

IN.-



ESPAÑA

(10) ES	(11) NUMERO 482.557/8	(10) A1
(23)	FECHA DE PRESENTACION 17.7.1.979	

PATENTE DE INVENCION

Concedido el Registro de acuerdo con lo que figura en la presentación de solicitud y en el contenido de la memoria conjunta.

(30) PRIORIDADES: (31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
<b>CADUCADO</b>		

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(61) CLASIFICACION INTERNACIONAL C09B 43/12 // D 06 P / 04	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
--------------------------	---	--

(54) TITULO DE LA INVENCION
UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COMPUESTOS AZOICOS BASICOS, EXENTOS DE GRUPOS SULFO.

(71) SOLICITANTE (S)
SANDOZ AG.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Lichtstrasse 35 CH-4002 BASLE, SUIZA

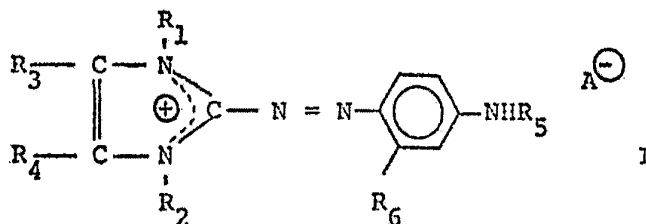
(72) INVENTOR (ES)
Ulrich Blass y Beat Henzi, ambos de nacionalidad suiza

(73) TITULAR (ES)
El mismo solicitante

(74) REPRESENTANTE
DON BERNARDO UNGRIA GOIBURU

PERFECCIONAMIENTOS EN O RELACIONADOS CON COMPUESTOS  
ORGANICOS

La presente invención se refiere a un procedimiento para la  
preparación de compuestos azoicos básicos, exentos de grupos sulfo,  
5 que corresponden a la fórmula I



en la que  $R_1$  y  $R_2$  significan cada una, independientemente la  
una de la otra, alquilo  $C_1-C_4$ , sin sustituir,

$R_3$  y  $R_4$  significan cada una, independientemente la  
una de la otra, hidrógeno o alquilo  $C_1-C_4$   
10 sin sustituir,

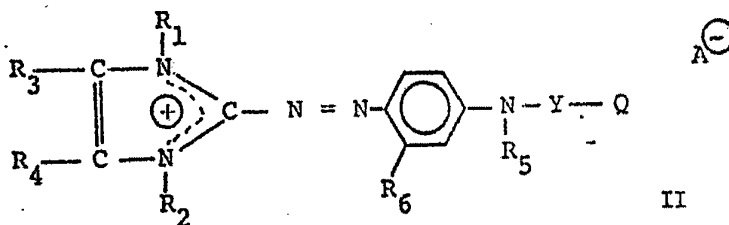
$R_5$  significa hidrógeno, alquilo  $C_1-C_4$  sin sub-  
stituir o alquilo  $C_2-C_4$  substituído por un  
grupo hidroxí o por un grupo alcoxi  $C_1-C_4$ ,

$R_6$  significa halógeno y

$A^-$  significa un anión.  
15

El procedimiento para la preparación de compuestos de  
fórmula I se caracteriza por el hecho de que

o bien a) se hace reaccionar un compuesto de fórmula II



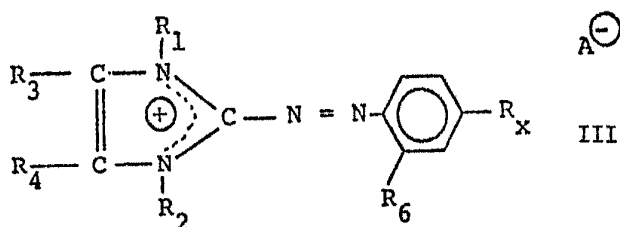
en la que  $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6$  y  $A^\ominus$  tienen las significaciones definidas más arriba,

Y significa  $-\text{CO}-$  o  $-\text{SO}_2-$ , y

Q significa alquilo  $\text{C}_1-\text{C}_4$ ,

con un ácido HA, en el que A representa un grupo susceptible de ser transformado en un anión  $A^\ominus$ ,

o bien b) se hace reaccionar un compuesto de fórmula III



en la que  $R_1, R_2, R_3, R_4, R_6$  y  $A^\ominus$  tienen las significaciones definidas más arriba y

$R_x$  significa un grupo aniónico susceptible de ser eliminado, por ejemplo halógeno (incluyendo el yodo) o alcoxi,

con un compuesto de fórmula IV



en la que  $R_5$  tiene la significación definida más arriba.

La cisión del grupo  $-\text{Y}-\text{Q}$  en los compuestos de fórmula II puede efectuarse ventajosamente en solución acuosa en presencia de un ácido mineral fuerte, por ejemplo el ácido clorhídrico, o en

una mezcla de un ácido orgánico, por ejemplo el ácido acético, y de un ácido mineral, a una temperatura comprendida entre 50 y 100°, de preferencia entre 60 y 80°. La reacción de los compuestos de las fórmulas III y IV es una reacción convencional y puede efectuarse según métodos conocidos.

Los compuestos de las fórmulas II, III y IV, utilizados como productos de partida, son conocidos o pueden prepararse según métodos conocidos, a partir de productos conocidos.

El anión A<sup>⊖</sup> en los compuestos de fórmula I puede ser un anión mineral u orgánico no cromofórico, como por ejemplo el ion cloruro, bromuro, sulfato, bisulfato, metilsulfato, aminosulfato, perclorato, clorocincato, tetrafluoroborato, lactato, succinato, tartrato, maleato, metanosulfonato o benzoato, o también un anión complejo de ácido tal como el ácido bórico, el ácido cítrico, el ácido glicólico, el ácido diglicólico o el ácido adípico.

En caso dado, se puede reemplazar el anión A<sup>⊖</sup> por otros aniones, por ejemplo con ayuda de un intercambiador de iones o por reacción con sales o ácidos, eventualmente en varias etapas, por ejemplo a través del hidróxido o del bicarbonato, o según descrito en la Patente francesa N<sup>o</sup> 2,028,725 o 2,028,726.

Los compuestos de fórmula I son colorantes apropiados para la tintura o la estampación de sustratos susceptibles de ser teñidos con colorantes catiónicos, tales como el papel, el cuero, las materias plásticas, en particular los sustratos textiles constituidos, totalmente o en parte, de polímeros o de copolímeros del acrilonitrilo o del diciano-etileno asimétrico, o de poliamidas o de poliésteres sintéticos modificados por grupos ácidos. Tales poliamidas y poliésteres modificados por grupos ácidos están descritos respectivamente en la Patente belga N<sup>o</sup> 706.104 y en la Patente estadounidense N<sup>o</sup> 3,379,723.

Antes de su utilización, los compuestos de fórmula I pueden transformarse, según métodos conocidos, en preparaciones tintóreas estables, líquidas o sólidas, p.ej. por granulación o por disolución en disolventes apropiados, eventualmente en presencia de auxiliares,

por ejemplo estabilizadores o agentes solubilizantes tales como la urea. Tales preparaciones tintóreas pueden obtenerse por ejemplo según descrito en las Patentes francesas N<sup>as</sup> 1,572,030 y 1,581,900 o en las Solicitudes de patentes alemanas 2,001,748 y 2,001,816.

Los polímeros pueden teñirse por ejemplo según el procedimiento de tintura a la continua con gel; en este caso, las preparaciones tintóreas líquidas son particularmente apropiadas. La tintura de sustratos textiles puede efectuarse según métodos conocidos, ventajosamente en un medio acuoso neutro o ácido, a una relación de baño de 1:3 a 1:80 y a una temperatura comprendida entre 60 y 100°, o bien bajo presión a una temperatura superior a 100°.

Se puede teñir asimismo utilizando baños orgánicos, por ejemplo trabajando según descrito en la Solicitud de Patente alemana N<sup>a</sup> 2,437,549.

Los nuevos colorantes poseen un buen poder de subida y proporcionan tinturas intensas brillantes con buenas solideces, por ejemplo solideces a la luz, al planchado, al calor, al vapor al lavado, al sudor, al plisado, al decatizado, al lavado en seco y al sobrateñido. Los colorantes de fórmula I reservan la lana y presentan una notable estabilidad al pH, buenas propiedades de combinabilidad y un buen poder de migración; se caracterizan asimismo por una buena estabilidad a la temperatura de ebullición, por una buena resistencia a la hidrólisis y buena solubilidad. Además, se destacan por una compatibilidad relativamente buena frente a los electrolitos y poseen elevados límites de saturación.

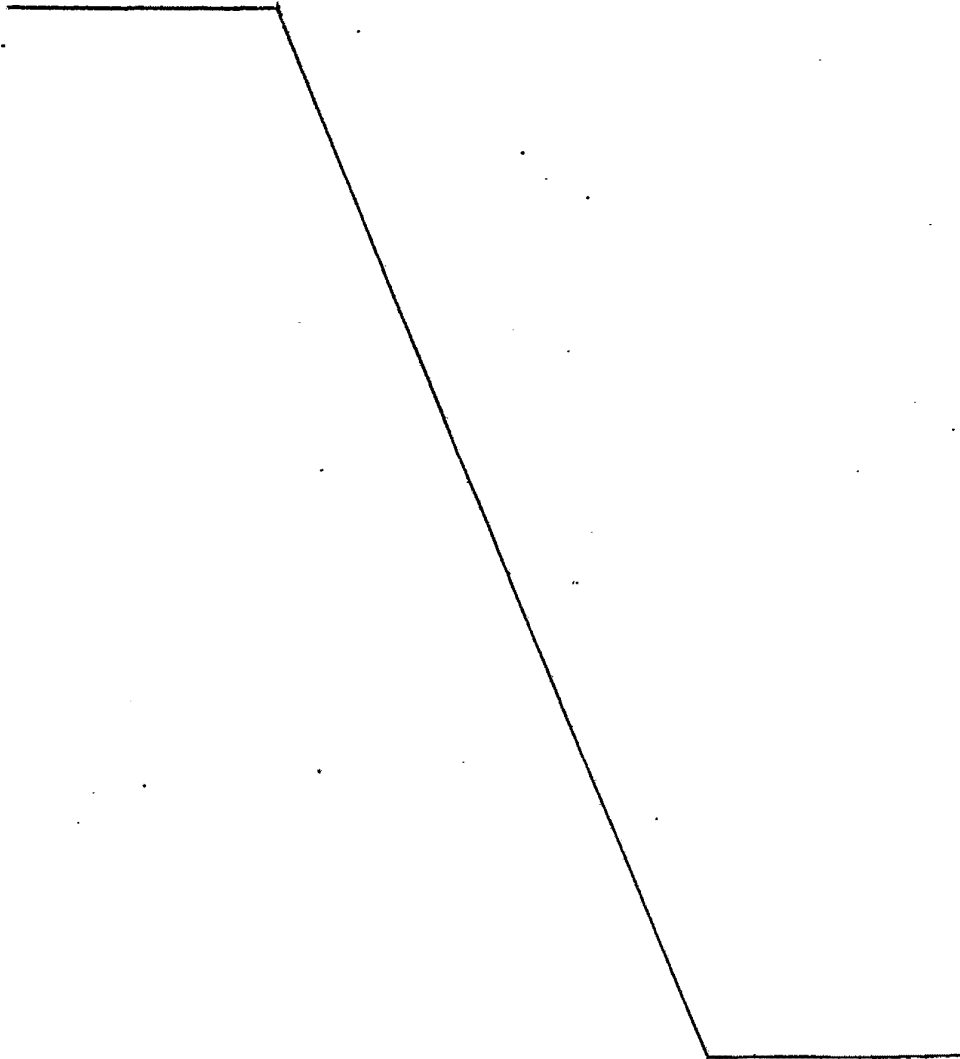
Los compuestos de fórmula I son particularmente idóneos para la tintura uniforme de sustratos de poliacrilonitrilo respecto al cual los colorantes presentan un poder de subida diferente, en particular la tintura de poliacrilonitrilo sobre el cual los colorantes suben lentamente, normalmente o rápidamente.

En la tintura de tales sustratos de poliacrilonitrilo, los compuestos de fórmula I, en especial aquéllos que tienen un peso molecular inferior a 290, se caracterizan por un buen poder de migración, y, por tanto, pueden utilizarse sin el empleo de un retardante.

Al teñir tales sustratos en presencia de un retardante, es ventajoso que el retardante también tenga un buen poder de migración. Tal tipo de poliacrilonitrilo (de agotamiento lento, normal o rápido) está descrito, por ejemplo, en la Solicitud de patente alemana N<sup>o</sup> 2,548,009.

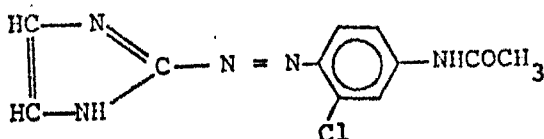
5

Los Ejemplos siguientes tienen el objeto de ilustrar la invención más detalladamente; en los Ejemplos, las partes y los porcentajes se entienden en peso y las temperaturas están indicadas en grados centígrados.



EJEMPLO 1

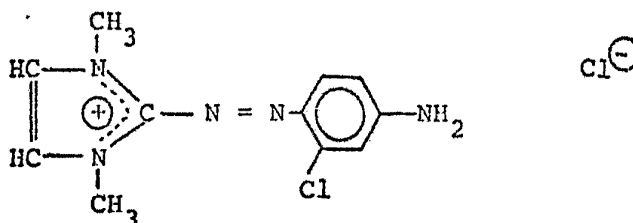
Se introducen 37 partes de 2-cloro-4-acetilaminoanilina en una mezcla de 350 partes de agua, de 100 partes de ácido acético y de 50 partes de ácido clorhídrico al 30% y se diazota, a 0-5°, con 60 partes de nitrito de sodio 4N. Después de haber destruído el exceso de ácido nitroso por adición de 1,5 partes de ácido sulfámico, se añade, por gotas, a 0 - 5°, la solución límpida del diazonio a una solución de 13,6 partes de imidazol en 100 partes de agua. Durante la copulación, se mantiene el pH a 9 - 10 por adición de una solución al 30% de hidróxido de sodio y se mantiene la temperatura por debajo de 5° por adición de hielo. Después de haber agitado la suspensión por espacio de 2 horas, se la filtra, se lava el residuo de la filtración y se lo seca a 50° bajo presión reducida. Se obtiene así el compuesto de fórmula



Se suspende este producto intermediario (27,5 partes) en 250 partes de agua que contiene 2,5 partes de carbonato de sodio y se calienta a 40° la suspensión así obtenida. Seguidamente se añaden, de una sola vez, 63 partes de sulfato de dimetilo y se agita la mezcla durante 3 horas aproximadamente a 35 - 40°, manteniendo el pH a 7,5 - 8,5 mediante adición de una solución al 30% de hidróxido de sodio; se continúa agitando la mezcla hasta que no se detecten más huellas del producto de partida por cromatografía sobre capa fina. Después de la adición de 130 partes de una solución al 26% de cloruro de sodio y de 20 partes de cloruro de cinc, se agita la suspensión del colorante, se la enfría, se la filtra y se lava el residuo con una solución al 15% de cloruro de sodio.

Se diluye con agitación la torta de filtración húmeda arriba obtenida en 400 partes de una solución al 6% de ácido clor-

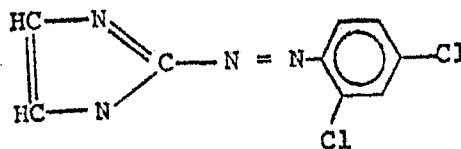
hídrico y se calienta el conjunto a 75° durante 2 horas. Seguidamente se ajusta el pH de la solución a 6 por adición de una solución al 30% de hidróxido de sodio y se filtra a 40-50° la suspensión resultante. Se lava el residuo de la filtración con 100 partes de una solución al 10% de cloruro de sodio y se lo seca en estufa bajo presión reducida, a 50 - 60°. Se obtiene así el colorante de fórmula



El colorante así obtenido tiñe fibras de poliacrilonitrilo y las fibras de poliéster modificado por grupos aniónicos en matices anaranjados a rojos escarlata con buenas propiedades de solidez. Este colorante posee un buen poder de migración sobre el poli-  
10 acrilonitrilo.

EJEMPLO 2

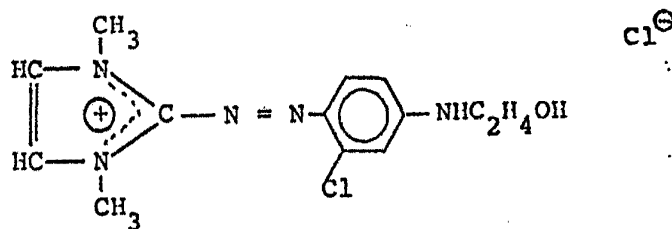
Procediendo tal como descrito en el Ejemplo 1, se copula la 2,4-dicloroanilina al imidazol, con lo cual se obtiene el compuesto  
15 de fórmula



Se introducen seguidamente, a 40° y con agitación, 48 partes del compuesto arriba obtenido en 500 partes de dioxano y se lo trata con 84 partes de óxido de magnesio. Luego se añaden por gotas, por espacio de 1 hora, 110 partes de sulfato de dimetilo, se agita  
20 la mezcla durante 1 a 2 horas y luego se la diluye con 600 partes de

agua a 40°. Se trata la solución amarilla obtenida, con 15 partes de carbón activo, se filtra para obtener un filtrado limpio y se concentra este filtrado por evaporación bajo presión reducida hasta la mitad de su volumen; se filtra nuevamente para clarificar la solución y luego se la trata con 14 partes de cloruro de cinc y 280 partes de una solución al 26% de cloruro de sodio. Después de haber agitado la mezcla durante 2 horas, se filtra el colorante que ha precipitado, se lo lava con un pequeño volumen de una solución fría al 10% de cloruro de sodio y se lo seca bajo presión reducida a 50°.

Se introducen, a 50°, 41,5 partes del colorante arriba obtenido (de una pureza del 90%), en una solución que contiene 40 partes de etanolamina y 1,5 parte de ácido acético glacial en 500 partes de agua y se agita el conjunto durante 2 horas. Luego se enfría la mezcla a temperatura ambiente, se la filtra para clarificarla, se ajusta el filtrado rojo escarlata a pH 5 - 5,5 por adición de ácido clorhídrico, se añaden 100 partes de cloruro de sodio y, después de haber agitado el conjunto durante 4 horas, se filtra el colorante que ha precipitado. Se puede purificar ulteriormente el colorante rojo disolviéndolo en una solución al 10% de ácido acético, extrayéndolo luego con tolueno o tricloroetileno y precipitándolo en forma de cloruro. El colorante así obtenido corresponde a la fórmula



El colorante tiñe las fibras de poliacrilonitrilo y las del poliéster modificado por grupos ácidos en matices sólidos anaranjados a escarlata.

EJEMPLOS 3 - 18

25

Procediendo tal como descrito en los Ejemplos 1 y 2, y

utilizando los productos de partida apropiados, se pueden preparar  
 ulteriores compuestos de fórmula I, fórmula, en la que  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_5$  y  
 $R_6$  tienen las significaciones indicadas en la Tabla siguiente, y  $R_3$   
 y  $R_4$  representan cada una un átomo de hidrógeno. El anión  $A^{\ominus}$  tiene  
 una de las significaciones dadas en la descripción.

5

T A B L A

Ej. N°	$R_1$	$R_2$	$R_6$	$R_5$
3	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	F	H
4	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	F	-CH <sub>3</sub>
5	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	F	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
6	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	F	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -OH
7	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	F	-C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> OH
8	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	F	-C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> OCH <sub>3</sub>
9	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	F	-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
10	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	Cl	-CH <sub>3</sub>
11	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	Cl	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
12	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	Cl	-CH <sub>2</sub> -CHOH-CH <sub>3</sub>
13	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	Cl	-C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> OCH <sub>3</sub>
14	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	Cl	-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
15	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	Cl	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
16	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Cl	H
17	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	Cl	-CH <sub>2</sub> -CH $\begin{matrix} \nearrow \text{CH}_3 \\ \searrow \text{CH}_3 \end{matrix}$
18	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	F	do.

Los colorantes de los Ejemplos 3 y 16 tiñen el poliacrilonitrilo en matices anaranjados; los de los demás Ejemplos proporcionan, sobre el pliacrilonitrilo, matices escarlata.

Ejemplo de aplicación A

5                    Se introducen, a 60°, fibras de poliacrilonitrilo en un baño acuoso que contiene, por litro, 0,125 g de ácido acético glacial, 0,375 g de acetato de sodio y 0,15 g del colorante del Ejemplo 1 (o la cantidad correspondiente de una preparación sólida o líquida de este colorante). La relación de baño es de 1:80. Seguidamente se  
10 lleva este baño a ebullición por espacio de 20 a 30 minutos, se lo mantiene a esta temperatura durante 90 minutos y luego se aclara el sustrato. Se obtiene así una tintura anaranjada que presenta buenas solideces.

Ejemplo de aplicación B

15                    Se introducen, a 20°, fibras de poliéster modificado por grupos ácidos en un baño acuoso que contiene, por litro, 3 g de sulfato de sodio, 2 g de sulfato de amonio y 2,5 g de un vehículo no iónico y cuyo pH había sido ajustado a 5,5 con ácido fórmico. La relación de baño es de 1:40. Se calienta seguidamente el baño a 60°  
20 y se le añade 0,15 g del colorante del Ejemplo 1 (o una cantidad correspondiente de este colorante en forma de una preparación sólida o líquida). Se lleva el baño a ebullición durante 30 minutos aproximadamente, y se lo mantiene a esta temperatura durante 60 minutos. Seguidamente se aclara el sustrato y se lo seca. La tintura  
25 anaranjada así obtenida presenta buenas solideces.

Ejemplo de aplicación C

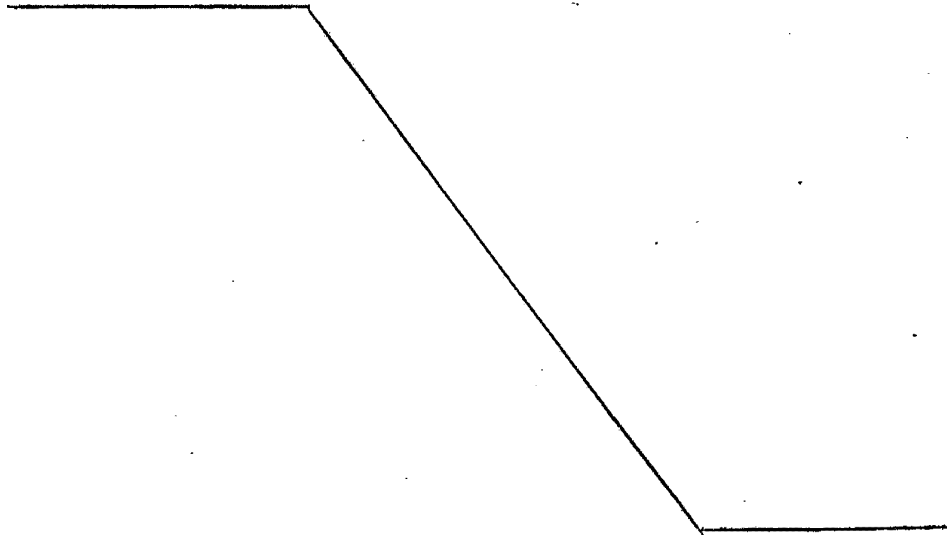
30                    Se introducen, a 20°, fibras de poliéster modificado por grupos ácidos en un baño acuoso que contiene, por litro, 6 g de sulfato de sodio, 2 g de sulfato de amonio y 0,15 g del colorante del Ejemplo 1 (o una cantidad correspondiente de una preparación

sólida o líquida de este colorante). Relación de baño 1:30. Se  
ajusta el pH del baño a 5,5 por adición de ácido fórmico. En un  
recipiente cerrado, se calienta este baño a 110 - 120° por espacio  
de 45 minutos y, con agitación, se mantiene el baño a esta tempera-  
5 tura durante 60 minutos. Después del lavado y secado, se obtiene  
una tintura anaranjada que presenta buenas solideces.

Ejemplo de aplicación D

Se introducen, a 20°, fibras de poliamida modificada por  
grupos ácidos en un baño acuoso que contiene, por litro, 3,6 g de  
10 dihidrogenofosfato de potasio, 0,7 g de hidrogeno-fosfato de sodio,  
1 g de un producto auxiliar tal como por ejemplo el producto de re-  
acción de un fenol con un exceso de óxido de etileno, y 0,15 g del  
colorante del Ejemplo 1 (o la cantidad correspondiente de una prepa-  
ración sólida o líquida de este colorante). Relación de baño 1:80.  
15 Se lleva el baño a ebullición por espacio de aproximadamente 30 mi-  
nutos y se lo mantiene a esta temperatura durante 60 minutos. Des-  
pués de lavado y secado, se obtiene una tintura anaranjada que pre-  
senta buenas solideces.

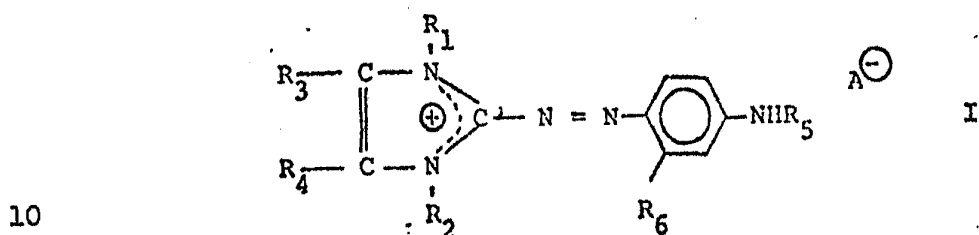
Procediendo según descrito en los Ejemplos A, B, C y D,  
20 pero utilizando los colorantes de los Ejemplos 2 a 18, se obtienen  
tinturas que presentan las mismas propiedades.



1 En resumen la Patente de Invención que se solici-  
ta deberá recaer sobre las siguientes

- REIVINDICACIONES -

5 1. Un procedimiento para la preparación de compues-  
tos azoicos básicos, exentos de grupos sulfo, de fórmula (I):



10

en la que  $R_1$  y  $R_2$  significan cada una, independientemente la  
una de la otra, alquilo  $C_1-C_4$  sin sustituir,

15

$R_3$  y  $R_4$  significan cada una, independientemente la  
una de la otra, hidrógeno o alquilo  $C_1-C_4$   
sin sustituir,

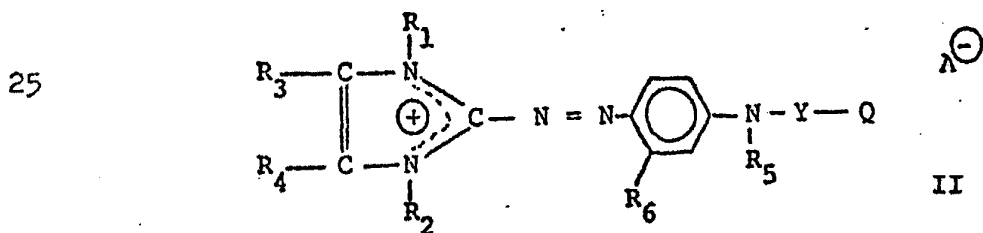
$R_5$  significa hidrógeno, alquilo  $C_1-C_4$  sin  
sustituir o alquilo  $C_2-C_4$  sustituido por  
un grupo hidroxilo o por un grupo alcoxi  $C_1-C_4$ ,

20

$R_6$  significa halógeno y

$A^-$  significa un anión,

cuyo procedimiento consiste en hacer reaccionar un compuesto  
de fórmula (II):



1 en la que  $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6$  y  $A^\ominus$  tienen las significaciones arriba definidas,

Y significa  $-CO-$  o  $-SO_2-$

y Q significa alquilo  $C_1-C_4$

5 con un ácido HA, en el que A es un grupo susceptible de formar un anión  $A^\ominus$ .

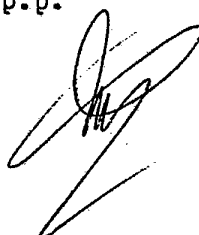
2. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita -  
por: UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COMPUESTOS AZO  
10 COS BASICOS, EXENTOS DE GRUPOS SULFO.

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

Madrid, 17 de Julio de 1.979

BERNARDO UNGRIA

P.P.



15

20

25