamonio, en particular los cationes tri-etanolamonio y tri-isopropanolamonio. Los cationes amonio pueden representarse generalmente por la fórmula



en la que R_{10} , R_{11} y R_{12} significan, independientemente la una de la otra, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono y que es sin sustituir o está sustituido por un máximo de dos grupos hidroxilo, preferiblemente por un solo grupo hidroxilo, siendo preciso que cualquier radical hidroxialquilo que contiene el grupo hidroxilo esté aislado del nitrógeno por 2 átomos de carbono como mínimo.

El catión preferido^{es} el sodio. M significa, de preferencia, hidrógeno o un catión de metal alcalino.



Los compuestos de fórmula I, según definida mas arriba, son colorantes aniónicos azules que son particularmente apropiados para la tintura de sustratos teñibles con colorantes aniónicos, por ejemplo sustratos de celulosa natural o regenerada, de poliamidas naturales o sintéticas, de poliuretano o de poliolefinas modificadas por bases, por ejemplo polipropileno modificado por bases. Los sustratos pueden ser en forma de fibras sueltas, filamentos, tejidos, géneros de punto, fieltros, alfombras, etc.

Los compuestos de fórmula I son idóneos asimismo para la coloración de papel, bien en la masa, bien en forma de hojas, de preferencia, sin embargo, en la masa, así como para la tintura de cuero y aluminio anodizado. Con los compuestos de fórmula I pueden teñirse cueros curtidos por varios métodos de curtición, por ejemplo los cueros curtición puro cromo y, en especial, los cueros curtición semi-cromo, por los cuales los compuestos tienen muy buena afinidad.

Los colorantes pueden aplicarse mediante los procedimientos de tinturas convencionales, en concentraciones que pueden llegar hasta el punto de saturación del sustrato. Se obtienen tinturas uniformes en matiz azul; en particular, las tinturas realizadas sobre cuero muestran notables propiedades de solidez especialmente solidez a la luz, al esmerilado, a los disolventes, al formaldehído, a la migración sobre PVC; además, los colorantes son estables al agua dura.

La invención queda ilustrada por los Ejemplos siguientes, en los que todas las partes y todos los porcentajes se entienden en peso y las temperaturas se indican en grados centígrados.



E J E M P L O 1

Se diazoan, de manera usual, 138 partes de para-nitroanilina con ácido clorhídrico y con nitrito de sodio, y luego se copula, a un pH de 1 a 2,5, con 319 partes de ácido 1-amino-8-hidroxi-naftaleno-3,6-disulfónico; el compuesto monoazoico así obtenido se copula, a un pH de 9,5, con el producto de diazoación obtenido a partir de 93 partes de anilina, para formar el colorante disazoico. El compuesto nitro-disazoico obtenido de este modo, se calienta en el medio reaccional a 40°, y el grupo nitro se reduce a un grupo amino con ayuda de una solución que contiene 117 partes de sulfuro de sodio en agua. El colorante amino-disazoico resultante se separa de la mezcla de la reacción mediante la adición de 2.000 partes de cloruro de sodio y ajuste del pH a 4. El colorante así obtenido se agita con ácido clorhídrico diluido y luego se diazoa mediante la adición por gotas de una solución de nitrito de sodio. Al colorante diazoado se añaden 299 partes de 1-fenilamino-8-sulfonaftaleno, disuelto en 1.000 partes de agua, y 100 partes de sosa cáustica (al 30%), y se efectúa la copulación a un pH de 5 - 5,5. El colorante resultante se precipita con cloruro de sodio. En forma seca, el colorante representa un polvo negro que tiñe cuero, papel, poliamidas naturales o sintéticas y algodón en matices azules.

E J E M P L O 2

Si se utiliza 1-p-toluidino-8-sulfonaftaleno (313 partes) en lugar del 1-fenilamino-8-sulfonaftaleno empleado en el Ejemplo 1,



se obtiene un colorante que tiñe cuero en matices azules con propiedades similares.

E J E M P L O 3

Si se utiliza 1-o-toluidino- o 1-m-toluidino-8-sulfonaftaleno en lugar del 1-p-toluidino-8-sulfonaftaleno empleado en el Ejemplo 1, se obtienen colorantes que proporcionan tinturas con propiedades similares a las de las tinturas indicadas en el Ejemplo 2. Además, al sustituir las 299 partes de 1-fenilamino-8-sulfonaftaleno utilizadas en el Ejemplo 1 por 329 partes de 1-(p-metoxifenilamino)-8-sulfonaftaleno, 1-(m-metoxifenilamino)-8-sulfonaftaleno o por 1-(o-metoxifenilamino)-8-sulfonaftaleno, se obtienen colorantes que proporcionan tinturas con propiedades similares a las obtenidas en los Ejemplos 1 y 2.

EJEMPLO DE APLICACION A

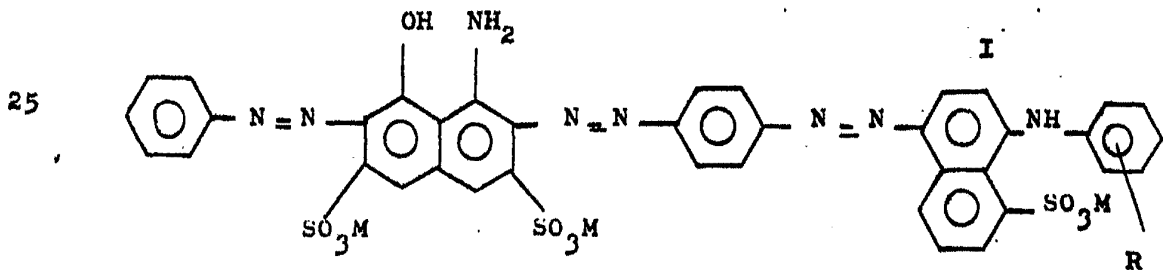
100 partes de cuero afelpado de cabra de la India oriental (grado de confección) se someten a un batanado de hora y media en un bombo de tintura, en presencia de 1.000 partes de agua a 55° y de 10 partes del colorante que figura en el Ejemplo 1. La fijación del colorante se efectúa por espacio de 60 minutos con adición de 7,5 partes de ácido fórmico al 85%. Procediendo a un secado y acabado según los métodos corrientes, se obtiene un cuero teñido uniformemente en un matiz azul marino.



NOTA .-

5 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental; también se hace constar, que el invento corresponde a unas solicitudes de patentes, presentadas en Suiza, bajo los números 13378/74, y 9735/75, de fechas de 4 de octubre de 10 1974 y 25 de julio de 1975, 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 ser Certificado de Adición por 20 años en España, sobre: Mejoras introducidas 15 en el objeto de la patente principal nº 419.015, presentada el 24 de septiembre de 1973, por PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE COMPUESTOS AZOICOS; caracterizándose por lo siguiente:

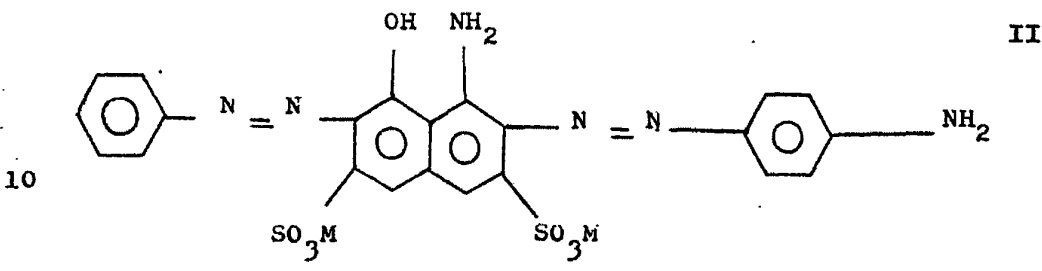
20 1ª.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 419.015, presentada el 24 de septiembre de 1973, por PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE COMPUESTOS AZOICOS, de fórmula I,



12 DIC 1975

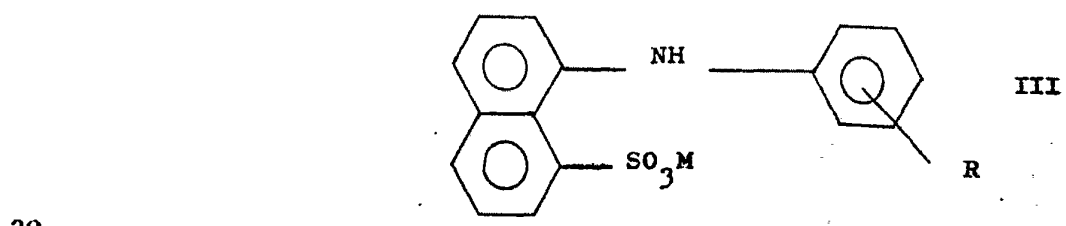
en la que R significa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo o metoxi, y M significa un átomo de hidrógeno o un equivalente de catión; caracterizadas porque se copula el producto de diazoación de una amina de fórmula II,

5



en la que M es tal como definida mas arriba, con un compuesto de fórmula III,

15



en la que R es tal como definida mas arriba.

25

2ª.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 419.015, presentada el 24 de septiembre de 1973, por PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE COMPUESTOS AZOICOS; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 10 hojas escritas a máquina por una sola cara. 12 DIC. 1975

Madrid,

SANDOZ, A.G.

L. GOMEZ ACEDO Y NOBES
Firmado: L. GOMEZ ACEDO