

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

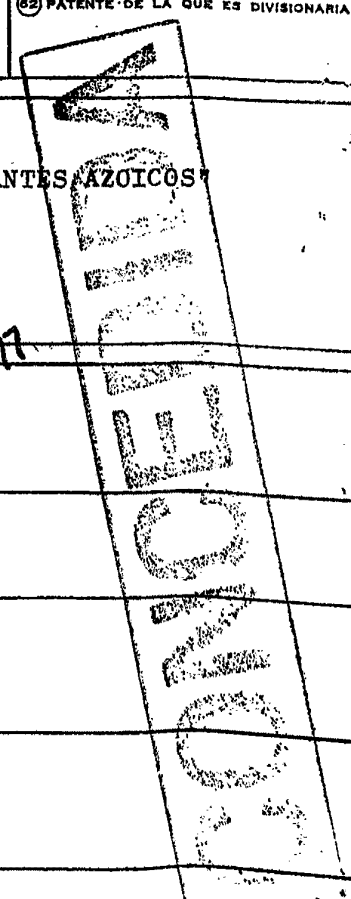
10 ES	11 NUMERO 458984	10 A 1
22	FECHA DE PRESENTACION 20 MAYO 1977	

Case 1-10488/+

PATENTE DE INVENCION

50 PRIORIDADES:		
51 NUMERO 6446/76	52 FECHA 21 Mayo 1976	53 PAIS Suiza
54 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C09B/D06P	52 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
54 TITULO DE LA INVENCION "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COLORANTES AZOICOS"		
71 SOLICITANTE (S) CIBA-GEIGY AG		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE BASILEA (Suiza)		
72 INVENTOR (ES) Karl Seitz		
73 TITULAR (ES) CIBA-GEIGY AG		
74 REPRESENTANTE D. JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial		

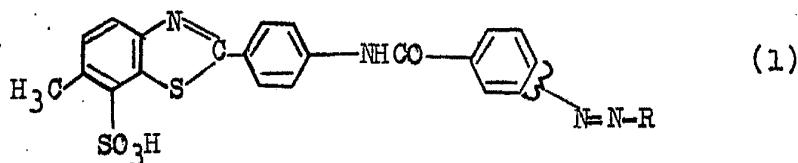
22 DIC. 1977



DESCRIPCIÓN

=====

Este invento se refiere a los colorantes azoicos de la fórmula



5. en la que

R es el radical de un componente de copulación de la serie piridínica o piridónica.

El puente azoico en la fórmula (1) está ligado al radical bencénico en posición meta o para respecto al eslabón de puente -NHCO-;

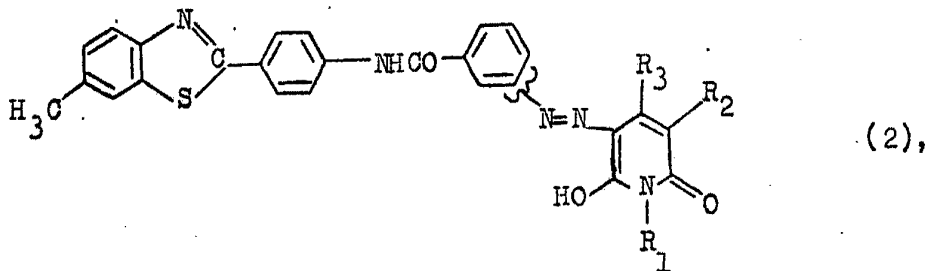
10.

En concepto de radical R entra en cuenta preferentemente el radical de una piridina o piridona copulante en posición 3 o respectivamente 5 y que contiene otros sustituyentes más. R es en particular el radical de una hidroxil- (o amino)-piridina o respectivamente de una hidroxil- (o amino)-piridona.

15.

Una modalidad preferida de realización de los colorantes azoicos de la fórmula (1) son los colorantes azoicos de la fórmula

20.

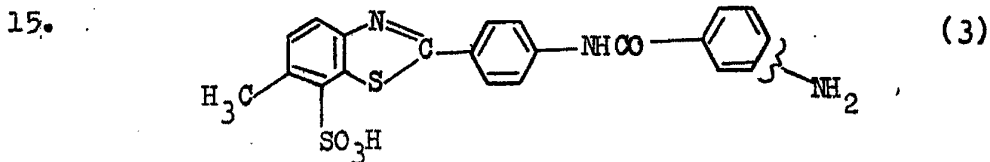


en la que

- R_1 es hidrógeno o alquilo,
 R_2 es hidrógeno, ciano, cloro, sulfo, carbamilo
o sulfoalquilo y
5. R_3 es alquilo.

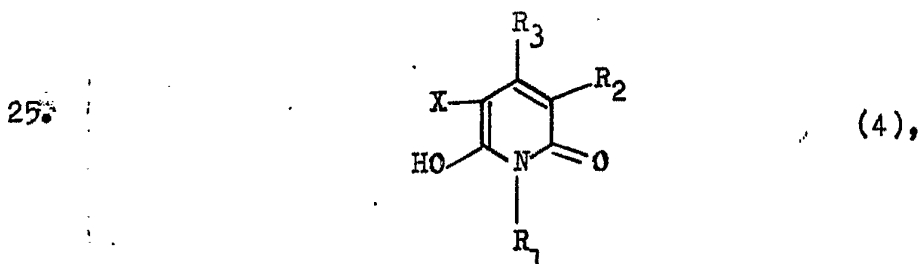
Para R_1 y R_3 como alquilo entran en consideración especialmente los grupos alquílicos con 1 a 4 átomos de carbono: metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, butilo secundario y butilo terciario. Para R_2 como sulfoalquilo entran en cuenta, por ejemplo, el radical α -sulfoetilico y en particular el radical sulfometílico.

Los colorantes azoicos de la fórmula (1) se sintetizan diazando compuestos de la fórmula



y copulándolos a componentes de copulación que contienen el radical R definido en la explicación de la fórmula (1).

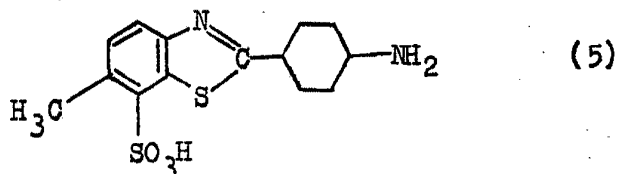
20. En concepto de componentes de copulación que contienen el radical R definido en la fórmula (1) se usan preferentemente los de la fórmula



en la que

- R_1 es hidrógeno o alquilo,
 R_2 es hidrógeno, ciano, cloro, sulfo, carbamilo o sulfoalquilo,
5. R_3 es alquilo y
X es hidrógeno o carbamilo, pero en el caso de ser X carbamilo el radical carbamílico se disocia en las condiciones de la copulación, por lo que se produce una copulación en la
10. posición 5 (o respectivamente 3) de la piridina o respectivamente la piridona de la fórmula (4).

- Los compuestos de partida de la fórmula (3) son conocidos; se sintetizan acilando el ácido 2-p-aminofenil-6-metilbenzotiazol-7-sulfónico (ácido dehidrotio-p-toluidin-sulfónico) de la fórmula
15.



20. con cloruro de meta- o para-nitrobenzilo y reduciendo los compuestos nitrobenzoilamínicos resultantes a los compuestos aminobenzoilamínicos respectivos.

- Componentes de copulación de la serie piridinica y de la piridónica se conocen en gran número. De la
25. serie de las hidroxí- (o amino)-piridinas o respectivamente -piridonas cabe reseñar los ejemplos siguientes:

- 3-ciano-4-metil-2,6-dihidroxi-piridina,
3-ciano-4-etil-2,6-dihidroxi-piridina,
1,4-dimetil-3-ciano-6-hidroxi-piridona-(2),
1-etil-3-ciano-4-metil-6-hidroxi-piridona-(2),
5. 1-etil-3-carbamoil-4-metil-6-hidroxi-piridona-(2),
1,4-dimetil-3-carbamoil-6-hidroxi-piridona-(2),
3-carbamoil-4-metil-2,6-dihidroxi-piridina,
1-etil-3-cloro-4-metil-6-hidroxi-piridona-(2),
1-etil-3-sulfometil-4-metil-6-hidroxi-piridona-(2),
10. 1-etil-3-sulfometil-4-metil-5-carbamoil-6-hidroxi-
piridona-(2),
1-etil-3-sulfo-4-metil-6-hidroxi-piridona-(2),
1-ciclohexil-3-ciano-4-metil-6-hidroxi-piridona-(2),
1-n-propil-3-carbamoil-4-metil-6-hidroxi-piridona-(2),
15. 1-etil-3-carbamoil-4-(4'-metoxi-3'-sulfofenil)-6-
-hidroxi-piridona-(2),
1-etil-3-nitro-4-metil-6-hidroxi-piridona-(2),
1-etil-3-acetilamino-4-metil-6-hidroxi-piridona-(2),
1-β-aminoetil-3-ciano-4-metil-6-hidroxi-piridona-(2),
20. 1-fenil-3-sulfometil-4-metil-6-hidroxi-piridona-(2),
1-β-hidroxi-etil-3-ciano-4-metil-6-hidroxi-piridona-(2),
1-isopropil-3-ciano-4-metil-6-hidroxi-piridona-(2),
1-etil-3-cloroacetilamino-metil-4-metil-6-hidroxi-
-piridona-(2),
25. 1-etil-3-ciano-4-sulfometil-6-hidroxi-piridona-(2),
1-fenil-4-metil-6-hidroxi-piridona-(2),
3-sulfometil-4-metil-2,6-dihidroxi-piridina,

- 3-sulfometil-4-metil-5-carbamoil-2,6-dihidroxi-piridina,
dina,
1-etil-4-metil-6-hidroxi-piridona-(2),
4-sulfometil-2,6-dihidroxi-piridina,
5. 2,4,6-triamino-3-ciano-piridina,
2-(3'-sulfofenilamino)-4,6-diamino-3-ciano-piridina,
2-(2'-hidroxietilamino)-3-ciano-4-metil-6-amino-piridina y
2,6-bis-(2'-hidroxietilamino)-3-ciano-4-metil-piridina.

10. La diazoación de los compuestos de la fórmula (3) se efectúa normalmente por acción de ácido nitroso en solución acuosa de ácido mineral; y la copulación con los componentes de copulación de la serie piridínica o piridónica, con índices de pH débilmente ácidos, neutros o a lo sumo débilmente alcalinos.

15. Los radicales piridínicos y respectivamente piridónicos representados en las fórmulas (2), (4), (6) y (8) pueden existir en varias formas tautómeras. Para simplificar la descripción, estos radicales en las fórmulas están representados únicamente en una de dichas formas tautómeras. No obstante, cabe señalar expresivamente que en la descripción, los ejemplos y las reivindicaciones se refieren siempre a cualquiera de dichas formas tautómeras.

20. Los colorantes de la fórmula (1) se distinguen por matices amarilloverdosos lucientes, gran substantividad, buena resistencia a la luz y resistencia a las aguas residuales.

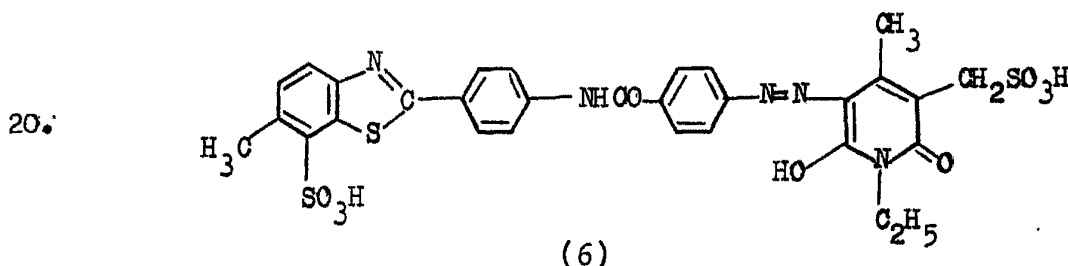
25.

5. Son aptos para teñir y estampar los más diversos materiales, como seda, cuero, lana, fibras de superpoliamida y superpoliuretanos, pero especialmente materiales celulósicos de estructura fibrosa, como lino, lana celulósica, celulosa regenerada, algodón y, sobre todo, papel. Sirven tanto para el método de extracción como para la tinción según el método del fular, en el que el género se impregna con soluciones de colorante acuosas, y en ocasiones también salinas.

10. Son aptos también para la estampación, especialmente sobre algodón y papel, y asimismo para estampar fibras de contenido nitrogenado, por ejemplo lana, seda o tejidos mixtos que contengan lana.

15. En los ejemplos que siguen las partes significan partes en peso y las temperaturas están expresadas en grados centígrados.

Ejemplo 1



25. En una solución neutra de 32 partes de ácido dehidrotio-p-toluidin-sulfónico en 500 partes de agua se deja instilar a la temperatura del ambiente, en un periodo

- de unas 2 horas y con agitación intensa una solución de 22,2 partes de cloruro de 4-nitrobenzofilo en 50 partes de acetona, mientras por instilación simultánea de solución 2 N de hidróxido sódico se mantiene el pH de la
5. mezcla reaccional entre 7,5 y 8,5. Para completar la acilación, se calienta la mezcla reaccional hasta 75° y al cabo de una hora aproximadamente se reduce el grupo nitro por adición de una solución de 14,04 partes de sulfuro sódico en 50 partes de agua a 60°. Se origina
10. transitoriamente una solución límpida y a continuación empieza a precipitarse el ácido dehidrotio-p-toluidín-sulfónico aminobenzoilado. Al cabo de una hora aproximadamente se deja enfriar, se filtra el producto de la reacción y se le lava con solución al 15 % de sal común.
15. 43,9 partes del ácido dehidrotio-p-toluidín-sulfónico aminobenzoilado que se ha preparado según las indicaciones anteriores se suspenden en 500 partes de agua y 30 partes de ácido clorhídrico 10 N y se remueve durante algunas horas junto con 25 partes de solución 4 N de nitrito
20. sódico, a temperatura de 35 a 40°. A la suspensión del compuesto de diazonio se añade luego una solución neutra de 29 partes de 1-etil-3-sulfometil-4-metil-5-carbamoil-6-hidroxi-piridona-(2) en 300 partes de agua. En el curso de 2 horas se ajusta el pH de la mezcla de copula-
25. ción a 7 por instilación de solución 2 N de hidróxido sódico y una vez terminada la copulación se vierte la solución viscosa de colorante en una solución de 50 partes

de acetato potásico en 1000 partes de alcohol metílico. Se separa por filtración el colorante precipitado y se le seca en vacío. El producto tiñe el algodón y el papel en tonos amarilloverdosos lucientes, de buena resistencia a la luz.

Ejemplo 2

Se obtiene un colorante semejante si en lugar del componente de copulación indicado en el Ejemplo 1 se utilizan 26,2 partes de 3-sulfometil-4-metil-5-carbamoil-2,6-dihidroxipiridina.

Otros colorantes semejantes se obtienen por diazoación y copulación de las aminas reseñadas en la columna I de la tabla que sigue con los componentes de copulación piridínicos o respectivamente piridónicos reseñados en la columna II.

I	II
ácido N-(4'-aminobenzoil)-dehidrotiotoluidinsulfónico	3-carbamoil-4-metil-2,6-dihidroxipiridina
"	1-etil-3-ciano-4-metil-6-hidroxi-piridona-(2)
ácido N-(3'-aminobenzoil)-dehidrotiotoluidinsulfónico	1-etil-3-sulfometil-4-metil-5-carbamoil-6-hidroxi-piridona-(2)
"	3-sulfometil-4-metil-5-carbamoil-2,6-dihidroxipiridina

	I	II
	ácido N-(3'-aminobenzoil)- -dehidrotiotoluidinsulf6- nico	3-carbamoil-4-metil-2,6- -dihidroxi-piridina
5.	ácido N-(4'-aminobenzoil)- -dehidrotiotoluidinsulf6- nico	1-etil-4-metil-6-hidroxi- -piridona-(2)
	"	3-sulfometil-4-metil-2,6- -dihidroxi-piridina
	"	3-ciano-4-metil-2,6-dihidroxi-piridina
10.	ácido N-(3'-aminobenzoil)- -dehidrotiotoluidinsulf6- nico	1-fenil-4-metil-6-hidroxi- -piridona-(2)
	"	1-etil-4-metil-6-hidroxi- -piridona-(2)
	"	1,4-dimetil-3-ciano-6-hidroxi-piridona-(2)
15.	ácido N-(4'-aminobenzoil)- -dehidrotiotoluidinsulf6- nico	3-ciano-4-etil-2,6-dihidroxi-piridina
	"	1-etil-3-carbamoil-4-metil-6-hidroxi-piridona-(2)
	"	1,4-dimetil-3-carbamoil-6-hidroxi-piridona-(2)
	"	1-etil-3-cloro-4-metil-6-hidroxi-piridona-(2)
20.	"	1-etil-3-sulfometil-4-metil-6-hidroxi-piridona-(2)
	"	1-etil-3-sulfo-4-metil-6-hidroxi-piridona-(2)
	"	1-ciclohexil-3-ciano-4-metil-6-hidroxi-piridona-(2)
	"	1-n-propil-3-carbamoil-4-metil-6-hidroxi-piridona-(2)
25.	"	1-etil-3-carbamoil-4-(4'-metoxi-3'-sulfofenil)-6-hidroxi-piridona-(2)
	ácido N-(3'-aminobenzoil)- -dehidrotiotoluidinsulf6- nico	1-etil-3-nitro-4-metil-6-hidroxi-piridona-(2)
	"	1-etil-3-acetilamino-4-metil-6-hidroxi-piridona-(2)
	"	1-β-aminoetil-3-ciano-4-metil-6-hidroxi-piridona-(2)

	I	II
5.	ácido N-(3'-aminobenzoil)- -dehidrotiotoluidínsulf6- nico	1-fenil-3-sulfometil-4-me- til-6-hidroxi-piridona-(2)
	"	1-β-hidroxi-etil-3-ciano-4- -metil-6-hidroxi-piridona- -(2)
	"	1-isopropil-3-ciano-4-me- til-6-hidroxi-piridona-(2)
	"	1-etil-3-cloroacetilamino- metil-4-metil-6-hidroxi- -piridona-(2)
10.	"	1-etil-3-ciano-4-sulfome- til-6-hidroxi-piridona-(2)

EJEMPLOS DE TINCIÓN
=====

Ejemplo 1

15.

Papel de imprenta

20.

En una pulpadora en la que están depositados 14 m³ de agua de fabricación se introducen, en la forma en que han sido suministrados, 800 kg de celulosa sulfática, blanqueada, y 200 kg de celulosa sulfítica, blanqueada, y se bate hasta ausencia de briznas. La operación de batidura requiere 30 minutos. A continuación se traslada la celulosa batida a una tina de vaciado. A partir de ésta se muele la suspensión de celulosa con molinos para pasta hasta un grado de molturación de 25°SR (según Schopper-Riegler) y a continuación se la pasa a una tina mezcladora. En ésta se añaden como otros aditamentos 250 kg de caolín Ia (en concepto de materia de relleno) y 1 % de

25.

colorante, calculado respecto a la fibra absolutamente seca (en forma de una solución acuosa de 20 g/litro). Después de 15 minutos de maceración, se añade 2 % de cola de resina (absolutamente seca), y al cabo de 10 minutos más, 4 % de alumbre (en ambos casos calculado respecto a la celulosa absolutamente seca). pH de la suspensión de pasta: 5,3. Esta pasta de papel pasa a la máquina papelera siguiendo el curso de elaboración normal en esta industria.

10.

Ejemplo 2

Papel de trapo

En una pulpería en la que están depositados 14 m³ de agua de fabricación se introducen, en la forma como han sido suministrados, 1000 kg de celulosa sulfática, blanqueada, y se bate hasta ausencia de briznas. La operación de batidura requiere 30 minutos. A continuación se transfiere la pasta batida a una tina de vaciado. A partir de ésta la celulosa se muele con molinos para pasta hasta un grado de molturación de 25°SR y a continuación se la pasa a una tina mezcladora. En ésta se efectúa la adición de 1 % de colorante (calculado respecto a la fibra absolutamente seca) en forma de una solución acuosa de 20 g/litro. pH de la suspensión de pasta: 7. Al cabo de 15 minutos de maceración, esta pasta para papel pasa a la máquina papelera siguiendo el curso de elaboración normal en esta industria.

Ejemplo 13Aplicación Sizepress

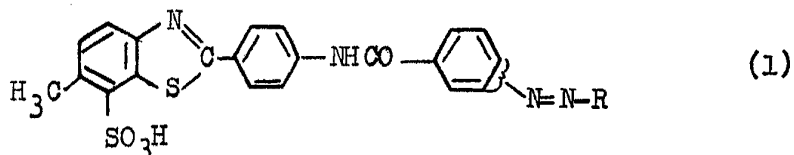
5. Se disuelven en 1000 litros de una solución al 10 % de almidón aniónico 5 kg de colorante y se aplica la solución por medio de una prensa encoladora. El depósito de esta solución es de 1,5 g por m², absolutamente secos, en cada cara.

-.-.-

Reivindicaciones

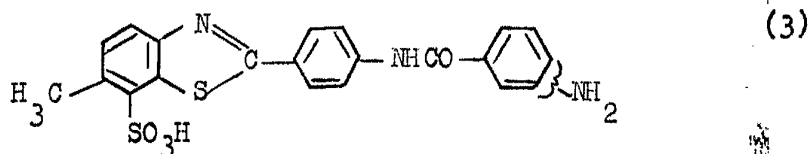
10. Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente suiza n^o 6446/76 del 21 de Mayo de 1976.

15. 1. Procedimiento para la preparación de colorantes azoicos, de la fórmula general



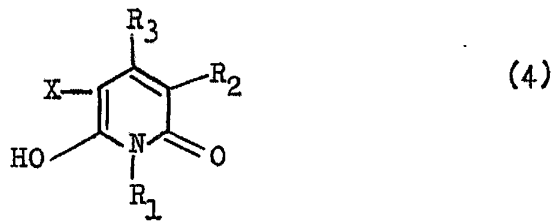
20. en la que

R es el radical de un componente de copulación de la serie piridínica o piridónica, caracterizado por diazarse un compuesto de la fórmula



y copularsele con un compuesto de copulación que contenga el radical R definido en la fórmula (1).

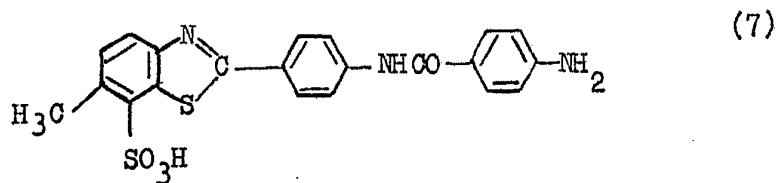
5. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en una forma preferente de realización se diazoa un compuesto de la citada fórmula (3) definida en la reivindicación 1, y se copula con un componente de copulación piridónico de la fórmula



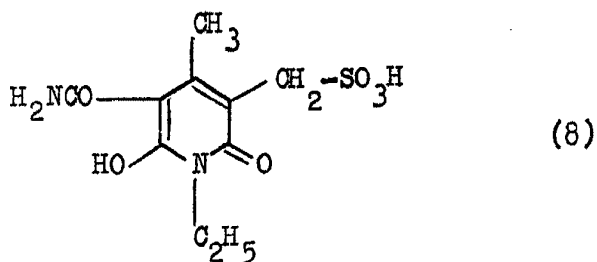
en la que

15. R₁ es hidrógeno o alquilo,
 R₂ es hidrógeno, ciano, cloro, sulfo, carbamoilo o sulfoalquilo,
 R₃ es alquilo y
 X es hidrógeno o carbamoilo.

20. 3. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque más especialmente se diazoa un compuesto de la citada fórmula (3) con la estructura particular



y se copula con un componente de copulación según la fórmula (4) que presenta la estructura particular



4. Procedimiento para la preparación de colorantes azoicos.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 15 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

5.

Madrid, a 20 de Mayo 1977

P. S.

JAIME ISERN

P. P.

Firmado: JESUS PICAZO