

347967

PATENTE DE INVENCION

Ref: Le A 10 400-Sp.



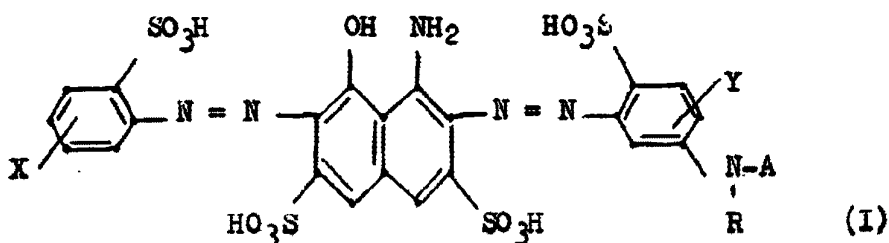
Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para la preparación de colorantes reactivos".

Solicitante: FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en Leverkusen-Bayerwerk, Alemania.

La presente invención se refiere a nuevos colorantes reactivos valiosos de fórmula general



En esta fórmula, X representa un miembro del grupo consistente en hidrógeno, un grupo ácido sulfónico y los sustituyentes halógeno, nitro, alquilo de bajo peso molecular y alcoxi de bajo peso molecular, y un miembro del grupo consistente en hidrógeno y $-\text{CH}_3$, R un miembro elegido del grupo consistente en hidrógeno y los radicales alquilo y arilo, y A un grupo reactivo cíclico enlazado directamente con el grupo $-\text{N}(\text{R})$, respectivamente por vía de uno de los miembros de puente $-\langle \text{alquileno} \rangle \text{SO}_2$, $-\langle \text{arileno} \rangle \text{SO}_2$, $-\langle \text{alquileno} \rangle \text{CO}$, y $-\langle \text{arileno} \rangle \text{CO}$, siendo p uno de los números 0 y 1. Como sustituyentes de halógeno X entran en consideración particularmente cloro y bromo y como sustituyentes alquilo, respectivamente alcoxi, entran en consideración tales con 1 a 3 átomos de carbono, R es preferiblemente un miembro del grupo consistente en hidrógeno y un radical de bajo peso molecular conteniendo 1 a 3 átomos de carbono.

Los grupos reactivos A de la indole caracterizada pueden contener uno o más grupos reactivos o sus-



- tituyentes dissociables que, en la aplicación de los colorantes a materiales de celulosa, en presencia de agentes aceptores de ácidos y eventualmente bajo la acción de la temperatura aplicada, son capaces de reaccionar con los grupos hidroxilo de la celulosa bajo formación de enlaces covalentes. Por consiguiente, las agrupaciones citadas a continuación, representan tan solo una elección de los grupos reactivos A en los nuevos colorantes. Grupos reactivos apropiados son, entre otros, tales que contienen por lo menos un sustituyente reactivo enlazado a un anillo heterocíclico de 5 ó 6 miembros, tales como un anillo de monazina, diazina, triazina, por ejemplo un anillo de piridina, pirimidina, piridazina, pirazina, tiazina, oxazina, o un anillo de triazina asimétrico o simétrico, o bien a un sistema de anillo tal que comprende uno o varios anillos aromático agregados por condensación, tal como un sistema de anillo de quinolina, ftalazina, zinolina, quinazolina, quinoxalina, acridina, fenazina y fenantridina; los anillos heterocíclicos de 5 ó 6 miembros que comprenden por lo menos un sustituyente reactivo, por consiguiente, son preferiblemente tales que contienen uno o varios átomos de nitrógeno y que pueden contener, agregados por condensación, anillos carbocíclicos de 5 o preferiblemente de 6 miembros. Entre los sustituyentes reactivos en el heterociclus, han de mencionarse, a título de ejemplo, halógeno (Cl, Br o F), amonio, tio, tioéster, oxíster, ácido sulfinico y ácido sulfónico. En detalle, tomándose en consideración los posibles miembros de puente al grupo -N(R), pueden ci-
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

5 DIC



- tarse, por ejemplo radicales mono o dialogen-triazinílicos simétricos, por ejemplo los radicales 2,4-diclorotriazinilo-6, 2-amino-4-clorotriazinilo-6, 2-alquilamino-4-clorotriazinilo-6, tales como 2-metilamino-4-clorotriazinilo-6, 2-etilamino o 2-propilamino-4-clorotriazinilo-6, 2- β -oxetilamino-4-clorotriazinilo-6, 2-di- β -oxetilamino-4-clorotriazinilo-6 y los correspondientes semi-ésteres de ácido sulfúrico, 2-di-etilamino-4-clorotriazinilo-6, 2-morfolino o 2-piperidino-4-clorotriazinilo-6, 2-ciclohexilamino-4-clorotriazinilo-6, 2-arilamino y 2-arilamino sust-4-clorotriazinilo-6, tales como 2-fenilamino-4-clorotriazinilo-6, 2-(orto, meta o para-sulfofenil)-amino-4-clorotriazinilo-6, 2-alcoxi-4-clorotriazinilo-6, tales como 2-metoxi o 2-etoxi-4-clorotriazinilo-6, 2-(fenilsulfonilmetoxi)-4-clorotriazinilo-6, 2-ariloxi y 2-ariloxi sust-4-clorotriazinilo-6, tales como 2-fenoxi-4-clorotriazinilo-6, 2-(para-sulfofenil)-oxi-4-clorotriazinilo-6, 2-(orto, meta o para-metil o metoxifenil)-oxi-4-clorotriazinilo-6, 2-alquilmercapto o 2-arilmercapto o 2-(aril sust)-mercapto-4-clorotriazinilo-6, tales como 2-(β -hidroxietil)-mercapto-4-clorotriazinilo-6, 2-fenilmercapto-4-clorotriazinilo-6, 2-(4'-metilfenil)-mercapto-4-clorotriazinilo-6, 2-(2',4'-dinitro)-fenilmercapto-4-clorotriazinilo-6, radicales mono, di o trihalogenopirimidilo, tales como 2,4-dicloropirimidilo-6, 2,4,5-tricloropirimidilo-6, 2,4-dicloro-5-nitro o 5-metil o 5-carboximetil o 5-carboxi o 5-ciano o 5-vinilo o 5-sulfo o 5-mono, di o triclorometil o 5-carboalcoxi-pirimidilo-6, 2,6-dicloropirimidilo-4-carbonilo, 2,4-



- dicloropirimidino-5-carbonilo, 2-cloro-4-metilpirimidino-5-carbonilo, 2-metil-4-cloropirimidino-5-carbonilo, 2-metiltio-4-fluorpirimidino-5-carbonilo, 6-metil-2,4-dicloropirimidino-5-carbonilo, 2,4,6-tricloropirimidino-5-carbonilo, 2,4-dicloropirimidino-5-sulfonilo o 5-carbonilo, 2-cloroquinoxalino-3-carbonilo, 2 o 3-monocloroquinoxalino-6-carbonilo, 2 o 3-monocloroquinoxalino-6-sulfonilo, 2,3-dicloroquinoxalino-6-carbonilo, 2,3-dicloroquinoxalino-6-sulfonilo, 1,4-dicloroftalicino-6-sulfonilo, o 6-carbonilo, 2,4-dicloroquinazolino-7 o 6-sulfonilo o carbonilo, 2 o 3 o 4-(4',5'-dicloropiridazon-6'-il-1')-etil-carbonilo, así como los correspondientes derivados de bromo y de fluor de los restos heterocíclicos cloro-sustituídos arriba mencionados; restos de triazina que contienen grupos sulfonilo, tales como 2,4-bis-(fenilsulfonil)-triazinilo-6, 2-(3'-carboxifenil)-sulfonil-4-clorotriazinilo-6, 2-(3'-sulfofenil)-sulfonil-4-clorotriazinilo-6, 2,4-bis-(3'-carboxifenilsulfonil-1')-triazinilo-6; anillos de pirimidina conteniendo grupos sulfonilo, tales como 2-carbometoxi-metilsulfonil-pirimidilo-4, 2-metilsulfonil-6-metil-pirimidil-4, 2-metilsulfonil-6-etil-pirimidinilo-4, 2-fenilsulfonil-5-cloro-6-metil-pirimidinilo-4, 2,6-bis-metilsulfonil-pirimidinilo-4, 2,6-bis-metilsulfonil-5-cloro-pirimidinilo-4, 2,4-bis-metilsulfonil-pirimidino-5-sulfonilo, 2-metilsulfonil-pirimidinilo-4, 2-fenilsulfonil-pirimidinilo-4, 2-triclorometilsulfonil-6-metil-pirimidinilo-4, 2-metilsulfonil-5-cloro-6-metil-pirimidinilo-4, 2-metilsulfonil-5-bromo-6-metil-pirimidinilo-4, 2-metilsulfonil-5-clo



- ro-6-etil-pirimidinilo-4, 2-metilsulfonil-5-cloro-6-clorometil-pirimidinilo-4, 2-metilsulfonil-4-cloro-6-metilpirimidino-5-sulfonilo, 2-metilsulfonil-5-nitro-6-metil-pirimidinilo-4, 2,5,6-tris-metilsulfonil-pirimidinilo-4,
5. 2-metilsulfonil-5,6-dimetil-pirimidinilo-4, 2-etil-sulfonil-5-cloro-6-metil-pirimidinilo-4, 2-metilsulfonil-6-cloro-pirimidinilo-4, 2,6-bis-metilsulfonil-5-cloro-pirimidinilo-4, 2-metilsulfonil-6-carboxi-pirimidinilo-4, 2-metilsulfonil-5-sulfo-pirimidinilo-4
10. 2-metilsulfonil-6-carbometoxi-pirimidinilo-4, 2-metilsulfonil-5-carboxi-pirimidinilo-4, 2-metilsulfonil-5-ciano-6-metoxi-pirimidinilo-4, 2-metilsulfonil-5-cloro-pirimidinilo-4, 2-sulfoetilsulfonil-6-metil-pirimidino-4, 2-metilsulfonil-5-bromo-pirimidinilo-4,
15. 2-fenilsulfonil-5-cloro-pirimidinilo-4, 2-carboxi-metilsulfonil-5-cloro-6-metil-pirimidinilo-4, 2-metilsulfonil-6-cloropirimidino-4 y 5-carbonilo, 2,6-bis-(metilsulfonil)-pirimidino-4 o 5-carbonilo, 2-etilsulfonil-6-cloropirimidino-5-carbonilo, 2,4-bis-(metilsulfonil)-pirimidino-5-sulfonilo,
20. 2-metilsulfonil-4-cloro-6-metilpirimidino-5-sulfonilo o carbonilo; anillos de triazina conteniendo grupos de amonio, tales como 2-trimetilamonio-4-fenilamino o 4-(orto, meta o para-sulfofenil)-aminotriazinilo-6, 2-(N,N-dimetilhidrazinio)-4-fenilamino o 4-(orto, o para-sulfofenil)-aminotriazinilo-6,
25. 2-(N'-isopropilideno-N,N-dimetil)hidrazinio-4-fenilamino o 4-(orto, meta o para-sulfofenil)-aminotriazinilo-6, 2-N-amino-pirrolidinio o 2-N-aminopiperidinio-4-fenilamino o 4-(orto, meta o para-sulfofenil)-aminotriazinilo-6;
30. además, restos

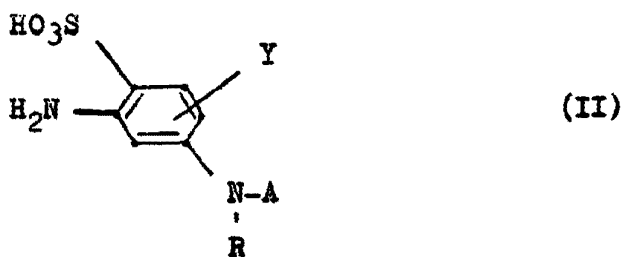


- 4-fenilamino o 4-(sulfofenilamino)-triazinilo-6, que en la posición 2 contienen enlazado por vía de un enlace de nitrógeno el 1,4-bis-aza-biciclo-[2,2,2]-octano o el 1,2-bis-aza-biciclo-[0,3,3]-octano, 2-piridinio-4-fenilamino o 4-(orto, meta o para-sulfofenil)-amino-triacinilo-6, así como los correspondientes restos 2-oniotriazinilo-6 que están sustituidos en la posición 4 por grupos alquilamino, tales como metilamino, etilamino o β -hidroxi-etilamino, o por grupos alcoxi, tales como metoxi o alcoxi, o por grupos aroxi, tales como fenoxi o sulfofenoxi; restos 2-clorobenzotiazol-5 o 6-carbonilo o 5 o 6-sulfonilo, 2-arilsulfonil o alquilsulfonilbenzotiazol-5 o 6-carbonilo o 5 o 6 sulfonilo, tales como 2-metilsulfonil o 2-etilsulfonilbenzotiazol-5 o 6-sulfonilo o carbonilo, 2-fenilsulfonilbenzotiazol-5 o 6-sulfonilo o carbonilo y los correspondientes 2-sulfonilbenzotiazol-5 o 6-carbonílicos o sulfonílicos que contienen grupos sulfónicos en el anillo bencénico agregado por condensación, y restos 2-clorobenzoxazol-5 o 6-carbonilo o sulfonilo, 2-clorobenzimidazol-5 o 6-carbonilo o sulfonilo, 2-cloro-1-metilbenzimidazol-5 o 6-carbonilo o sulfonilo, 2-cloro-4-metiltiazol-(1,3)-5-carbonilo o 4 o 5-sulfonilo, N-óxido del 4-cloro o 4-nitroquinolino-5-carbonilo.
25. Colorantes particularmente preferidos dentro del cuadro de los nuevos colorantes (I) son tales, en los cuales el grupo reactivo A es un anillo de diazina o triazina de 6 miembros, en cuyo anillo un átomo de carbono está enlazado con el grupo N-R y cuyo anillo contiene por lo menos un sustituyente sulfonilo dissociable,



- tal como alquilsulfonilo, aralquilsulfonilo, arilsulfonilo o heterosulfonilo. Entre estos son de un interés bien sobresaliente los anillos de pirimidina que contienen por lo menos un radical alquilsulfonilo o arilsulfonilo de bajo peso molecular que puede estar sustituido ulteriormente, tales como los anillos 2-metilsulfonil-5-cloro-6-metilpirimidin-ilo-4, 2-etilsulfonil-5-cloro-6-metilpirimidin-ilo-4, 2-fenilsulfonil-5-cloro-6-metilpirimidin-ilo-4, y algunos otros anillos de pirimidina ya indicados, que contienen en la posición 2 un sustituyente sulfonilo dissociable y en las posiciones 5 y/o 6 sustituyentes, tales como halógeno, alquilo de bajo peso molecular y similares.

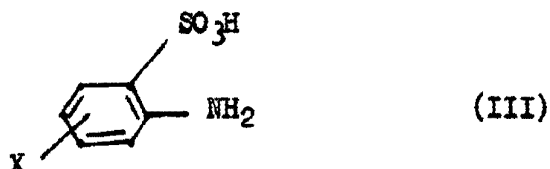
- Los nuevos colorantes se obtienen de tal manera que 1 mol de ácido 1-amino-8-oxinaftalin-3,6-disulfónico se une primeramente por una mitad, en un medio ácido, con aproximadamente 1 mol del compuesto diazótico de una amina de fórmula general



- en la que Y representa un miembro del grupo consistente en hidrógeno y un grupo metilo y R representa un miembro del grupo consistente en hidrógeno y restos alquilo y arilo, mientras que A tiene el significado in-



dicado, y subsiguientemente en un medio alcalino con aproximadamente 1 mol del compuesto diazótico de una amina de fórmula general,



5. en la que X representa un miembro del grupo consistente en hidrógeno, un grupo de ácido sulfónico y los sustituyentes halógeno, nitro, alquilo de bajo peso molecular y alcoxi de bajo peso molecular.

10. La reacción de los componentes de partida para la preparación de los nuevos colorantes, procede en un medio acuoso o acuoso-orgánico.

15. De acuerdo con las indicaciones relacionadas con la clase preferida de los colorantes preparables según la invención, entre los precitados componentes reactivos, han de aplicarse con ventaja especial tales que contienen los anillos de diazina y triazina de seis miembros, cuyos anillos contienen por lo menos un sustituyente sulfonilo reactivo, respectivamente anillos en los cuales en el componente reactivo A queda por lo menos un sustituyente sulfonilo reactivo en su condensación con el colorante que contiene grupos amino. Entre estos componentes reactivos, a su vez, son de interés técnico muy especial tales de la serie de pirimid
- 20.

5 DIC 1937

na con uno o varios sustituyentes sulfonilo reactivos, en virtud de que los colorantes obtenibles con ellos tienen propiedades que desde el punto de vista de su aplicación son extraordinariamente buenas.

5. Los nuevos colorantes son valiosos colorantes reactivos que se prestan excelentemente bien para teñir y estampar materiales que contienen celulosa, particularmente de celulosa nativa y regenerada, siendo aplicados los colorantes en presencia de agentes aceptores de ácidos y eventualmente con la aplicación de una temperatura elevada. Se obtienen teñidos y estampados de excelentes propiedades de resistencia, particularmente de muy buena resistencia a la mojadura y a la luz.
10. Además, los colorantes son apropiados para teñir y estampar materiales que contienen grupos NH, particularmente seda, lana y fibras sintéticas de superpoliamidas. Aquí se tiñe en un baño débilmente ácido y se aumenta el valor pH del baño hacia el final del teñido a por ejemplo pH 6 a 8.
15. Además, los colorantes son apropiados para teñir y estampar materiales que contienen grupos NH, particularmente seda, lana y fibras sintéticas de superpoliamidas. Aquí se tiñe en un baño débilmente ácido y se aumenta el valor pH del baño hacia el final del teñido a por ejemplo pH 6 a 8.
20. Además, los colorantes son apropiados para teñir y estampar materiales que contienen grupos NH, particularmente seda, lana y fibras sintéticas de superpoliamidas. Aquí se tiñe en un baño débilmente ácido y se aumenta el valor pH del baño hacia el final del teñido a por ejemplo pH 6 a 8.

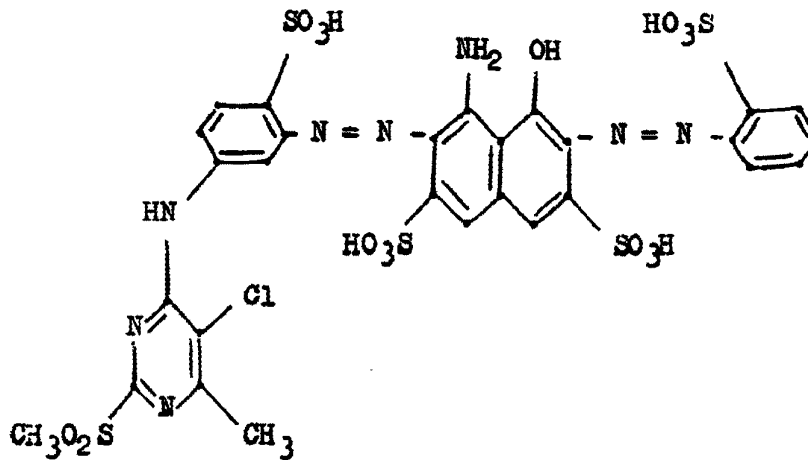
EJEMPLO

- 0,1 moles del producto de condensación obtenido a partir de 19 partes en peso de ácido 1,3-diaminobenzol-4-sulfónico y de 24 partes en peso de 2-metilsulfonil-4,5-dicloro-6-metilpirimidina (obtenida según las indicaciones del Ejemplo 2 de la Patente belga No. 673.572, es disuelto en 700 partes en volumen de agua fría, acidulado con 28 partes en volumen de ácido clorhídrico y sometido a diazotación por adición de 25 partes en volumen de una solución al 30 % de nitrito de
- 25.
- 30.



sodio. La suspensión así obtenida del compuesto de diazonio, es agregada a la suspensión recientemente preparada de 0,1 moles de ácido 1-amino-8-hidroxinaftalino-3,6-disulfónico en 800 partes en volumen de agua y 20 partes en volumen de ácido clorhídrico concentrado. Después de mezclarse bien las suspensiones, dentro de 15 minutos, se agregan 150 partes en volumen de una solución al 20 % de acetato de sodio. Se agita la mezcla de reacción durante aproximadamente 4 horas a un valor pH de 2 a 3.

Una vez terminada la copulación, se mezcla la solución del compuesto monoazóico así obtenido con una suspensión preparada como usualmente del compuesto de diazonio obtenido a partir de 0,1 moles de ácido 1-aminobenzol-2-sulfónico. Entonces se agregan otras 200 partes en volumen de una solución al 20 % de acetato de sodio y se agita la mezcla de reacción durante aproximadamente 12 horas. Una vez terminada la segunda copulación, se precipita el colorante con 500 partes en peso de cloruro de sodio y 350 partes en peso de cloruro de potasio, se lo aísla y se lo seca a 60°C en el vacío. Se obtiene el colorante diazótico de fórmula



El mismo, secado, constituye un polvo oscuro que se disuelve en agua con color gris azulado y tiñe algodón, según las técnicas usuales de la estampación o teñido con colorantes reactivos, en matices grises azulados.

5.

Si en este ejemplo, en lugar del ácido 1-amino-benzol-2-sulfónico, se aplica una cantidad equivalente del ácido 1-aminobenzol-2,5-disulfónico, con un modo operativo análogo, se obtiene el colorante de fórmula





5 DIC. 1937

El mismo, secado, forma un polvo oscuro que se disuelve en agua con color gris azulado y da sobre algodón, en presencia de un agente aceptor de ácidos, estampados y teñidos de color gris azulado.

5. Mezclas de 80 partes en peso de uno de los dos citados colorantes con 20 partes en peso de los colorantes reactivos de color anaranjado, tales como los obtenidos por ejemplo según las indicaciones del Ejemplo 431 de la Patente belga No. 673.572, dan, según las prescripciones para teñir y estampar usuales para colorantes reactivos, matices intensamente negros de excelente resistencia a la mojadura.
- 10.

- Si en el procedimiento de este ejemplo, en lugar de la 2-metilsulfonil-4,5-dicloro-6-metilpirimidina, se aplican en cada caso cantidades equivalentes de los componentes reactivos indicados en la siguiente tabla, también se obtienen colorantes reactivos valiosos que tiñen algodón, según las técnicas conocidas para el teñido con colorantes reactivos, en matices grises azulados de buenas propiedades de resistencia:
- 15.
- 20.

2,4,6-triclorotriazina-1,3,5

2,4-dicloro-6-aminotriazina-1,3,5

2,4-dicloro-6-metilaminotriazina-1,3,5

2,4-dicloro-6-oxietilaminotriazina-1,3,5

2,4-dicloro-fenilaminotriazina-1,3,5

2,4-dicloro-orto o meta o para-sulfofenilaminotriazina-1,3,5

2,4-dicloro-6-N-metil-N-fenilaminotriazina-1,3,5

2,4,5,6-tetracloropirimidina-1,3



2,4,6-tricloropirimidina-1,3
cloruro de ácido 2,4-dicloropirimidinc-5-carboxílico
cloruro de ácido 2-metilsulfonil-4-cloropirimidino-5-carboxílico
cloruro de ácido 2-clorobenzotiazol-5 o 6-carboxílico
cloruro de ácido 2-clorobenzotiazol-5 o 6-sulfónico
cloruro de ácido 2-metilsulfonil o 2-etilsulfonil-benzotiazol-5 o 6-carboxílico o sulfónico
cloruro de ácido 1,4-dicloroftalizino-6-carboxílico
cloruro de ácido 2,3-dicloroquinoxalino-6-carboxílico
cloruro de ácido 3,5-bis-metilsulfonil-isotiazol-4-carboxílico
2,4-bis-metilsulfonilquinazolina
2-metilsulfonil-4-cloroquinazolina
2,4-bis-metilsulfonil-6-cloropirimidina
2-metilsulfonil-4-cloro-5-ciano-6-metoxipirimidina
2-metilsulfonil-4-cloro-6-carbometoxipirimidina
ácido 2-metilsulfonil-4-cloropirimidino-6-carboxílico
2,4,6-trifluorpirimidina
2-metilsulfonil-4,6-dicloropirimidina
2-carboximetilsulfonil-4-cloro-6-metilpirimidina
2-triclorometilsulfonil-4-cloro-6-metilpirimidina.

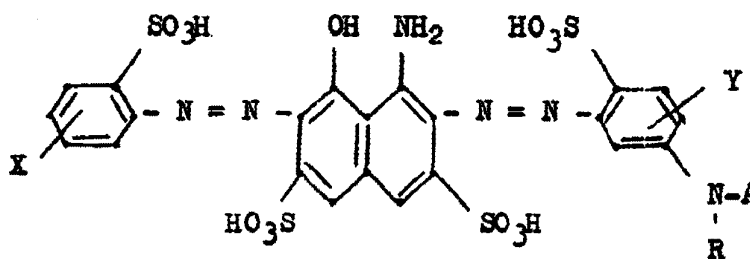
- N O T A -

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 una Solicitud de Patente presentada en Alemania con fe



cha 5 de diciembre de 1966, bajo el número F 50 851 IVc/22a; 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 PREPARACION DE COLORANTES REACTIVOS"; caracterizándose por lo siguiente:

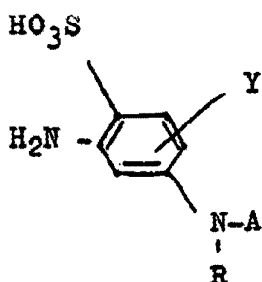
5. 1a.- "Procedimiento para la preparación de colorantes reactivos", de fórmula general,



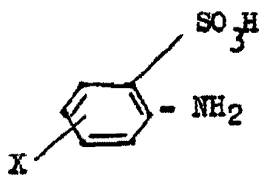
15. en la que X representa un miembro del grupo consistente en hidrógeno, un grupo ácido sulfónico y los sustituyentes halógeno, nitro, alquilo de bajo peso molecular y alcoxi de bajo peso molecular, Y un miembro del grupo consistente en hidrógeno y un grupo metilo, R un miembro del grupo consistente en hidrógeno y restos alquilo y arilo, A un grupo reactivo cíclico enlazado con el grupo -N(R) en forma directa, respectivamente por
20. $-\text{SO}_2$, $-\text{SO}_2$, $-\text{CO}$ y



5. —(arileno)_p CO₂, siendo p uno de los números 0 y 1, caracterizado porque se somete a la copulación 1 mol de ácido 1-amino-8-oxinaftalino-3,6-disulfónico primeramente, por una mitad, en un medio ácido, con aproximadamente 1 mol del compuesto diazótico de una amina de fórmula general,



10. en la que Y, R y A tienen los significados arriba indicados y subsiguientemente en un medio alcalino con aproximadamente 1 mol del compuesto diazótico de una amina de fórmula general,



en la que X tiene el significado arriba indicado.



2a.- " Procedimiento para la preparacion de colorantes reactivos ", tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

Esta memoria consta de 17 hojas escritas a maquina por una sola cara.

5.

Madrid

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

L. GOMEZ ACEBO Y MOSQUEROS
S. de Representación y Comercio S.A.

25 DIC 1931