



ESPAÑA

19 ES	21	NUMERO	476.256	10 A1
	22	FECHA DE PRESENTACION	21.12.1978	

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la memoria adjunta.
PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	22 FECHA	23 PAIS
31 NUMERO		
15955/77	23.12.1977	Suiza

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C09B; D06P	

54 TITULO DE LA INVENCION
UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN DERIVADO AZOICO.

71 SOLICITANTE (S)
SANDOZ AG.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
CH-4002 BASLE - Suiza.

72 INVENTOR (ES)
Dr. Paul Doswald, de nacionalidad suiza.

73 TITULAR (ES)
El mismo solicitante.

74 REPRESENTANTE
DON BERNARDO UNGRI/GOIBURU.

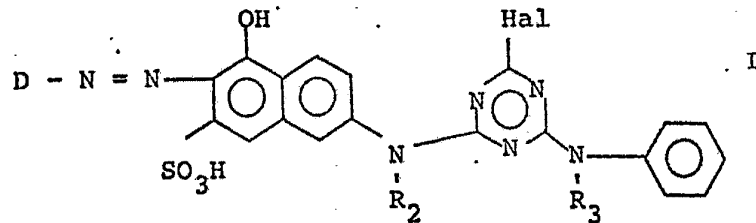
Caso 15Q-4149

PERFECCIONAMIENTOS EN O RELACIONADOS CON COMPUESTOS ORGANICOS

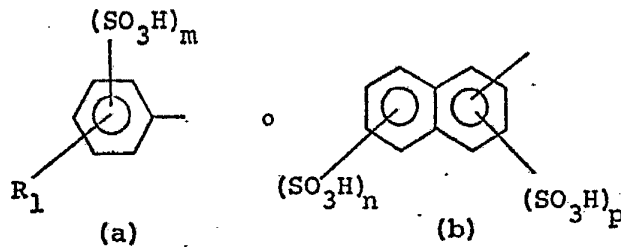
El presente invento tiene por objeto compuestos azoicos que contienen un grupo susceptible de reaccionar con las fibras, su preparaci3n y su utilizaci3n como colorantes reactivos.

5

El invento se refiere en particular a compuestos de f3rmula I,



en la que D significa un grupo de f3rmula (a) o (b),



10

en donde R₁ significa hidr3geno, alquilo (C₁-C₄) o alcoxi (C₁-C₄), m y n significan cada una 1 3 2, y p significa 0 3 1, con el requisito de que n + p sea 2 3 3,

15

R₂ significa hidr3geno o alquilo (C₁-C₄), R₃ significa alquilo (C₁-C₄), y Hal significa un 3tomo de fl3or, de cloro o de bromo,

o mezclas de los mismo, dichos compuestos estando presentes en forma de ácidos libres o de sales.

Los grupos alquilo representados por R_1 , R_2 y/o R_3 son lineales o ramificados, de preferencia lineales, y contienen, de preferencia, 1 o 2 átomos de carbono. Cuando R_1 y/o R_2 representan un grupo alquilo, se trata de preferencia de un grupo metilo.

Cuando R_1 representa un grupo alcoxi, éste es de preferencia de cadena recta y significa, en particular, un grupo metoxi o etoxi, en particular metoxi.

R_1 tiene de preferencia la significación de R_1' , representando el símbolo R_1' un átomo de hidrógeno o un grupo metilo o metoxi. De mayor preferencia, R_1 significa R_1'' , significando el símbolo R_1'' un átomo de hidrógeno o un grupo metilo.

R_2 significa de preferencia R_2' , este símbolo R_2 representando un átomo de hidrógeno o un grupo metilo o etilo. De mayor preferencia, R_2 tiene la significación de R_2'' , es decir un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, en especial un átomo de hidrógeno.

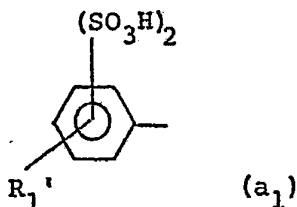
R_3 tiene de preferencia la significación de R_3' , el símbolo R_3' significando un grupo metilo o etilo.

m significa de preferencia 2,
 n significa de preferencia 2, y
 p significa de preferencia 1.

Cuando el grupo de fórmula (a) representado por D está mono-substituido, el grupo sulfo puede ocupar una posición cualquiera. Cuando R_1 tiene una significación diferente de hidrógeno y m significa 1, los 2 substituyentes se hallan de preferencia en las posiciones 2 y 5. Cuando m significa 2 y R_1 representa un átomo de hidrógeno, los 2 grupos sulfo ocupan de preferencia las posiciones 2,4 o 2,5. Cuando m significa 2 y R_1 tiene una significación diferente de hidrógeno, el substituyente R_1 se halla de preferencia en la posición 2 y los 2 grupos sulfo en las posiciones 4 y 6, o bien R_1 se halla en la posición 4 y los dos grupos sulfo en las posiciones 2 y 5; R_1 y los 2 grupos sulfo ocupan de preferencia las posiciones indicadas ultimamente.

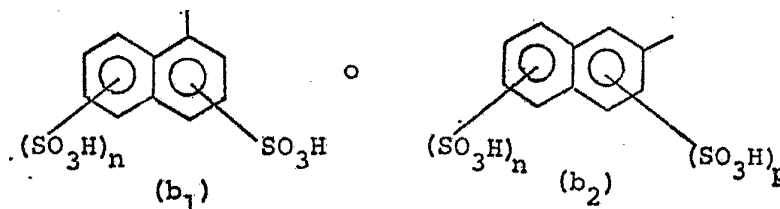
Cuando el grupo de fórmula (b) lleva 2 grupos sulfo y el grupo azo está fijado en la posición 1, los dos grupos sulfo ocupan de preferencia las posiciones 3 y 6; 3 y 8; 4 y 6; o 4 y 8. Cuando el grupo (b) lleva 2 grupos sulfo y el grupo azo está fijado en la posición 2, los 2 grupos sulfo se hallan de preferencia en las posiciones 1 y 5; 3 y 6; 4 y 8; 5 y 7; o 6 y 8. Cuando el grupo de fórmula (b) lleva 3 grupos sulfo, éstos están situados de preferencia en las posiciones 3, 6 y 8 cuando el grupo azo se halla en la posición 1, o bien en las posiciones 3, 6 y 8; 4, 6 y 8; o bien 1, 5 y 7 cuando el grupo azo está fijado en la posición 2.

El grupo de fórmula (a) representa de preferencia un grupo de fórmula (a₁)



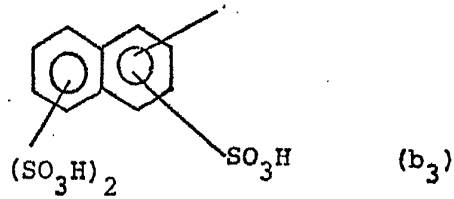
en el que los sustituyentes ocupan de preferencia las posiciones preferidas indicadas más arriba.

El grupo de fórmula (b) representa de preferencia un grupo (b₁) o (b₂)



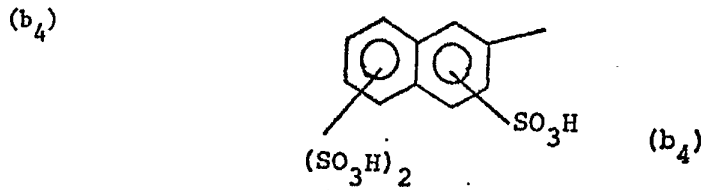
en el que los sustituyentes ocupan de preferencia las posiciones preferidas indicadas más arriba.

De mayor preferencia, el grupo de fórmula (b) representa un grupo de fórmula (b₃)



en el que los substituyentes ocupan de preferencia las posiciones preferidas indicadas más arriba.

En especial, el grupo (b) significa un grupo de fórmula

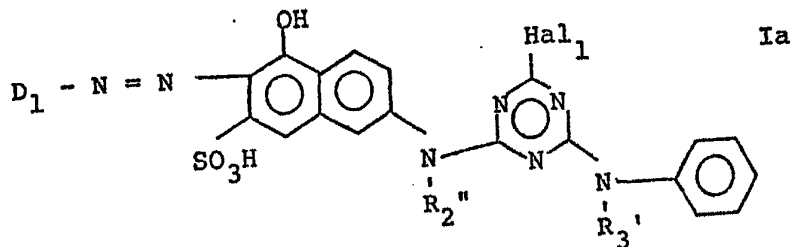


- 5 en el que los 3 grupos sulfo están situados en las posiciones 3, 6 y 8 o 4, 6 y 8.

El símbolo Hal tiene de preferencia la significación de Hal₁, es decir un átomo de flúor o de cloro, en particular un átomo de cloro.

Los compuestos preferidos de fórmula I son:

- 10 (i) los en los que D representa un grupo de fórmula (a₁), (b₁) o (b₂);
- (ii) los en los que R₂ tiene la significación de R₂' y R₃ representa R₃';
- (iii) los mencionados bajo (i) o (ii) en los que Hal representa Hal₁, en particular un átomo de cloro;
- 15 (iv) los mencionados bajo (i), (ii) o (iii) en los que R₂ representa R₂'', en particular un átomo de hidrógeno;
- (v) los que corresponden a la fórmula Ia



en donde D₁ significa un grupo de fórmula (a₁) o (b₃),

- (vi) los indicados bajo (v) en los que D_1 significa un grupo de fórmula (a_1) en la que el símbolo R_1' representa R'' , o un grupo de fórmula (b_4) , en especial de fórmula (b_4) ;
- (vii) los indicados bajo (v) en los que Hal_1 significa un átomo de cloro;
- (viii) los indicados bajo (v) en los que R_2'' significa un átomo de hidrógeno; y
- (ix) los indicados bajo (vi) o (viii) en los que Hal_1 significa un átomo de cloro,

5

10

los compuestos preferidos de los grupos (i) a (ix) hallándose en la forma de ácido libre o en la forma de sal.

15

Los cationes de la forma de sal de los compuestos de la presente invención no son críticos ya que pueden ser cualesquiera cationes no cromofóricos de los conocidos en la química de colorantes aniónicos.

20

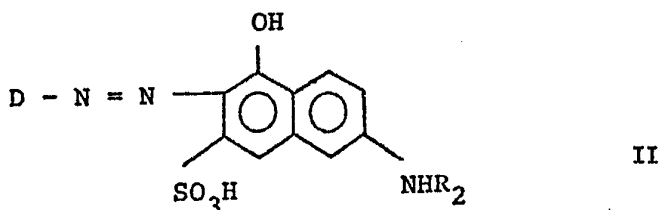
A título de ejemplo pueden citarse los cationes de metales alcalinos y los cationes amonio eventualmente substituidos que corresponden a la fórmula $N^+(R_4)_4$ en la que cada uno de los símbolos R_4 significa, independientemente los unos de los otros, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C_1-C_4) o un grupo 2-, 3- o 4-hidroxialquilo (C_2-C_4). Por cierto, los cationes inestables, por ejemplo los cationes tetraalcanolamonio quedan excluidos. Como ejemplos de cationes apropiados pueden citarse el catión sodio, litio, potasio, amonio, mono-, di-, tri- y tetrametilamonio, trietilamonio, mono-, di- y trietanolamonio y mono-, di- y tri-isopropanolamonio. Los cationes preferidos son los cationes de metales alcalinos tales como el sodio y el catión amonio, en particular el sodio.

25

30

El presente invento se refiere asimismo a un procedimiento para la producción de los compuestos de fórmula I, caracterizado porque

- a) se hace reaccionar, en un orden cualquiera, un halogenuro de cianurilo con un compuesto de fórmula II,

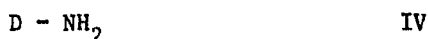


o con una mezcla de compuestos de fórmula II, estando el o los compuestos de fórmula II en forma de ácidos libres o en forma de sales,

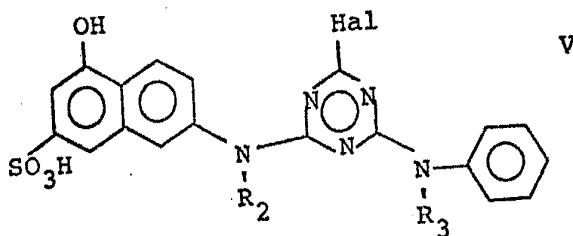
y un compuesto de fórmula III



- 5 o b) se copula el diazoico obtenido a partir de una o de varias aminas de fórmula IV



con un compuesto de fórmula V



o con una mezcla de compuestos de fórmula V, en forma de ácidos libres o de sales.

- 10 La substitución progresiva de los átomos de halógeno en el halogenuro de cianurilo (vía a) se efectúa en un medio entre debilmente ácido y alcalino (pH 5-8); el primer átomo de cloro se reemplaza de preferencia a temperaturas comprendidas entre 0 y 5°C, y el segundo átomo de cloro a una temperatura ligeramente elevada,
- 15 de preferencia a una temperatura entre temperatura ambiente y 60°C.

Como agente aceptor de ácidos puede utilizarse carbonato de sodio, bicarbonato de sodio o hidróxido de sodio.

La diazotación de una amina de fórmula IV se realiza con nitrito de sodio en medio ácido a una temperatura de 0 a 5°C.

5 La copulación del diazoico de una amina de fórmula IV con un compuesto de fórmula V (vía b) se lleva a cabo en un medio acuoso entre debilmente ácido y debilmente alcalino a temperaturas de 0 a 30°C.

10 Los compuestos de las fórmulas II, III y IV son conocidos. Los compuestos de fórmula V pueden prepararse según métodos conocidos, a partir de materias de partida disponibles.

15 Los compuestos de fórmula I así obtenidos pueden aislarse de acuerdo con métodos habituales, por ejemplo, pueden precipitarse mediante adición de sal, filtrarse y luego secarse bajo presión reducida.

20 Los compuestos de fórmula I y sus mezclas son colorantes apropiados para la tintura y la estampación de substratos orgánicos que contienen grupos hidroxilo o grupos amido. Los substratos preferidos son el cuero y los textiles constituidos, totalmente o en parte, de poliamidas naturales o sintéticas tales como la lana, la seda o el nylon, o de celulosa natural o regenerada tal como el algodón, la viscosa o el rayón.

La tintura y la estampación pueden efectuarse según los métodos habitualmente utilizados con colorantes reactivos.

25 Los compuestos de fórmula I en los que m significa 1 o la suma $n + p = 2$ son particularmente indicados para la tintura por agotamiento. Los compuestos de fórmula I en los que m significa 2 o la suma $n + p = 3$ son particularmente apropiados para la estampación y, asimismo, para la tintura por fulardado.

30 Los compuestos de fórmula I y sus mezclas se caracterizan por un buen poder de subida, un buen poder de fijación y un buen rendimiento tintóreo; proporcionan tinturas intensas.

Las tinturas y los estampados obtenidos se distinguen por notables solideces a la luz y al mojado, por ejemplo al la-

vado y al sudor; son sólidos, asimismo, al cloro y al blanqueo por el cloro, y estables a la acción de los agentes reductores. Además, los estampados presentan contornos netos y precisos y las partículas de colorantes no fijadas pueden eliminarse fácilmente por lavado. Los colorantes se destacan por su estabilidad en las pastas de estampación. En cuanto a la tintura por fulardado cabe destacar la solubilidad de los colorantes de la invención y su estabilidad en los baños de fulardado, el exceso de colorante pudiéndose eliminar fácilmente por lavado.

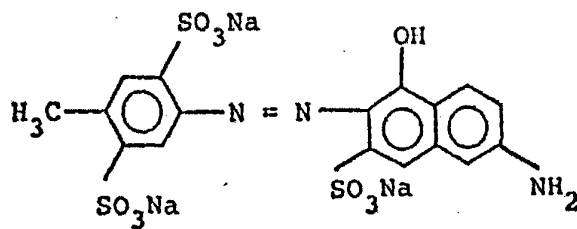
5

10

Los Ejemplos siguientes ilustran el invento más detalladamente. En los Ejemplos, todas las partes y todos los porcentajes se entienden en peso y las temperaturas están indicadas en grados centígrados.

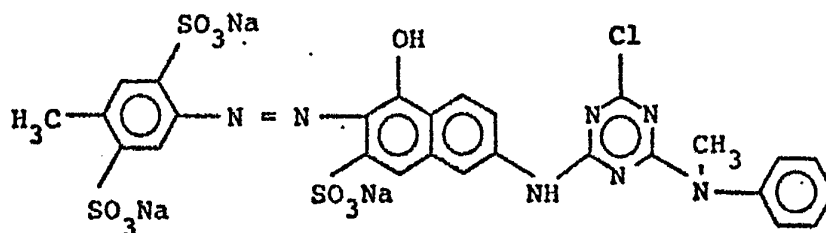
EJEMPLO 1

Se introducen con agitación 132 partes de ácido l-amino-4-metil-benceno-2,5-disulfónico en 350 partes de agua y se ajusta el pH de la mezcla a 0,9 por adición de una solución al 30% de hidróxido de sodio; la temperatura de la mezcla sube a 47°. Se añaden seguidamente 103 partes de naftaleno-2-sulfonato de sodio, se enfría la solución con hielo y se diazota a 0 - 5° con 143 partes de una solución de nitrito de sodio 4 N. A la solución del diazonio se le añaden 136,7 partes de ácido 6-N-acetilamino-1-hidroxi-naftaleno-3-sulfónico en 450 partes de agua y se efectúa la copulación a pH 6 - 7 en presencia de 62 partes de carbonato de sodio. Una vez completada la copulación, se trata la suspensión resultante durante 1 a 2 horas, a 90 - 95°, con 213 partes de una solución al 30% de hidróxido de sodio a fin de eliminar el grupo acetilo. Después de la adición de 184 partes de ácido clorhídrico al 30%, se precipita el producto de la reacción mediante adición de 250 partes de cloruro de sodio a la mezcla de la reacción previamente enfriada. El compuesto así obtenido corresponde a la fórmula



Se disuelve seguidamente este compuesto en 1.000 partes de agua. A esta solución se le añade una suspensión de 85,5 partes de cloruro de cianurilo en 700 partes de agua helada, y se mantiene la temperatura a 0 - 5° y el pH a 3,0 mediante adición de 20,6 partes de carbonato de sodio. La condensación está completa al cabo una hora y media a dos horas. Después de haber añadido 52,3 partes de N-metil-anilina, se calienta el conjunto a 55 - 60° y se ajusta el pH a 7,0 - 7,5 por adición de 60 partes de carbonato de sodio. La

reacción está terminada al cabo de dos horas y media; para aislar el producto de la reacción, se añaden 17 partes de ácido clorhídrico al 30% y 390 partes de cloruro de sodio. El colorante así obtenido corresponde a la fórmula



5 Se disuelve en agua proporcionando una solución rojo-anaranjada.

Aplicado sobre algodón, se obtienen tinturas en matices anaranjados puros. Las tinturas y los estampados se caracterizan por buenas solidez a la luz y al mojado.

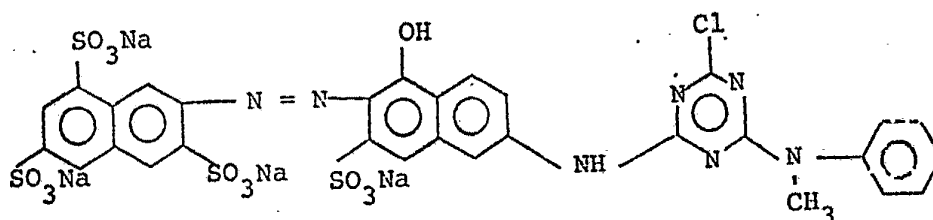
EJEMPLO 2

10

Para preparar una solución diazo, se disuelven 38,3 partes de ácido 2-amínonaftaleno-3,6,8-trisulfónico en 400 partes de agua, se añade esta solución a 25 partes de ácido clorhídrico al 30% y luego se diazota durante 10 minutos a 0-5° mediante adición de 6,9 partes de nitrito de sodio en 24 partes de agua. Se efectúa la copulación añadiendo la solución del diazonio así obtenida a 15 27,3 partes de ácido 6-N-acetilamino-1-hidroxinaftaleno-3-sulfónico en 90 partes de agua. Durante la reacción de copulación, se ajusta el pH a 5-6 por adición de carbonato de sodio y se mantiene la temperatura entre 8 y 12°. Una vez terminada la copulación, se elimina el grupo acetilo y se aísla el producto obtenido 20 procediendo tal como descrito en el Ejemplo 1.

La pasta así obtenida se disuelve en 500 partes de agua y se ajusta el pH a 6 por adición de ácido clorhídrico. A esta solución se le añaden seguidamente, en porciones, a 15-20°, 14,75 25 partes de cloruro de cianurilo y se agita la mezcla por espacio de 3 horas. Se ajusta el pH a 5-6 mediante adición de una solu-

ción diluida de carbonato de sodio. Una vez completada la condensación, se diluye la mezcla de la reacción con 400 partes de agua, luego se añaden 8,6 partes de N-metilanilina y se calienta el conjunto con agitación a 35-40° por espacio de 40 minutos, siempre manteniendo el pH entre 6,5 y 7 mediante adición de una solución diluida de carbonato de sodio. El colorante, después de haber sido precipitado por adición de cloruro de sodio, corresponde a la fórmula



El colorante se presenta en forma de un polvo rojo oscuro que se disuelve en agua proporcionando una solución roja. Sobre algodón, el colorante proporciona tinturas y estampados rojos escarlata, sólidos a la luz y al mojado.

Siguiendo el procedimiento descrito en los Ejemplos 1 y 2, se pueden preparar otros colorantes según lo muestra la Tabla más adelante. Los colorantes preparados según los Ejemplos 1 y 2 son obtenidos en forma de sales de sodio. Sin embargo, procediendo según métodos conocidos, estos colorantes pueden aislarse asimismo en la forma de ácidos libres o en la forma de otra sal. Aplicados sobre fibras celulósicas, los colorantes proporcionan tinturas y estampados en los matices siguientes:

- anaranjado amarillo - colorantes que figuran en los Ejemplos 3 a 6, 13 a 17, 38 y 39;
- anaranjado - colorantes de los Ejemplos 7 a 12, 24, y 34 a 37;
- rojo escarlata - colorantes de los Ejemplos 18 a 23 y 25 a 33.

T A B L A

Ejemplo Nº	D	R ₂	Hal	Componente Amino III
3	Acido 1-aminobenceno- 2,5-disulfónico	H	Cl	N-metilanilina
4	do.	H	F	do.
5	do.	H	Cl	N-etilanilina
6	do.	H	F	do.
7	Acido 1-amino-4- metilbenceno- 2,5-disulfónico	H	Cl	do.
8	do.	H	F	do.
9	do.	H	F	N-metilanilina
10	do.	CH ₃	Cl	do.
11	Acido 1-amino-4- etilbenceno- 2,5-disulfónico	H	Cl	do.
12	do.	H	Cl	N-etilanilina
13	Acido 1-aminobence- no-2,4-disulfónico	H	Cl	do.
14	do.	H	Cl	N-metilanilina
15	do.	CH ₃	Cl	do.
16	Acido 1-amino-2- metilbenceno- 4,6-disulfónico	H	Cl	do.
17	do.	H	Cl	N-etilanilina
18	Acido 2-aminonafta- leno-3,6,8-trisul- fónico	H	Cl	do.
19	do.	CH ₃	Cl	N-metilanilina
20	do.	H	F	do.

TABLA (continuación)

Ejemplo N ^o	D	R ₂	Hal	Componente Amino III
21	Acido 2-aminonaftaleno-4,6,8-trisulfónico	H	Cl	N-metilanilina
22	do.	H	Cl	N-etilanilina
23	Acido 2-aminonaftaleno-1,5,7-trisulfónico	H	Cl	do.
24	Acido 1-aminonaftaleno-3,6,8-trisulfónico	H	Cl	N-metilanilina
25	Acido 2-aminonaftaleno-3,6-disulfónico	H	Cl	do.
26	do.	CH ₃	Cl	do.
27	Acido 2-aminonaftaleno-4,8-disulfónico	H	Cl	do.
28	do.	CH ₃	Cl	do.
29	Acido 2-aminonaftaleno-5,7-disulfónico	H	Cl	do.
30	do.	CH ₃	Cl	do.
31	do.	H	F	do.
32	do.	CH ₃	F	do.
33	do.	H	Cl	N-etilanilina
34	Acido 1-aminonaftaleno-3,6-disulfónico	H	Cl	N-metilanilina
35	Acido 1-aminonaftaleno-4,6-disulfónico	H	Cl	do.
36	do.	CH ₃	Cl	do.
37	Acido 1-aminonaftaleno-4,8-disulfónico	H	Cl	do.
38	Acido 1-aminobenceno-2-sulfónico	H	Cl	do.
39	do.	CH ₃	Cl	do.

Ejemplo de aplicación A:

Se disuelve en 300 partes de agua 1 parte del colorante que figura en el Ejemplo 31. Se introducen seguidamente 10 partes de algodón en este baño y se lleva la temperatura a 40° por espacio de 5 10 minutos. A este baño de tintura se le añaden, primeramente, 15 partes de sulfato de sodio y, al cabo de 30 minutos, 3 partes de carbonato de sodio. Se tiñe durante 1 hora a 40°. Después de haberlo retirado del baño, se lava el algodón con agua fría y luego en caliente, se lo enjabona durante 20 minutos a ebullición con una solución de 0,5 parte de alquilsulfonato de sodio en 500 partes de 10 agua y luego se lo aclara. Se obtiene así una tintura en matiz rojo escarlata que presenta buenas solideces.

Ejemplo de aplicación B:

15 Siguiendo el procedimiento descrito en el Ejemplo A pero utilizando 1 parte del colorante del Ejemplo 38 y tiñendo el algodón a 80°, se obtiene una tintura anaranjada con buenas solideces.

Ejemplo de aplicación C:

Se disuelven, a 40° aproximadamente, 2 partes del colorante que figura en el Ejemplo 1 en 100 partes de agua que contiene 20 10 partes de urea. A esta solución se le añaden 30 partes de una solución al 30% de carbonato de sodio y 0,5 parte de 1-nitro-benceno-3-sulfonato de sodio. Con este baño de fulardado se impregna un tejido de rayón hasta una absorción del 75%, calculado sobre el peso en seco. Después del secado, se somete el tejido durante 5 a 10 minutos a un tratamiento con vapor húmedo a 102°, se lo lava y se lo 25 enjabona a ebullición por espacio de 15 minutos. Después del secado, se obtiene una tintura anaranjada que posee buenas solideces a la luz y al mojado.

Ejemplo de aplicación D:

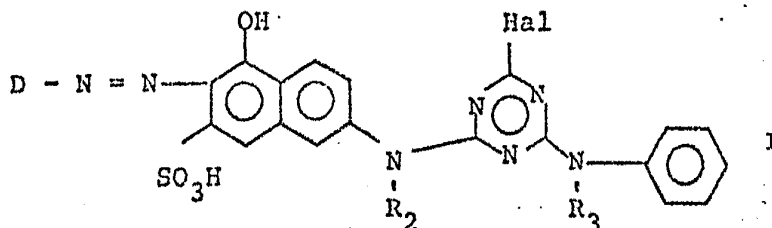
30 Se disuelven, a 20°, 2 partes del colorante del Ejemplo 3

1

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para preparar un derivado azoico de fórmula I

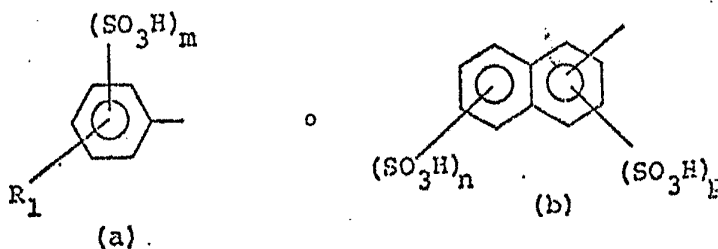
5



10

donde D significa un grupo de fórmula (a) o (b):

15



20

donde R_1 significa hidrógeno, alquilo (C_1-C_4) o alcoxi (C_1-C_4),

m y n significan, cada una, 1 ó 2, y p significa 0 ó 1, con el requisito de que $n + p$ sea 2 ó 3,

25

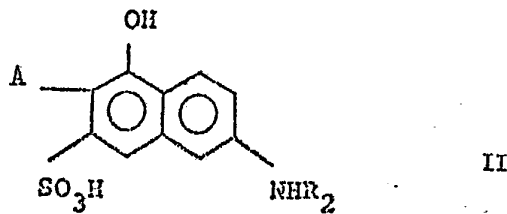
R_2 significa hidrógeno o alquilo (C_1-C_4),

R_3 significa alquilo (C_1-C_4), y

Hal significa flúor, cloro o bromo,

1 o mezclas de dicho compuesto, estando éste en la forma
de ácido libre o en la forma de sal cuyo procedimiento
comprende:

5 a) hacer reaccionar, en un orden cualquiera, un
halogenuro de cianurilo con un compuesto de fórmula:

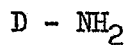


donde A es D-N=N o hidrógeno y R₂ y D son los defini-
dos anteriormente, hallándose el o los compuesto(s) en
forma de ácidos libres o de sales, y con compuesto de
fórmula III

15



b) cuando A es hidrógeno, someter a reacción
de copulación el producto de la etapa anterior con una
sal de diazonio procedente de una amina de fórmula IV



donde D es el definido anteriormente.

2. Se reivindica por último como objeto sobre
25 el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:

1 UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN DERIVADO AZOICO.

Todo conforme queda descrito y reivindicado en
la presente memoria descriptiva que consta de diecinueve
páginas mecanografiadas.

5

Madrid, 21 diciembre 1.978

BERNARDO UNGRIA

P.P.

A handwritten signature in dark ink, appearing to be 'B. Ungria', written over the typed name and initials.

10

15

20

25