

376899



Case 1-2991/3091 A

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I.P.C.
CLASE <u>C 09</u>
SUBCLASE <u>B</u>

P A T E N T E  
D E  
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COLORANTES REACTIVOS", a favor de la firma suiza J.R. GEIGY A.G., residente en BASILEA (Suiza)

= . =

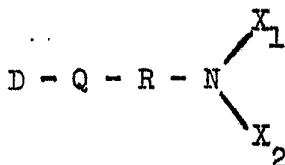
MEMORIA DESCRIPTIVA

5. La presente invención se refiere a nuevos colorantes reactivos, que no contienen grupos acuosolubles, formadores de sal, ácidos, así como al procedimiento para su preparación; los nuevos colorantes reactivos son apropiados para teñir y estampar material orgánico, en especial fibras hidrófobas, sobre todo material fibroso de poliamida sintética.

10. Se ha encontrado, que se obtienen, colorantes reactivos exentos de grupos acuosolubles, formadores de sal, ácidos aplicables entre otros asimismo en disolventes orgánicos, en especial apróticos, de la fórmula I,

POOR  
QUALITY

376899



(I)

en la que

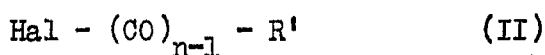
5. D significa el radical de un colorante orgánico,  
 Q significa el miembro de puente  $-NX_3-$ ,  $-O-$ ,  $-S-$   
 o  $-NX_3CO-$ , en donde  $X_3$  representa hidrógeno o un  
 un grupo alquílico inferior,
10. R significa el radical de un heterociclo de nitró-  
 geno, que muestra por lo menos un substituyente  
 desdoblable como anión, que está enlazado en un  
 átomo de nitrógeno terciario vecino del átomo de  
 carbono del anillo,
15.  $X_1$  significa hidrógeno, un grupo alquílico o alcoxial-  
 quílico y
20.  $X_2$  significa un grupo alquílico o un grupo alcoxial-  
 quílico con en total por lo menos 4 átomos de car-  
 bono, en donde  $X_1$  y  $X_2$  pueden mostrar juntos, en  
 caso de que  $X_1$  represente un grupo alquílico o  
 alcoxialquílico, por lo menos 8 átomos de carbo-  
 no, o
25.  $X_1$  significa un radical ciclohexílico eventualmente  
 substituido mediante grupos alquílicos inferiores  
 con de preferencia de 1 a 4 átomos de carbono y
- $X_2$  significa un grupo alquílico eventualmente subs-  
 tituido con a lo sumo 18 átomos de carbono, un  
 grupo alquénílico inferior con de preferencia de  
 1 a 4 átomos de carbono o un radical ciclohexílico

376899



eventualmente substituido mediante grupos alquílicos inferiores con de preferencia de 1 a 4 átomos de carbono.

5. Se obtienen los nuevos colorantes reactivos insolubles en agua, valiosos, de la fórmula I, al hacer reaccionar un compuesto de la fórmula II,



en la que

10.  $\text{R}'$  representa el radical de un heterociclo de nitrógeno, que muestra por lo menos 2 substituyentes desdoblables como anión,

$n$  significa 1 ó 2 y

$\text{Hal}$  significa cloro, bromo o fluor, con un colorante orgánico de la fórmula III,



en la que

$\text{D}$  tiene la significación indicada bajo la fórmula I y

20.  $\text{Q}'$  significa  $-\text{NHX}_3$ ,  $-\text{OH}$  o  $-\text{SH}$ , en donde  $\text{X}_3$  representa hidrógeno o un grupo alquílico inferior, para formar un colorante de la fórmula IV,



en la que

25.  $\text{D}$ ,  $\text{Q}$ ,  $\text{R}'$  tienen la significación indicada bajo la fórmula I o bien II,

y el producto reaccional obtenido se hace reaccionar a con-

376899



continuación con una amina de la fórmula V,



5. en la que

$X_1$  y  $X_2$  tienen la significación indicada bajo la fórmula I,

y para ello los compuestos se eligen de forma que el colorante reactivo obtenido no contenga grupos acuosolubles, formadores de sal, ácidos.

10.

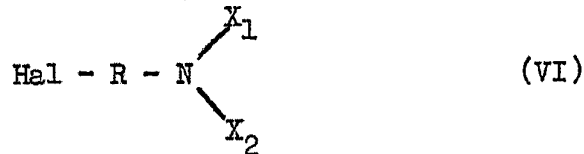
Una variante del procedimiento según la invención para la preparación de los colorantes reactivos de la fórmula I, en la que Q significa el miembro de puente  $-NX_3-$   $-O-$  o  $-S-$ , en donde  $X_3$  representa hidrógeno o un grupo al-

15.

quílico inferior, y para D, R,  $X_1$  y  $X_2$  valen las indicaciones de la fórmula I, consiste en que un compuesto de la fórmula II, en la que  $n$  significa uno y para Hal y R' valen las indicaciones anteriores, se hace reaccionar primero con una amina de la fórmula V y previamente citada para formar

20.

un compuesto de la fórmula VI



en la que

25.

Hal, R,  $X_1$  y  $X_2$  tienen la significación previamente citada,

y a continuación el compuesto de la fórmula VI se hace reaccionar con un colorantes de la fórmula III.

El radical de un colorante orgánico D puede per-

376899



- tenecer a cualquier clase de colorantes. Sin embargo, pueden aquí entrar en consideración en primer lugar los de las clases de colorantes, que son técnicamente fácilmente accesibles. Ocasionalmente, D significa en la fórmula general I, por ejemplo el radical de un colorante nitro, acridónico, metínico, de perinona, de imida de ácido peridincarboxílico, de quinoftalona, naftoquinonimínico, exento de grupos acuosolubles, formadores de sal, ácidos, o el radical de un colorante de ftalocianina exento de metal o conteniendo metal pesado y en especial el radical de un colorante monoazoico o disazoico conteniendo eventualmente metal pesado o de un colorante de antraquinona.
- 5.
- 10.

- Estos radicales de colorantes orgánicos pueden contener en los colorantes, los substituyentes usuales que no disocian aniónicamente, por ejemplo átomos de halógeno, como fluor, cloro o bromo; grupos ciano o nitro, grupos de hidrocarburo, en especial grupos alquílicos inferiores, como metilo, etilo, iso-propilo, tercibutilo, amilo; grupos de alquilo o alquenilo inferiores substituidos, por ejemplo grupos perfluoroalquílicos, como trifluorometilo, además grupos hidroxialquílicos, como hidroxietilo o gamma-hidroxi-propilo; cianoetilo o beta, beta-dicianovinilo; grupos de éter, de preferencia grupos alcoxi inferiores, pero también ariloxi, como metoxi, etoxi, butoxi, fenoxi, metilfenoxi; grupos de éter, por ejemplo grupos alquiltio o feniltio inferiores, como metiltio, etiltio, feniltio; grupos acílicos, como grupos alcanilo, arilo inferiores, grupos alquilsulfonilo o arilsulfonilo inferiores; grupos arilsulfonilo, como grupos fenilsulfonilo; grupos amino prima-
- 15.
- 20.
- 25.

376899



5. rios, secundarios o terciarios; grupos de acilamida, en especial grupos de alcancilamida inferiores, como acetilamida; grupos de alcoxicarbonilamida inferiores, como etoxicarbonilamida, o grupos de aroilamida, como grupos de benzoilamida; grupos de alquilsulfonilamida o arilsulfonilamida inferiores; grupos de amida de ácido carboxílico y de amida de ácido sulfónico mono- o bisustituidos eventualmente en el átomo de nitrógeno, en especial grupos de amida de ácido N-alquilo inferior- o N,N-di-alquilo inferior-sulfónicos.

10. En la fórmula I, Q representa de preferencia el miembro de puente  $-NX_3-$ , en donde  $X_3$  significa hidrógeno, metilo, etilo o propilo.

15. Como radical de un heterociclo de nitrógeno, R significa en especial el radical triazinílico o diazinílico, pero también un radical de quinaxolina, ftalazina, quinazolina y piridazona, que contiene substituyentes desdoblables como anión, por ejemplo grupos alquilsulfonílicos o dinitrofenoxi inferiores, pero sobre todo átomos de halógeno, como cloro, bromo o fluor.

20.  $X_1$  en la significación de un grupo alquílico o alcoxi alquílico muestra en especial de 1 a 18 átomos de carbono; si tanto  $X_1$  como asimismo  $X_2$  significan un grupo alquílico o alcoxi alquílico, éstos muestran de preferencia de 4 a 18, en especial de 8 a 18 átomos de carbono cada uno.

25.  $X_1$  y  $X_2$  en la significación de un radical ciclohexílico substituido eventualmente mediante grupos alquílicos inferiores representan por ejemplo el radical 1- o 4-metilciclohexílico, pero en especial el radical ciclohexílico insubstituido. Si  $X_2$  representa un radical alquílico

376899



- eventualmente substituido o un radical alquénílico, este radical puede ser tanto rectilíneo como también ramificado. Si el radical alquílico  $X_2$  está substituido, pueden entrar en consideración como substituyentes, sobre todo grupos de
5. hidroxilo, alcoxi inferior, alquéniloxi inferior y ciano. Como ejemplos de grupos alquílicos eventualmente substituidos en la significación de  $X_2$  se citan: metilo, etilo, 2-hidroxietilo, isopropilo, butilo secundario, hexilo, octilo, docecilo, tetradecilo, octadecilo, 2-etilhexilo, 2-metoxietilo,
10. 2-etoxietilo, 2,2-dietoxietilo, 2,2-dibutoxietilo, 2-viniloxietilo o 2-cianoetilo. Como ejemplos para  $X_2$  en la significación de un grupo alquénílico se citan el radical vinílico y alílico.

- En los compuestos ventajosos de la fórmula I  $X_2$  representa, en caso de que  $X_1$  signifique hidrógeno, en especial un grupo alquílico con de 8 a 18 átomos de carbono; si  $X_1$  y  $X_2$  representan, cada uno, un grupo alquílico, éstos muestran en conjunto de preferencia de 8 a 36 átomos de carbono. En compuestos especialmente ventajosos,  $X_1$  representa sin embargo el radical ciclohexílico insubstituido y
20.  $X_2$  un radical alquílico insubstituido con 1 a 4 átomos de carbono, en especial el radical metílico o etílico. Estos compuestos ventajosos se caracterizan por una solubilidad desde buena hasta muy buena en disolventes orgánicos.

25. Aquí y a continuación, el término "inferior" en conexión con grupos alquílicos, alcoxi y alcanilo, significa radicales en general con no más de 4 átomos de carbono. Como compuesto de la fórmula II apropiado utilizable en el procedimiento según la invención, se citan:

376899



Las triazinas o diazinas con por lo menos 3 átomos de halógeno móviles, por ejemplo cloruro de triclanógeno, bromuro de triclanógeno, 2,4,6-tricloropirimidina o 2,4,6-trifluoropirimidina, 2,4,6-tribromo- o 2,4-difluor-6-cloropirimidina.

5.

La trihalopirimidina puede llevar eventualmente en posición 5, por ejemplo los substituyentes siguientes: cloro, bromo, ciano, el grupo nitro, grupos de amida de ácido carboxílico o de ácido sulfónico eventualmente substituidos en el átomo de nitrógeno, grupos de éster metílico o de éster etílico de ácido carboxílico; acilo, por ejemplo benzoilo; alquenilo, por ejemplo alilo, clorovinilo, clorometilo o bromometilo. Ejemplos de tales trihalopirimidinas ulteriormente substituidas son: 2,4,5,6-tetracloropirimidina, 5-bromo-, 5-ciano-, 5-nitro-, 5-cloro-metil-2,4,6-tricloro o -trifluoropirimidina, pero sobre todo 5-cloro-2,4,6-trifluoropirimidina.

10.

15.

Además pueden entrar en consideración haluros de ácido dihalopirimidincarboxílico, haluros de ácido 2,3-dihaloquinoxalincarboxílico, haluros de ácido 1,4-dihaloftalazincarboxílico o haluros de ácido 2,4-dihaloquinazolinocarboxílico, como por ejemplo los haluros de ácido carboxílico del ácido 2,4-dibromo-, 2,4-difluor o sobre todo 2,4-dicloro-pirimidin-5- o -6-carboxílico, del ácido 2,4-dicloro-6-clorometilpirimidin-5-carboxílico, del ácido 2,3-difluor- o 2,3-dicloroquinoxalin-6-carboxílico, del ácido 1,4-difluor-, 1,4-dicloro- o 1,4-dibromo-ftalazin-6-carboxílico, del ácido 2,4-dicloro-quinazolin-6- o -7-carboxílico o del ácido 2,4-dicloropirimidil-5-acético.

20.

25.



Como compuestos de la fórmula II se citan: cloruro de ácido tetracloropiridazin-, tricloro-1,2,4-triazin- y 3,6-dicloropiridazin-5-carboxílico.

- Son ventajosos los compuestos de la fórmula II,
5. en la que Hal significa cloro, n significa uno y R' significa un radical triazinílico con 2 átomos de halógeno móviles, en especial cloruro de tricloropiridazina; compuestos de la fórmula II, en la que Hal significa cloro o fluor, n significa uno y R' significa un radical diazinílico con
10. por lo menos 2 átomos de halógeno móviles, en especial 2, 4,5,6-tetracloropirimidina, 5-cloro-2,4,6-trifluoropirimidina, o compuestos de la fórmula II, en la que Hal significa cloro, n significa dos y R' significa un radical diazinílico con por lo menos dos átomos de halógeno móviles,
15. en especial ácido 2,4-dicloro-pirimidin-5- o -6-carboxílico.

- Como ejemplos de las aminas de la fórmula V utilizables en el procedimiento según la invención, se citan:
20. isobutilamina, tercibutilamina, isohexilamina, heptilamina, terciocetilamina, nonilamina, decilamina, undecilamina, tetradecilamina, hexadecilamina, heptadecilamina, octadecilamina y dodecilamina, N-etil-N-octadecilamina, N-metil-N-dodecilamina, dibutilamina, dipentilamina, dibutilamina, dipentilamina, dihexilamina, dioctilamina, didodecilamina,
25. 2-metoxietilamina, 2-etoxietilamina, 3-metoxi-2-metilpropilamina, 3-(2-etilhexoxi)-propilamina-1, 6-metoxihexilamina, 3-metoxibutilamina, N,N-dietoxietilamina, N,N-dibutoxietilamina, N-metil-N-etil-, N-propil-, N-tercibutil-, N-isocamil-, N-hexil-, H-heptil-, N-nonil-, N-dodecil-, N-hexade-

376899



5. cil-, N-octadecil-, N-oleil-, N-(2-etilhexil)-, N-)2-hidroxi-  
xietil)-, N-(3-hidroxiopropil)-, N-(2-metoxietil)-, N-(2-  
etoxietil)-, N-(2-cianoetil)-, N-(2,2-dietoxietil)-, N-(2,2-  
dibutoxietil)-, N-(3,3-dimetoxiopropil)-, N-(2-viniloxietil)-,  
N-vinil- o N-alilciclohexilamina, 1-ciclohexilamino-2-pro-  
panol, dicitclohexilamina, N-1-dimetil-ciclohexilamina, N-iso-  
propil-1-metilciclohexilamina y N-4-dimetilciclohexilamina.

10. En la reacción de un compuesto de la fórmula II  
con un colorante de la fórmula III y del producto reaccio-  
nal formado de la fórmula IV con una amina de la fórmula  
V según el procedimiento de acuerdo con la invención, como  
también en la reacción de un compuesto de la fórmula II,  
en la que n significa uno, con una amina de la fórmula V y  
del compuesto originado de la fórmula VI con un colorante  
15. de la fórmula III según el procedimiento variado de acuer-  
do con la invención se eligen los compuestos, de forma que  
ni a causa del valor de pH elevado del medio reaccional ni  
a causa de la temperatura elevada no se produzca intercambio  
prematureo de substituyentes móviles. Se trabaja según pro-  
20. cedimiento de por sí conocido, por ejemplo en suspensión  
acuosa, sin embargo ventajosamente en un disolvente orgá-  
nico, por ejemplo en un disolvente orgánico indiferente  
frente a los participantes reaccionales, como acetona, dio-  
xano, metiletilcetona, éter monometílico o monoetilico de  
25. etilenglicol, o en una mezcla de un disolvente de tal tipo  
con agua. La reacción se realiza de preferencia a tempera-  
tura inferior, con lo cual la elección de la temperatura  
apropiada en primer lugar depende de la movilidad del subs-  
tituyente desdoblable como anión de las materias de partida

376899



utilizadas. Convenientemente se trabaja a temperaturas entre 0 y 80°C.

5. Para la neutralización del hidrácido libre que se utiliza durante la reacción puede adicionarse a la mezcla reaccional, agentes ligadores de ácido, como carbonato sódico, bicarbonato sódico, fosfato potásico, sales alcalinas de ácidos grasos inferiores, por ejemplo acetato sódico o potásico, acetato amónico o un exceso de la amina de la fórmula V.
10. Si la reacción se realiza en una mezcla de un disolvente orgánico indiferente, se trabaja ventajosamente a un valor de pH entre 5 y 9, en donde el pH durante la reacción se mantiene constante mediante adición de uno de los agentes ligadores de ácido citados.
15. El aislado de los colorantes obtenidos según la invención se efectúa en forma usual, por ejemplo mediante filtración, concentrado del disolvente y filtración, destilación del disolvente y filtración o precipitación del disolvente y filtración.
20. El secado de los colorantes obtenidos según la invención se efectúa convenientemente bajo condiciones claves, es decir a temperatura módicamente elevada y de preferencia en vacío.
25. Los colorantes reactivos preparables según la invención, de la fórmula I, son apropiados para teñir y estampar material orgánico de clases diferentes según un procedimiento de por sí conocido. Como material orgánico puede entrar en consideración en especial fibras hidrófobas, como material fibroso de ésteres lineales, de alto

376899



peso molecular, de ácidos policarboxílicos aromáticos con alcoholes polifuncionales, como fibras de tereftalato de polietilenglicol, fibras de di y tri-celulosa, fibras polivinílicas, pero sobre todo fibras de poliamida sintética.

5. Una ventaja especial de los colorantes reactivos obtenibles según la invención consiste en que son apropiados preferentemente para aplicación en disolventes apróticos solos o en una mezcla de disolventes, que consta de disolventes apróticos y un disolvente orgánico líquido, soluble en agua y que hierve por debajo de 220°C.

10. Con ello se obtiene sobre los materiales fibrosos citados, en especial sobre fibras de poliamida sintética, tinciones homogéneas y de color fuerte, que sin post-tratamiento alcalino son de muy buena solidez, en especial solidez a la humedad, al roce y a la limpieza en seco.

15. Frente a los colorantes reactivos comparables citados, que no muestran en el radical reactivo un grupo alquil- o alcóxialquilamino o un grupo alquilamino de peso molecular inferior o el grupo ciclohexilamino, se caracterizan los colorantes reactivos de la fórmula I obtenibles según la invención por una solubilidad esencialmente mejor en un disolvente aprótico sólo o en una mezcla de disolventes, por ejemplo una mezcla de hidrocarburos halogenados alifáticos inferiores, como tri- o tetracloroetileno ("Percloroetileno"), y un disolvente orgánico líquido, soluble en agua o miscible con agua, que hierve por debajo de 220°C como alcoholes inferiores o N,N-dialquilamidas de ácidos monocarboxílicos inferiores. Con ellos se obtienen tincio-

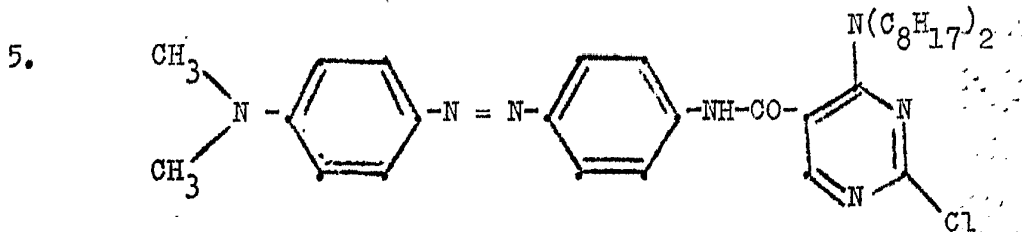
376899



nes de color fuerte y sólidas.

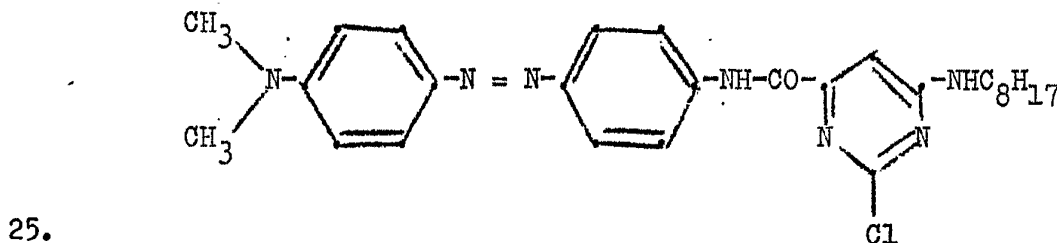
En los ejemplos siguientes, las temperaturas se indican en grados Celsius.

EJEMPLO 1



- 24 gramos de 4-dimetilamino-4'-amino-1,1'-azobenceno se disuelven hasta neutralidad en 750 cc de acetona y 370 cc de agua. La solución se trata a 0-5° con 22 gramos de cloruro del ácido 2,4-dicloropirimidin-5-carboxílico y el valor de pH se mantiene a 6 mediante instilación de solución de carbonato sódico. Tras finalizar la condensación, la mezcla reaccional se calienta a 30-35°, se adiciona 24,1 gramos de dioctilamina y se mantiene el valor de pH a 7-8 mediante instilación subsiguiente de lejía de sosa hasta finalizar la condensación. Mediante adición de agua precipita totalmente el colorante de la fórmula anterior, se filtra y se lava con agua. Tras el secado en vacío está representado por un polvo amarillo.
- 10.
- 15.
- 20.

EJEMPLO 2

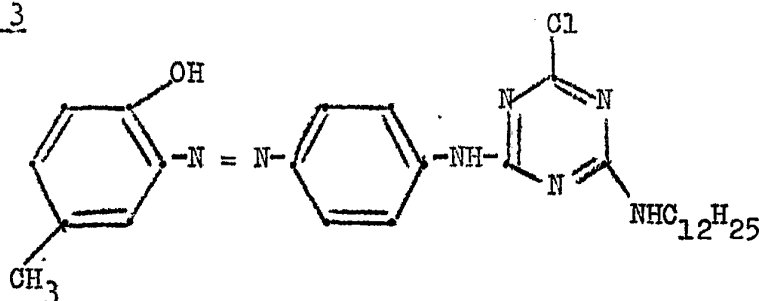


37 6899



- 24 gramos de 4-dimetilamino-4'-1,1'-azobenceno se disuelven en 750 cc de acetona y 370 cc de agua. A esta solución se instila a 0-5° y a un valor de pH de 6-7, 22 gramos de cloruro del ácido 2,4-dicloropirimidin-6-carboxílico en 100 cc de acetona bajo adición simultánea de solución de carbonato sódico para mantener el valor de pH. Tan pronto como finaliza la condensación, se adiciona a 30-35° y a un valor de pH de 7-8, 12,9 gramos de octilamina y se mantiene el valor de pH en la zona indicada mediante instilación subsiguiente de lejía de sosa. Tras finalizar la reacción precipita completamente el colorante de la fórmula anterior mediante adición de agua, después de lo cual se filtra y se lava con agua. Tras el secado en vacío se obtiene un polvo amarillo.

15. EJEMPLO 3



- 22,7 gramos de 2-hidroxi-5-metil-4'-amino-1,1'-azobenceno se disuelven en 750 cc de acetona y 370 cc de agua a un valor de pH de 7. A 30-35° se adiciona luego una solución de 33,3 gramos de 2-dodecilamino-4,6-dicloro-1,3,5-triazina en 300 cc de acetona y se mantiene el valor de pH entre 6 y 7 mediante adición simultánea de solución de carbonato sódico. Tras finalizar la condensación precipita totalmente el colorante de la fórmula anterior median-

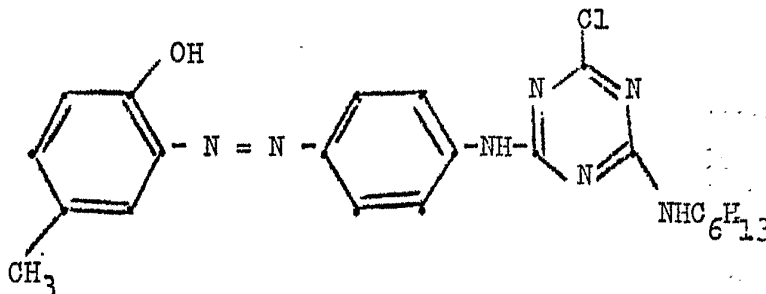
376899



te adición de agua, se filtra y se lava con agua. Tras el secado en vacío se obtiene un polvo amarillo.

EJEMPLO 4.

5.



10.

15.

20.

22,7 gramos de 2-hidroxi-5-metil-4'-amino-1,1'-azobenceno se disuelven en 750 cc de acetona y 370 cc de agua a un valor de pH de 6,5-7. En el término de 30 minutos se adiciona a esta solución a 0-5º; 18,4 gramos de cloruro de triclorógeno disueltos en 100 cc de acetona simultáneamente con una solución de carbonato sódico acuoso, de forma que la reacción permanece neutra. Tras finalizar la condensación se eleva la temperatura a 30º bajo adición simultánea de 20,2 gramos de hexilamina en total a un valor de pH de 7-8. Tras finalizar la reacción precipita totalmente el colorante de la fórmula anterior mediante vertido de la suspensión amarilla sobre agua, después de lo cual se filtra y se lava con agua. Tras el secado en vacío se obtiene un polvo amarillo.

25.

En la Tabla I siguiente se relacionan otros colorantes, que se pueden preparar según el procedimiento arriba descrito. En la última columna de la Tabla se indican los tonos de color de las tinciones obtenidas con los colorantes correspondientes sobre tejido de poliamida-6,6.



Ejemplo Nº	Colorante	Tono de color sobre poliámi da 6,6
5.		amarillo
10.		id.
15.		id.
20.		id.
25.		id.
30.		id.
35.		id,



Ejem plo Nº	Colorante	Tono de color sobre poliamida 6,6
5. 12		amarillo
10. 13		anaranjado
14		rojo
15. 15		rojo azulado
16		amarillo
20. 17		burdeos
25. 18		violeta



Ejemplo N°	Colorante	Tono de color sobre poliámi da 6,6
5. 19		violeta
10. 20		rojo
15. 21		burdeos
22		anaranjado
20. 23		violeta
24		anaranjado amarillento
25. 25		rojo azulado

376899



5.  
10.  
15.  
20.  
25.

Ejemplo Nº	Colorante	Tono de color sobre poliámi da 6,6
26		violata
27		amarillo
28		id.
29		id.
30		rojo
31		id.
32		amarillo rojizo
33		amarillo

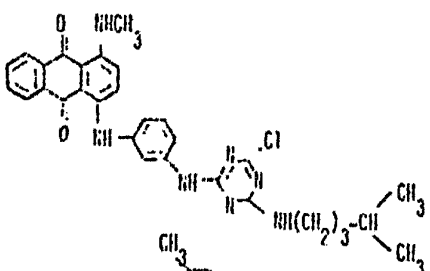
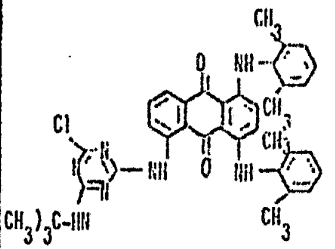
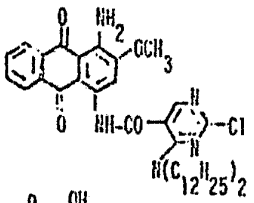
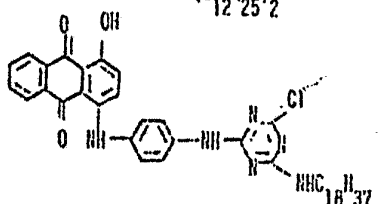
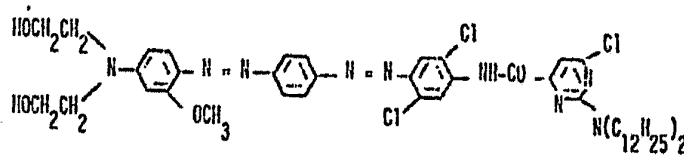
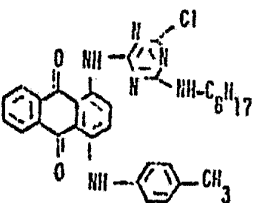


Ejemplo Nº	Colorante	Tono de color sobre poliamida 6,6
5. 34		anaranjado
35		amarillo rojizo
10. 36		id.
15. 37		amarillo
20. 38		amarillo rojizo
39		amarillo
25. 40		rojo
41		violeta



Ejem plo Nº	Colorante	Tono de color sobre poliamí da 6,6
5.		pardo
43		amarillo
10.		amarillo veridoso
15.		id.
46		amarillo
20.		amarillo rojizo
48		violeta rojizo
25.		azul verdoso



Ejemplo Nº	Colorante	Tono de color sobre poliamida 6,6
5.		azul
10.		verde
15.		rojo
20.		violeta
25.		rojo
25.		violeta rojizo



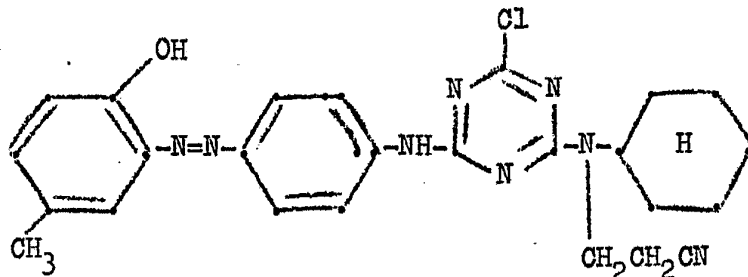
Ejemplo No	Colorante	Tono de color sobre poliamida 6,6
5.		amarillo
10.		anaranjado
58		violeta
15.		id.
20.		amarillo
61		id.
25.		id.

37 6899



EJEMPLO 63

5.



10.

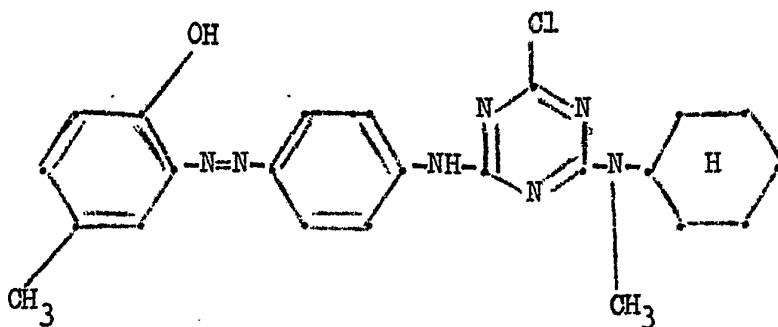
15.

22,7 gramos de 2-hidroxi-5-metil-4'-amino-1,1'-azobenceno se disuelven en 800 cc de acetona y 400 cc de agua y la solución se regula a un valor de pH de 7. En el término de 30 minutos se adiciona a gotas a esta solución a 30-40º, 30 gramos de 2,4-dicloro-6-(N-2-cianoetil-N-ciclohexil amino)-1,3,5-triazina, disueltos en 400 cc de acetona y <sup>el</sup> valor de pH de la mezcla reaccional se mantiene entre 6 y 7 mediante instalación simultánea de solución acuosa de hidróxido sódico 2n. Tras finalizar la condensación precipita el colorante de la fórmula anterior mediante adición de agua, luego se filtra y se lava con agua. Se obtiene tras el secado en vacío un polvo amarillo.

20.

EJEMPLO 64

25.



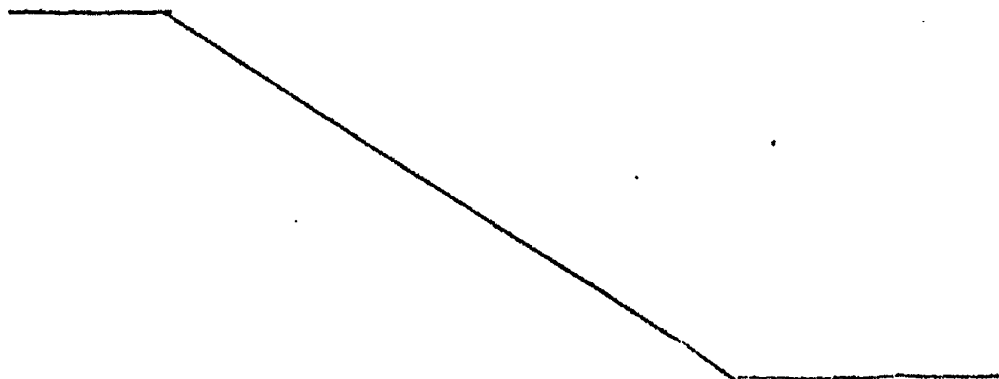
22,7 gramos de 2-hidroxi-5-metil-4'-amino-1,1'-azobenceno se disuelven en 800 cc de acetona y 400 cc de



- agua y la solución se regula a un valor de pH de 6 a 7. A esta solución se destila en el curso de 30 minutos a 0-5°, 18,4 gramos de cloruro de triclorógeno, disueltos en 100 cc de acetona, simultáneamente con una solución acuosa de hidróxido sódico 2n, de forma que el valor de pH de la solución reaccional permanece entre 6 y 7. Tan pronto como no es más perceptible colorante aminoazoico, se trata la mezcla reaccional con 11,3 gramos de N-metilciclohexilamina, la temperatura se eleva a 30-40° y se mantiene el valor de pH de la solución entre 6,5 y 7,5 mediante adición eventual de solución de hidróxido sódico 1n. Tras finalizar la reacción, el colorante de la fórmula anterior precipita mediante vertido de la suspensión sobre agua, luego se filtra y se lava el género del nucho con agua. Tras el secado se vacía, el colorante está representado por un polvo amarillo.
- 5.
- 10.
- 15.

En la siguiente tabla II se relacionan otros colorantes, que se pueden preparar según el procedimiento arriba descrito. En la última columna de la Tabla se indican los tonos de color de las tinciones obtenidas con los colorantes correspondientes sobre tejido de poliamida-6,6.

20.



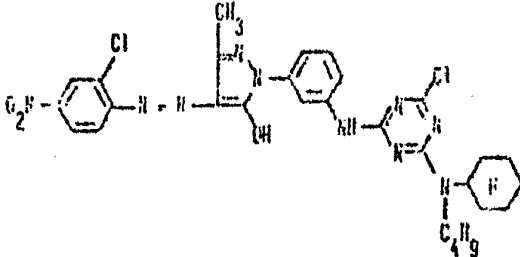
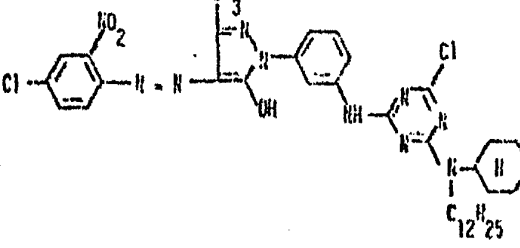
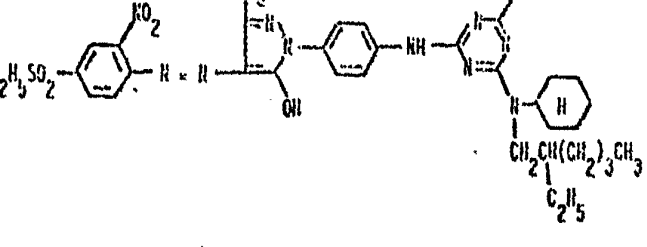
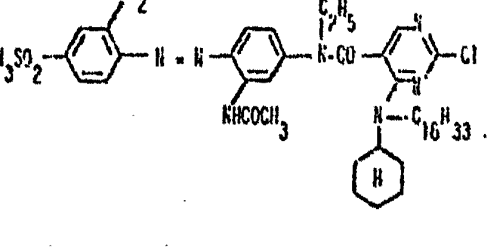
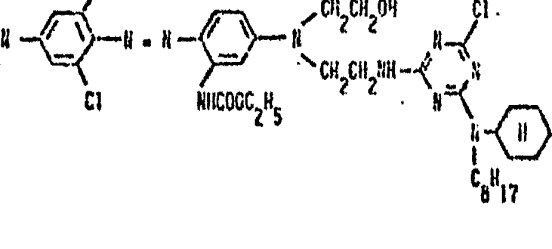
37 6899



Tabla II

Ejemplo Nº	Colorante	Tono de color sobre poliamida- 6,6
5.		amarillo
10.		id.
15.		id.
20.		id.
25.		id.



Ejem plo Nº	Colorante	Tono de color sobre poliamí da 6,6'
5.  70		amarillo
10.  71		id.
15.  72		anaranjado
20.  73		rojo
25.  74		rojo azulado

376899



Ejemplo N°	Colorante	Tono de color sobre poliámi da 6,6
5. 75		amarillo
10. 76		burdeos
15. 77		violeta
20. 78		violeta
25. 79		rojo
60		burdeos

376899



5.

10.

15.

20.

25.

Ejemplo No.	Colorante	Tono de color sobre poliamida 6,6
81		anaranjado
82		violeta
83		anaranjado amarillento
84		rojo azulado
85		violeta
86		amarillo

37 68 99



Ejem plo Nr	Colorante	Tono de color sobre poliamida 6,6
5.  87		amarillo
10.  88		id.
15.  89		rojo
20.  90		id.
25.  91		amarillo rojizo
92		amarillo

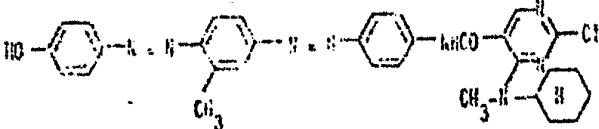
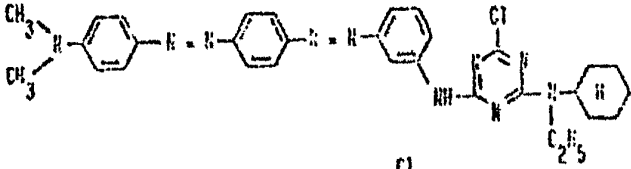
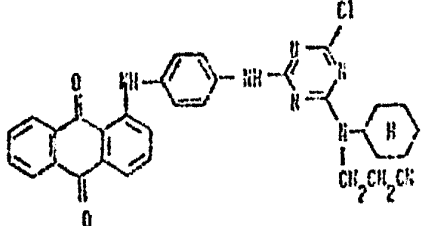
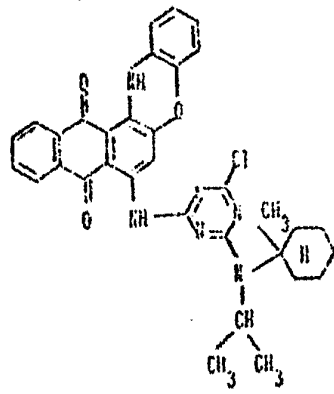
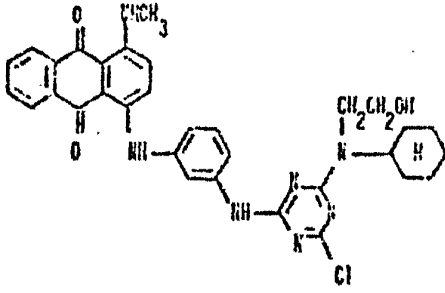


Ejem plo Nº	Colorante	Tono de color sobre poliamí da 6,6
5.  93		anaranjado
10.  94		amarillo rojizo
15.  95		id.
20.  96		amarillo
25.  97		amarillo rojizo
98		amarillo



Ejemplo Nº	Colorante	Tono de color sobre poliamida 6,6
5.  99		rojo
10.  100		violeta
15.  101		pardo
20.  102		amarillo
25.  103		amarillo verdoso
104		id.



Ejem plo Nr	Colorante	Tono de color sobre poliamida 6,6
5. 107		..... amarillo
10. 107		amarillo rojizo
15. 107		violeta rojizo
20. 108		azul verdoso
25. 107		azul

37 6899



Ejempl plo Nr	Colorante	Tono de color sobre poliani da 6,6
5.  110		verde
10.  111		rojo
15.  20.		violeta
25.  113		violeta rojizo



37 6899



EJEMPLO 120

5. 8 gramos del colorante preparado según el Ejemplo 60, se disuelven en 1.000 gramos de tricloroetileno. Con esta solución se impregna un tejido de poliamida-6,6 a temperatura ambiente, se exprime el tejido impregnado de una fijación de baño de aproximadamente el 75%, calculada sobre el peso seco del género, y se seca luego el material impregnado a 80° en corriente de aire. Seguidamente, el colorante se termofija a 170° durante 5 minutos.

10. Se obtiene sin tratamiento posterior, una tinción amarilla bien revelada y homogénea con buena solidez a la humedad y al roce.

15. Si se utiliza en lugar de 1000 gramos de tricloroetileno, la misma dosis de clorobenceno, se obtiene asimismo una tinción amarilla sólida, bien revelada, de color intenso,

EJEMPLO 121

20. 8 gramos del colorante preparado según el Ejemplo 64 se disuelven en 1.000 gramos de tricloroetileno. Con esta solución se impregna a temperatura ambiente un tejido de poliamida-6,6, el tejido se exprime de una absorción de baño de aproximadamente el 75%, calculada sobre el peso seco del género y luego se seca el material impregnado a 80° en corriente de aire. Seguidamente el colorante se termofija a 170° durante 3 minutos.

25. Se obtiene sin tratamiento posterior una tinción amarilla bien revelada y homogénea con solidez a la humedad y al roce.

Si se utiliza en lugar de 1000 gramos de tricloroetileno, la misma dosis de clorobenceno, se obtiene asi-

37 6899



mo una tinción amarilla sólida, bien revelada, de color intenso.

= .. =

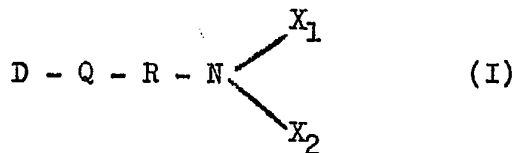
N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patentes suizas núms. 2862/69 del 26.2.69 y 10.311/69 del 7.7.69.

5.

1. Procedimiento para la preparación de colorantes reactivos, exentos de grupos ácidos, acuosolubles y formadores de sal, de la fórmula I

10.



en la que

15.

D significa el radical de un colorante orgánico,  
Q significa el miembro de puente  $-NX_3-$ ,  $-O-$  o  $-S-$  en donde  $X_3$  representa hidrógeno o un grupo alquílico inferior,

20.

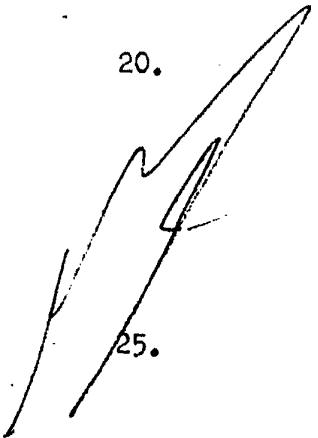
R significa el radical de un heterociclo de nitrógeno, que muestra por lo menos un substituyente desdoblable como anión, que está enlazado en un átomo de carbono del anillo vecino a un átomo de nitrógeno terciario,

$X_1$  significa hidrógeno o un grupo alquílico y

$X_2$  significa un grupo alquílico con por lo menos 4

25.

átomos de carbono, en donde  $X_1$  y  $X_2$  deben mostrar

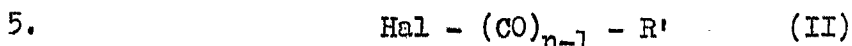


37 6899



en conjunto, en caso de que  $X_1$  represente un grupo alquílico, por lo menos 8 átomos de carbono,

caracterizado porque un compuesto de la fórmula II,



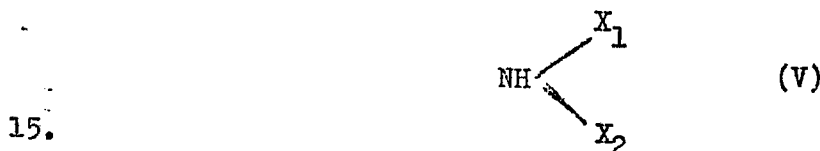
en la que

$\text{R}'$  representa el radical de un heterociclo de nitrógeno que muestra por lo menos dos sustituyentes desdoblables como anión,

10.  $n$  significa 1 y

$\text{Hal}$  significa cloro, bromo ó fluor,

se hace reaccionar con una amina de la fórmula V,



en la que

$\text{X}_1$  y  $\text{X}_2$  tienen la significación indicada bajo la fórmula I,

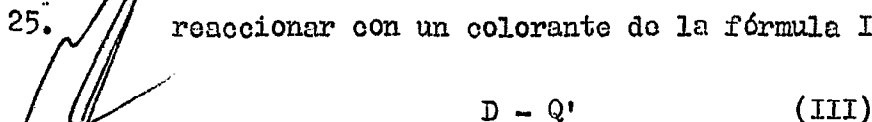
para formar un compuesto de la fórmula VI,



en la que

$\text{Hal}$ ,  $\text{R}$ ,  $\text{X}_1$  y  $\text{X}_2$  tienen la significación indicada bajo la fórmula I o bien II,

y a continuación el compuesto de la fórmula VI se hace reaccionar con un colorante de la fórmula III,





en la que

D tiene la significación indicada bajo la fórmula I,  
y

5. Q' significa  $-NHX_3$ ,  $-OH$  o  $-SH$ , en donde  $X_3$  representa hidrógeno o un grupo alquílico inferior.

2. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado por la utilización de un colorante de la fórmula III, en la que D tiene la significación indicada bajo la fórmula I y Q' representa el grupo  $-NHX_3$ .

10. 3. Procedimiento, según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por la utilización de un compuesto de la fórmula II, en la que Hal significa cloro,  $n$  significa uno y R' significa un radical triazinílico con dos átomos de halógeno móviles, o un compuesto de la fórmula II,  
15. en la que Hal significa cloro o fluor,  $n$  significa uno y R' significa un radical diazinílico con por lo menos dos átomos de halógeno móviles.

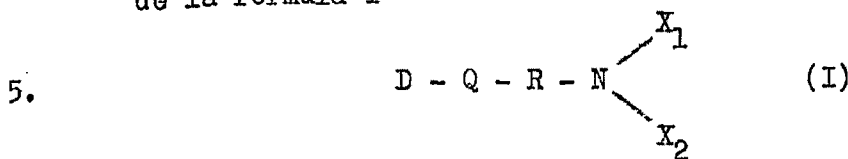
20. 4. Procedimiento, según la reivindicación 3, caracterizado por la utilización de cloruro de triclorógeno o 5-cloro-2,4,6-trifluor-pirimidina en calidad de compuesto de la fórmula II.

25. 5. Procedimiento, según las reivindicaciones 1-4, caracterizado por la utilización de una amina de la fórmula V, en la que  $X_1$  significa hidrógeno y  $X_2$  significa un grupo alquílico con 8 a 18 átomos de carbono, o en la que  $X_1$  y  $X_2$  representan cada una un grupo alquílico, que muestran en conjunto de 8 a 36 átomos de carbono.



37 6899

6. Procedimiento según las reivindicaciones precedentes para la preparación de colorantes reactivos exentos de grupos ácidos, acuosolubles y formadores de sal, de la fórmula I

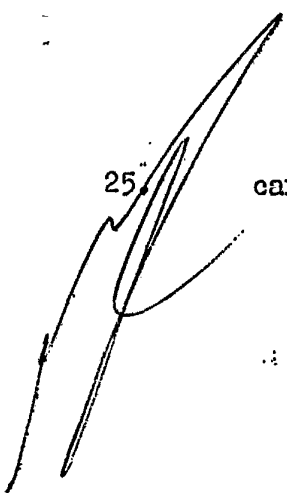
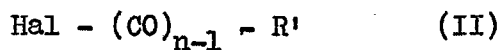


en la que

10. D significa el radical de un colorante orgánico,  
 Q significa el miembro de puente  $-NX_3-$ ,  $-O-$  o  $-S-$  en donde  $X_3$  representa hidrógeno o un grupo alquílico inferior,  
 R significa el radical de un heterociclo de nitrógeno, que muestra por lo menos un substituyente desdoblable como anión, que está enlazado a un átomo de carbono del anillo vecino a un átomo de nitrógeno terciario,
- 15.
20.  $X_1$  significa un radical ciclohexílico eventualmente substituido mediante grupos alquílicos inferiores, y  
 $X_2$  significa un grupo alquílico eventualmente substituido con a lo sumo 18 átomos de carbono, un grupo alquénico inferior o un radical ciclohexílico eventualmente substituido mediante grupos alquílicos inferiores,

25.

caracterizado porque un compuesto de la fórmula II



= 41 =

37 6899



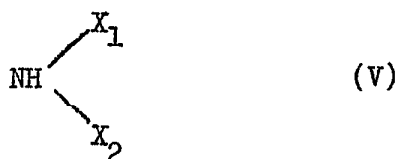
R' representa el radical de un heterociclo de nitrógeno, que muestra por lo menos dos sustituyentes desdoblables como anión,

$\underline{n}$  significa 1 y

5.

Hal significa cloro, bromo o fluor,

se hace reaccionar con una amina de la fórmula V,



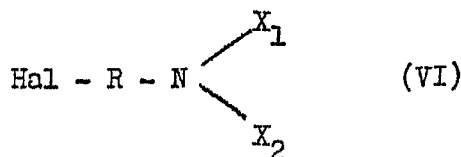
10.

en la que

$\text{X}_1$  y  $\text{X}_2$  tienen la significación indicada bajo fórmula I,

para formar un compuesto de la fórmula VI,

15.



en la que

Hal, R,  $\text{X}_1$  y  $\text{X}_2$  tienen la significación indicada bajo la fórmula I o bien II,

20.

y a continuación el compuesto de la fórmula VI se hace reaccionar con un colorante de la fórmula III,



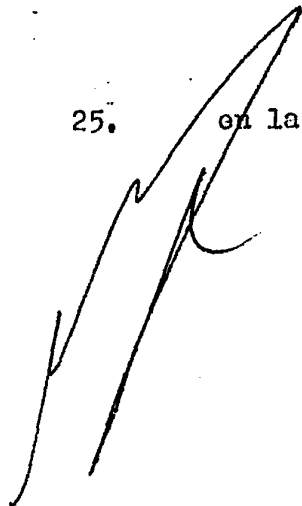
25.

en la que

D tiene la significación indicada bajo la fórmula I,

y

Q significa  $-\text{NHX}_3$ ,  $-\text{OH}$  o  $-\text{SH}$ , en donde  $\text{X}_3$  representa hidrógeno o un grupo alquílico inferior,





y para ello se eligen los componentes de forma que el colorante reactivo obtenido no contenga grupos ácidos, acuosolubles y formadores de sal.

5. 7. Procedimiento, según la reivindicación 6, caracterizado por la utilización de un colorante de la fórmula III, en la que Q' representa el grupo  $-NHX_3$ .

10. 8. Procedimiento, según las reivindicaciones 6 y 7, caracterizado por la utilización de un compuesto de la fórmula II, en la que Hal significa cloro,  $n$  significa 1 y R' significa un radical triazínico con 2 átomos de halógeno móviles, o un compuesto de la fórmula II, en la que Hal significa cloro o fluor,  $n$  significa 1 y R' significa un radical diazínico con por lo menos dos átomos de halógeno móviles.

15. 9. Procedimiento, según la reivindicación 8, caracterizado por la utilización de cloruro de tricianógeno, 2,4,5,6-tetracloro- o 5-cloro-2,4,6-trifluor-pirimidina en calidad del compuesto de la fórmula II.

20. 10. Procedimiento, según las reivindicaciones 6 a 9, caracterizado por la utilización de una amina de la fórmula V, en la que  $X_1$  significa el radical ciclohexílico insustituido y  $X_2$  significa un radical alquílico insustituido con 1 a 4 átomos de carbono, en especial el radical metílico o etílico.

25. 11. Procedimiento para la preparación de colorantes reactivos.

= 43 =

37 6899



Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 43 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 25 de Febrero de 1970

JAIME ISERN

p. a.

p. p.

~~\_\_\_\_\_~~  
Firmado: JOSE F. NIETO