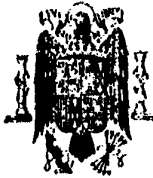


MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

3
COPIA

PATENTE DE INVENCION

(19) ES	(11) NUMERO 449505	(10) A1
(21)	(22) FECHA DE PRESENTACION 7 JUL. 1976	

(30) PRIORIDADES: (31) NUMERO 27852/75	(32) FECHA 2 de julio de 1.975	(33) PAIS INGLATERRA
---	--	--------------------------------

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL C09B/006P	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
--------------------------	--	--

(64) TITULO DE LA INVENCION

PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COLORANTES QUE CONTIENEN UN GRUPO DIHALOGENO-5-CIANOPIRIMIDINILO.

(71) SOLICITANTE (S)

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Imperial Chemical House, Millbank, Londres, S.W.1., Inglaterra

(72) INVENTOR (ES)

HERBERT FRANCIS ANDREW

(73) TITULAR (ES)

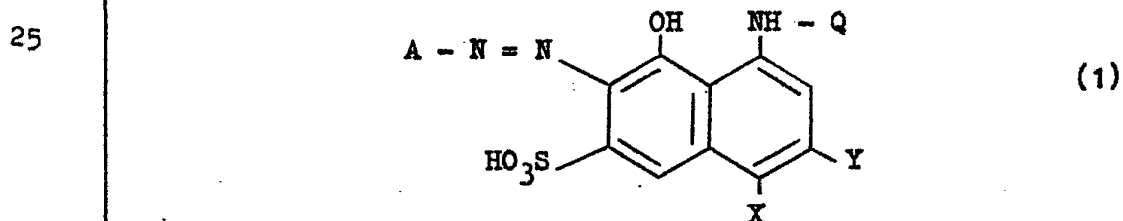
(74) REPRESENTANTE

GOMEZ-ACEBO

Esta invención se relaciona con un procedimiento para preparar nuevos colorantes reactivos, en especial para preparar colorantes reactivos que contienen un grupo dihalógeno-5-cianopirimidinilo, útiles para teñir fibras de celulosa.

5 Es sabido que los colorantes que contienen varios grupos halógenopirimidinilo, pueden aplicarse a fibras textiles que contienen átomos de hidrógeno activos, especialmente fibras de celulosa en combinación con un agente aceptor de ácido, con lo cual forman un enlace químico covalente con la fibra, lo que se traduce en una fijación convenientemente estable del colorante sobre la fibra. Ciertos colorantes de pirimidinilo de este tipo se describen ampliamente en la patente británica No. 917.780. Sin embargo, se ha encontrado, particularmente entre las tonalidades rojas, que los colorantes de pirimidinilo, tales como los descritos particularmente en la patente británica No. 917.780, tienen varias desventajas, por ejemplo son indebidamente sensibles a la concentración de electrolito en el licor de teñido y por otra parte resulta difícil obtener a partir de los mismos tonalidades profundas. Se ha encontrado ahora que una clase especial de colorantes de pirimidinilo tienen propiedades deseables y están libres de los defectos anteriores.

De acuerdo con esta invención, se proporcionan colorantes de fórmula:



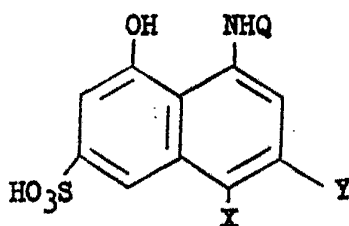
30 en la que A es un grupo 1,5-disulfo-, 1,6-disulfo- ó 1,5,7-tri-

sulfo-naf-2-ilo, uno de los grupos X e Y es SO₃H y el otro es H y Q es un grupo dihalógeno-5-cianopirimidinilo en donde el halógeno es Cl, Br ó F.

5 El grupo Q es un radical pirimidinilo que tiene un grupo ciano en la posición 5 y los átomos de halógeno antes especificados sobre dos cualquiera de los tres restantes átomos de carbono del anillo pirimidina. Los átomos de halógeno pueden ser Cl, Br ó F. Los dos átomos de halógeno presentes en el anillo pirimidina pueden ser iguales o diferentes, pero normalmente se prefiere que sean iguales y en especial ambos Cl.

10 Los colorantes de fórmula (1) en donde Y es SO₃H son una clase preferida y otra clase preferida son los colorantes en donde A es 1,5-disulfonaf-2-ilo. Una clase particularmente preferida de colorantes, son aquellos que combinan las opciones preferidas para Y y A.

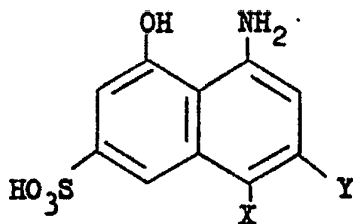
15 Según la presente invención, se proporciona un procedimiento para preparar los colorantes de fórmula (1), que comprende hacer reaccionar un compuesto de fórmula:



(2)

25 con el compuesto de diazonio de una amina A-NH₂, en donde A, X, Y y Q se definen como anteriormente.

Los compuestos de fórmula (2) útiles en el proceso anterior, pueden obtenerse convenientemente por reacción de ácidos 1-amino-8-hidroxinaftalenodisulfónicos de fórmula:



(3)

5

con una trihalógeno-5-cianopirimidina, en donde X, Y y halógeno se definen como anteriormente. La reacción puede efectuarse convenientemente por adición de una solución de la trihalógeno-5-cianopirimidina en un líquido orgánico miscible con agua, tal como acetona o dioxano, a una solución o suspensión del ácido 1-amino-8-hidroxinaftalendisulfónico en agua conteniendo opcio-
10 nalmente un disolvente miscible con agua, tal como acetona o dioxano, mientras se agita la mezcla a una temperatura de 10 a 100°C, con preferencia de 30 a 80°C y a un pH de 1-4.

15

El compuesto de diazonio de la amina A-NH₂ se puede preparar por cualquier método convencional, tal como por reacción de la amina de fórmula A-NH₂ con nitrito sódico en una solución ácida acuosa, a 0-5°C.

20

El procedimiento de la presente invención puede realizarse bajo cualquiera de las condiciones convenientemente empleadas para la copulación en la posición adyacente al OH en naftoles, por ejemplo mezclando una solución de sal de diazonio a 0-5°C con una solución acuosa del compuesto de fórmula (2) a 0-25°C, en presencia de materiales alcalinos, por ejemplo hidró-
25 xido sódico o acetato sódico, y opcionalmente en presencia de un compuesto de superficie activa y/o disolventes orgánicos.

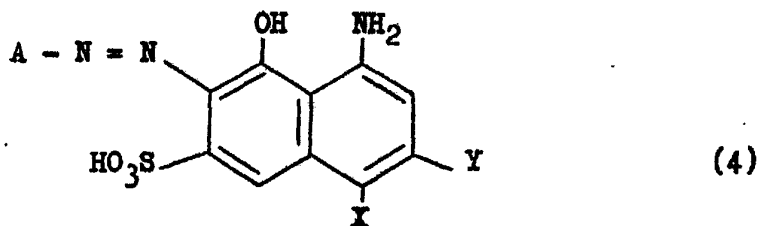
30

El producto del procedimiento puede aislarse y purificarse por medios convencionales, tales como secado por aspersión o precipitación, filtración y lavado con agua. Los productos pueden aislarse convenientemente como sales, por ejemplo, de

sodio.

Según la presente invención se proporciona otro procedimiento para preparar los colorantes de fórmula (1), que comprende reaccionar un compuesto azo de fórmula:

5



10

con una trihalógeno-5-cianopirimidina, en donde A, X, Y y halógeno, se definen como anteriormente.

15

Este otro procedimiento puede efectuarse bajo condiciones generalmente similares a las dadas anteriormente para la reacción de ácidos 1-amino-8-hidroxi-naftalenodisulfónicos de fórmula (3) con trihalógeno-5-cianopirimidinas, excepto que el pH de la mezcla de reacción se mantiene en 4-8, preferiblemente 6-7 durante la reacción por la adición de un agente aceptor de ácido, tal como carbonato o bicarbonato sódico.

20

El compuesto azo de fórmula (4) util en el procedimiento alternativo de esta invención, se puede obtener por:

25

(a) acetilación de un ácido 1-amino-8-hidroxi-naftalenodisulfónico de fórmula (3) e hidrólisis suave para producir el correspondiente ácido 1-acetilamino-8-hidroxi-naftalenodisulfónico.

30

(b) copulación del producto de (a) con el compuesto de diazonio de la amina ANH_2 usando condiciones, por ejemplo, similares a las descritas anteriormente para la copulación en la posición adyacente al OH en naftoles.

(c) hidrólisis del producto de (b), por ejemplo con

una solución diluida de hidróxido sódico a 80°C.

Los ácidos 1-amino-8-hidroxi-naftalenodisulfónicos de fórmula (3), que pueden ser usados como intermediarios, o para proporcionarlos, en los procesos anteriores, son H-ácido y K-ácido.

Las aminas ANH₂ que pueden ser usadas como intermediarios, o para proporcionarlos, en los procesos anteriores, son:

- 1,5-disulfo-2-naftilamina,
- 1,6-disulfo-2-naftilamina, y
- 1,5,7-trisulfo-2-naftilamina.

Como ejemplos de trihalógeno-5-cianopirimidinas que pueden ser usadas como intermediarios, o para proporcionarlos, en los procesos anteriores, se mencionan:

- 2,4,6-tricloro-5-cianopirimidina,
- 2,4,6-tribromo-5-cianopirimidina, y
- 2,4,6-trifluor-5-cianopirimidina.

Normalmente se ha encontrado mas conveniente en la práctica, usar el proceso mencionado en primer lugar en esta invención en lugar del segundo.

Los colorantes de dihalógeno-5-cianopirimidinilo de la presente invención pueden usarse para teñir una amplia gama de materiales textiles que contienen grupos hidroxilo o amino, por ejemplo lana, seda, poliamidas sintéticas y celulosa natural o regenerada, por ejemplo materiales de algodón y de rayón de viscosa, por los métodos convencionales usados para teñir tales materiales con colorantes reactivos solubles en agua, por ejemplo en el caso de celulosa, los colorantes se aplican preferiblemente en combinación con un tratamiento con un agente aceptor de ácido, por ejemplo sosa cáustica, carbonato, fosfato, silicato o bicarbonato de sodio, que puede aplicarse a los mate

5 riales textiles de celulosa antes, durante o después de la aplicación del colorante. El método, técnica y condiciones usadas para la aplicación del colorante al material textil, se elegirán de acuerdo con varios factores, por ejemplo la naturaleza de la fibra o fibras presentes y la forma física del material textil, por ejemplo, los métodos variarán en función de si la fibra está suelta o hilada a hilos, los cuales a su vez pueden estar en madejas o enrollados en bobinas o convertidos en telas o vestimenta por tejedura de punto o tejedura. Se puede usar cualquiera de los métodos usuales de teñido o estampación para aplicar el colorante al material textil y también se pueden aplicar simultanea o secuencialmente otros colorantes y/o pigmentos con los colorantes de la presente invención usando aquellas combinaciones que vienen dictadas por las propiedades de los colorantes y/o pigmentos. Tales teñidos mezclados son particularmente valiosos si el textil, que contiene grupos OH o NH₂, se mezcla con otras fibras textiles libres de tales grupos, por ejemplo poliésteres. El teñido puede efectuarse de forma discontinua usando, por ejemplo, técnicas de agotamiento en un dispositivo de tina, tina con aspadera, hilera, paleta o jigger de teñir, en particular para madejas, géneros o vestimenta tejidos o de punto; o se puede aplicar mediante una técnica de teñido de "paquete" a fibras enrolladas en coronas o sobre conos, bobinas o plegadores de urdimbre, especialmente cuando estos soportes están perforados, o a fibras sueltas incluidas en recipientes permeables tales como cestos, pudiéndose emplear presión y/o vacío para facilitar la penetración y circulación a través de los paquetes. Alternativamente, pueden usarse métodos de teñido continuos o semicontinuos, tales como aquellos que emplean técnicas de impregnación, por ejemplo impregnando mangles, con lo

5

10

15

20

25

30

5 cual el material textil se impregna con licor de teñido y se pa
sa entonces a través de rodillos para controlar la cantidad de
licor retenido, seguido por uno o mas post-tratamientos, por
ejemplo secado, desarrollo en jigger o tina con aspadera, coc-
10 ción, tratamiento con vapor de agua, reimpregnación en otras
soluciones, tales como agentes aceptores de ácido como antes se
ha mencionado, almacenamiento en estado húmedo a temperatura am-
biente o mas elevada, paso sobre rodillos calientes o paso a
través de métodos de lavado discontinuos o continuos. Estos
15 post-tratamientos pueden incorporar también etapas de acabado
en las cuales, por ejemplo, pueden incorporarse agentes antieg-
táticos o antiarrugas. Los textiles en forma laminar pueden te-
ñirse también por métodos de estampación de textiles, tales co-
mo estampación con rodillos gravados o en relieve o a través
de estarcidos o por técnicas de transferencia, tal como estam-
pación por transferencia en húmedo. Detalles de estos y otros
20 métodos de estampación adecuados se describen en "The Princi-
ples and Practise of Textile Printing" por E. Knecht, J.B. Pot-
tergill y G. Hurst 4ª Edición 1952 publicado por Griffin ó en
"An Introduction to Textile Printing" por W. Clarke 4ª Edición
1974 publicado por Newnes Butterworth.

25 Los colorantes de esta invención muestran muchas ca-
racterísticas deseables. Tienen elevados niveles de fijación
sobre materiales textiles de celulosa y los materiales textiles
teñidos resultantes tienen buena resistencia a los tratamientos
en húmedo, tales como lavado y blanqueado; tienen también buena
solidez a la luz. En particular, los colorantes de esta inven-
ción muestran un elevado nivel de reactividad hacia fibras de
celulosa y a este respecto son similares a los colorantes que
30 contienen grupos dihalógeno triazínilo, pero en comparación con

estos últimos colorantes muestran una notable ventaja ya que las fibras de celulosa teñidas con ellos tienen una resistencia mucho mayor a la pérdida de color cuando se someten a tratamientos acídicos.

5 En comparación con otros colorantes de dihalogenopirimidinilo anteriormente conocidos, en especial aquellos de tonalidades rojas similares, por ejemplo el colorante descrito en el ejemplo 38 de la patente británica No. 917.780, los colorantes de esta invención muestran al menos dos ventajas. En primer lugar su rendimiento de teñido en celulosa responde de una forma mas uniformemente progresiva a las variaciones de naturaleza y concentración del electrolito en el licor de teñido. Esto significa que incluso un teñido reproducible es mas facilmente obtenido sin ser indebidamente susceptible a la variación inevitable de concentración de electrolito encontrada en las operaciones comerciales a gran escala. Igualmente, esta respuesta uniformemente progresiva a la concentración de electrolito, significa que los colorantes de esta invención pueden mezclarse con otros colorantes reactivos que tienen aproximadamente la misma respuesta y las fibras teñidas con tales mezclas tendrán la misma tonalidad intermedia independientemente de la composición del baño de teñido a partir del cual se aplican o del grado en el cual los colorantes han sido previamente agotados del baño de teñido.

10

15

20

25 En segundo lugar, con los colorantes de dihalogenopirimidinilo rojos previamente conocidos, por ejemplo el del ejemplo 38 de la patente británica No. 917.780, no ha sido posible producir fuertes tonalidades sobre fibras de celulosa, incluso aunque se efectuaran intentos para aplicar elevadas concentraciones de colorante. Los colorantes de esta invención teñirán

30

la celulosa en tonalidades rojas profundas cuando se aplican en una concentración adecuadamente elevada.

La invención se ilustra por los siguientes ejemplos, en los cuales todas las partes son en peso.

5 EJEMPLO 1

A una solución de 9,2 partes de la sal disódica de ácido 1-amino-8-naftol-3,6-disulfónico en 150 partes de agua, a pH 4, se añade una solución de 5,5 partes de 5-ciano-2,4,6-tricloropirimidina disuelta en 30 partes de acetona y 10 partes de dioxano y la mezcla se agita a 40°C durante 2 horas tras lo cual termina la condensación. La mezcla se filtra y el filtrado se agita a 0-5°C. Se diazotan 8,7 partes de la sal disódica de ácido 2-naftilamina-1,5-disulfónico en 50 partes de agua/hielo triturado conteniendo 10 partes de ácido clorhídrico al 15 36 %, con 12,5 partes de solución de nitrito sódico 2N. Se usa ácido sulfámico para destruir cualquier exceso de ácido nitroso en la solución de sal de diazonio así obtenida, la cual se añade entonces al filtrado anterior y el pH de la mezcla se ajusta a 7 por adición de carbonato potásico. Después de agitar 20 durante 2 horas a 0-5°C y a pH 7, la mezcla de copulación se trata con cloruro sódico al 20 % p/v y se filtra. El residuo del filtro se seca luego.

La composición colorante así obtenida contiene 2 átomos de cloro hidrolizable por cada grupo azo presente. Cuando 25 se aplica a materiales textiles de celulosa en combinación con un tratamiento con un agente aceptor de ácido, el colorante proporciona tonalidades rojas que tienen buena solidez a la luz y a los tratamientos en húmedo.

La siguiente tabla ofrece otros ejemplos de nuevos 30 colorantes de la invención que se obtienen como se describe en

el Ejemplo 1, por condensación del compuesto indicado en la tercera columna con una proporción equimolar del compuesto heterocíclico indicado en la cuarta columna y copulación del producto de condensación así obtenido con una proporción equimolar de una sal de diazonio preparada a partir de la amina indicada en la segunda columna. Las tonalidades de los colorantes, cuando se aplican a celulosa, como antes se ha descrito, se ofrecen en la quinta columna de la tabla.

I Ejemplo	II Amina	III ácido 1-amino-8-naftol-disulfónico	IV Compuesto heterocíclico	V Tonalidad
2	ácido 2-naftilamina-1,6-disulfónico	ácido 1-amino-8-naftol-3,6-disulfónico	5-ciano-2,4,6-tricloropirimidina	rojo
3	ácido 2-naftilamina-1,5-disulfónico	ácido 1-amino-8-naftol-4,6-disulfónico	"	"
4	ácido 2-naftilamina-1,6-disulfónico	"	"	"
5	"	ácido 1-amino-8-naftol-3,6-disulfónico	5-ciano-2,4,6-tribromopirimidina	"
6	ácido 2-naftilamina-1,5,7-trisulfónico	ácido 1-amino-8-naftol-3,6-disulfónico	5-ciano-2,4,6-tricloropirimidina	"
7	"	ácido 1-amino-8-naftol-4,6-disulfónico	"	"
8	ácido 2-naftilamina-1,6-disulfónico	"	5-ciano-2,4,6-tribromopirimidina	"
9	ácido 2-naftilamina-1,5-disulfónico	"	"	"
10	"	ácido 1-amino-8-naftol-3,6-disulfónico	5-ciano-2,4,6-trifluoropirimidina	"

EJEMPLO 11

A una solución de 14 partes de la sal tetrasódica de ácido 1-amino-7-(1',5'-disulfonaf-2'-ilazo)-8-naftol-3,6-disulfónico en 200 partes de agua, se añade una solución de 8 partes de 5-ciano-2,4,6-tricloropirimidina en 30 partes de acetona y la mezcla se calienta a 60°C durante 16 horas, manteniéndose el pH de la mezcla en 6,5-7 por adición de una solución de carbonato sódico acuoso 2N. La solución se trata con 45 partes de cloruro sódico y el compuesto precipitado se filtra y se seca.

La composición colorante así obtenida, cuando se aplica a materiales textiles de celulosa, en combinación con un tratamiento con un agente aceptor de ácido, proporciona tonalidades rojas.

La siguiente tabla ofrece otros ejemplos de nuevos colorantes de la invención que se obtienen sustituyendo el compuesto aminoazo usado en el Ejemplo 11, por el compuesto aminoazo indicado en la segunda columna de la tabla. La tonalidad del colorante se ofrece en la tercera columna.

T A B L A

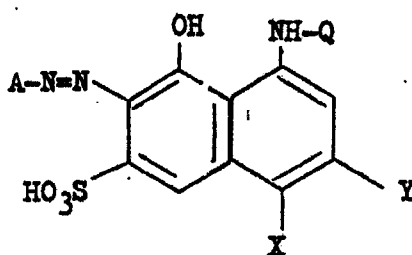
Ejemplo	Compuesto aminoazo	Tonalidad
12	ácido 1-amino-7-(1',5'-disulfonaf-2'-ilazo)-8-naftol-4,6-disulfónico	rojo
13	ácido 1-amino-7-(1',6'-disulfonaf-2'-ilazo)-8-naftol-3,6-disulfónico	"

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.

REIVINDICACIONES

1ª.- Procedimiento para preparar colorantes que contienen un grupo dihalógeno-5-cianopirimidinilo, reactivos con celulosa, y que tienen la fórmula:

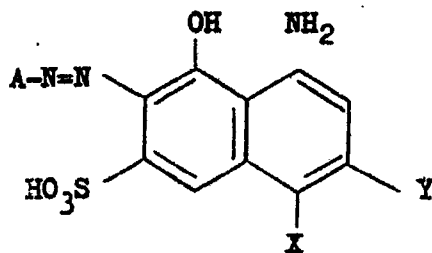
5



10

en la que A es un grupo 1,5-disulfo-, 1,6-disulfo- ó 1,5,7-trisulfo-naft-2-ilo, uno de los grupos X e Y es SO₃H y el otro es H y Q es un grupo dihalógeno-5-cianopirimidinilo, en donde el halógeno es Cl, Br ó F; caracterizado porque comprende reaccionar un compuesto de fórmula:

15



20

con una trihalógeno-5-ciano-pirimidina, en donde A, X, Y y halógeno se definen como anteriormente.

2º.- Procedimiento para preparar colorantes que contienen un grupo dihalógeno-5-cianopirimidinilo, reactivos con celulosa, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

5

Esta Memoria consta de 13 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid 2 JUL. 1976

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED

GOMEZ ACEBO Y MOJER

por el Firmador L. Gaoja Fernández

