



PATENTE DE INVENCION  
=====

I.C.I. Case No. D. 18104/18222.

*Memoria Descriptiva*

sobre:

329248

"Procedimiento para la fabricación de tintes  
solubles en agua".

-----

*Solicitante:* IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad inglesa,  
residente en: Imperial Chemical House, Millbank, Lon  
dres, S.W.1, Inglaterra.

=====

Este invento se refiere a nuevos tintes de  
antraquinona, reactivos y solubles en agua, a los pro-  
cedimientos de preparación de los mismos y al emplec  
de dichos tintes para la tinción de materiales textiles.

5. Es conocido el emplear tintes de contengan



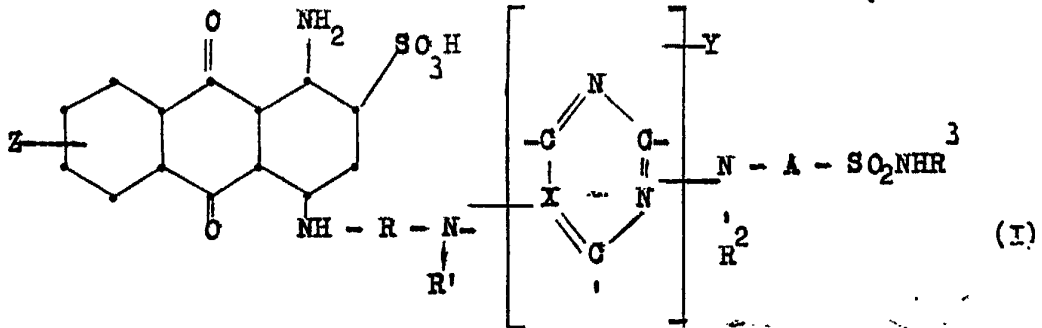
grupos halógeno-s-triacina, con objeto de teñir fibras que contengan grupos hidroxilo, en especial materiales celulósicos tales como algodón y rayón viscosa.

5. Estos tintes se fijan fácilmente en dichos materiales con buena resistencia ante los procedimientos de lavado, dado que el grupo halógeno-s-triacina puede reaccionar con grupos hidroxilo de la molécula celulósica, en presencia de agentes captadores de ácidos, especialmente a temperaturas elevadas. Para este objeto, los tintes se aplican partiendo de soluciones acuosas o pastas acuosas de estampado y, a causa de una reacción secundaria en la que el grupo halógeno-s-triacina reacciona con el agua en lugar de hacerlo con la molécula de celulosa, una parte considerable del tinte no se fija en la fibra.
- 10.

15. Así pues, es preciso emplear un exceso de tinte, y las tinciones ó estampados han de lavarse perfectamente con solución de jabón hirviendo, para separar el tinte no fijado. El desperdicio de tinte y el tratamiento extra, hacen que el procedimiento de tinción ó estampado resulte más caro, especialmente cuando se precisen tonalidades acusadas.
- 20.

25. Este invento se refiere a la producción de tintes reactivos de halógeno-s-triacina, solubles en agua dotados de una fijación notablemente elevada en la fibra y para los cuales pueden reducirse en alto grado los tratamientos de separación por lavado.

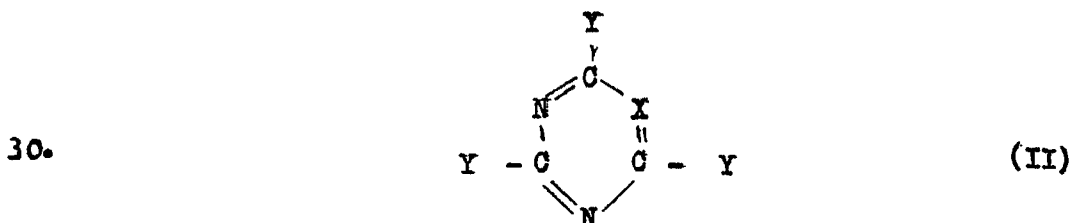
De acuerdo con este invento, se proporcionan tintes de antraquinona reactivos y solubles en agua, de fórmula:



- en la que Z representa H ó  $\text{SO}_3\text{H}$ ; R representa un radical divalente benceno, estilbenc ó difenilo, en el que el núcleo ó núcleos bencénicos, pueden contener uno o más substituyentes, existiendo como máximo un grupo  $\text{SO}_3\text{H}$  para cada núcleo bencénico;  $\text{R}^1$  y  $\text{R}^2$ , representan cada uno, independientemente, un átomo de hidrógeno ó un grupo alquilo que contenga hasta 4 átomos de carbono; Y representa Cl ó Br; X representa N ó C-X' siendo X', Cl, Br ó ON; A, representa un radical fenileno ó naftileno, en el que el núcleo puede llevar uno o más substituyentes, y  $\text{R}^3$  es un grupo etilo ó propilo con Cl, Br ó  $\text{OSO}_3\text{H}$  en la posición  $\beta$  ó  $\gamma$  con respecto al átomo de nitrógeno, y que puede estar más substituído.

- Como ejemplos de substituyentes susceptibles de hallarse presentes en los núcleos representados por R y A pueden citarse:  $\text{SO}_3\text{H}$ ,  $\text{COCH}_3$ ,  $\text{OCH}_3$  y Cl, y como ejemplos de substituyentes que pueden hallarse presentes en  $\text{R}^3$  pueden citarse Cl y OH.

Los nuevos tintes de antraquinona se obtienen condensando un compuesto heterocíclico de la fórmula:

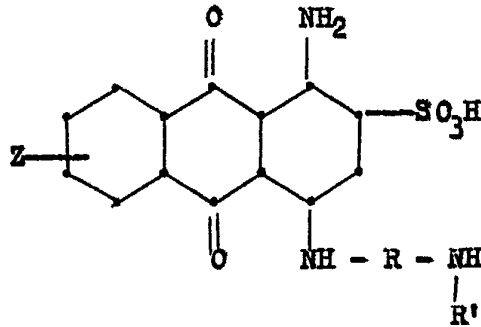




en la que X é Y tienen los significados antes indica  
dos, en cualquier órden, con;

(a) una proporción molecular de un compuesto ami-  
no-antraquinona de fórmula:

5.



(III)

10.

en la que R, R' y Z tienen los significados antes  
indicados, y

(b) una proporción molecular de una amina de fór-  
mula:

15.



en la que A, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> tienen los significados antes  
indicados.

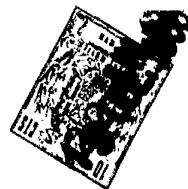
20.

Como ejemplos de compuestos de fórmula II,  
pueden mencionarse cloruro cianúrico, bromuro cianúrico,  
2,4,5,6-tetracloro- y tetrabromopiridinas y 5-ciano-2,4,6-  
-triclora- y tribromo-piridinas.

25.

Como ejemplos de compuestos de fórmula III,  
pueden mencionarse, ácido 1-amino-4-(4'-aminoanilino)antra-  
quinona-2,3'-disulfónico, ácido 1-amino-4-(3'-aminoanilino)  
antraquinona-2,4'-disulfónico, ácidos 1-amino-4-(4'-ami-  
noanilino)antraquinona-2,3',5- y 2,3',8-trisulfónico y mez-  
clas de los mismos, ácido 1-amino-4-(4''-aminodifenil)ami-  
no-antraquinona-2,3''-disulfónico y ácido 1-amino-4-[4'-Q  
(4'' aminoestiril)-anilino] antraquinona-2,2'',3'-trisulfóni-  
co.

30.



- Como ejemplos de compuestos de fórmula IV, pueden citarse 4-( $\beta$ -cloroetilsulfamil)-anilina, 3( $\beta$ -cloroetilsulfamil)-anilina, 3:5-di( $\beta$ -cloroetilsulfamil)anilina, 4-( $\beta$ -sulfatoetilsulfamil)-anilina, 3-( $\beta$ -sulfatoetilsulfamil)-anilina, 4-( $\gamma$ -cloro- $\beta$ -hidroxipropilsulfamil)-anilina, 4-( $\beta$ ,  $\gamma$ -dicloropropilsulfamil)-anilina, 4-( $\beta$ -cloropropilsulfamil)-anilina, 4-( $\gamma$ -bromo- $\beta$ -hidroxipropilsulfamil)-anilina, 2-metoxi-5-( $\gamma$ -cloro- $\beta$ -hidroxipropilsulfamil)-anilina, 6-( $\beta$ -cloroetilsulfamil)-2-naftilamina.

- El procedimiento anterior puede aplicarse convenientemente suspendiendo el compuesto heterocíclico en agua ó una mezcla de agua con un disolvente orgánico miscible en ella, añadiendo uno ú otro de los dos reactivos ó una solución del mismo en agua, ó un disolvente orgánico miscible en agua, agitando la mezcla a una temperatura adecuada hasta que un átomo de cloro ó de bromo del compuesto heterocíclico haya reaccionado, por lo menos prácticamente, y añadiendo luego el tercer reactivo y agitando a una temperatura adecuada para llevar a cabo la reacción del segundo átomo de cloro o bromo. En general es adecuada una temperatura de 0 a 5°C para la primera etapa, y una temperatura de 30 a 50°C es apropiada para la segunda etapa. La reacción, con preferencia, se lleva a cabo en presencia de un agente captador de ácido, añadido en grado tal que mantenga el pH de la mezcla de reacción entre los límites de 4 y 8.

- Los nuevos tintes pueden aislarse por cualquier medio corriente utilizado en relación con los tintes reactivos solubles en agua, con preferencia por la adición de clo



ruro sódico y separación por filtración del tinte precipitado, y secado.

5. Los nuevos tintes pueden utilizarse para la tinción ó estampado de una gran variedad de materiales textiles. Son especialmente valiosos para usarse como tintes reactivos para celulosa, con la que, en presencia de agentes captadores de ácidos, pueden reaccionar con un grado elevado de eficiencia.

10. Este invento se aclara, sin limitarse, por los Ejemplos siguientes en los que las partes son ponderales.

EJEMPLO 1.

15. Una solución de 15,88 partes de sal trisódica de ácido 1-amino-4(4'-aminoanilino)-antraquinona-2:3':5-trisulfónico, en 200 partes de agua, se añade, durante 20 minutos a 0-5°C a una suspensión agitada de 4,88 partes de cloruro cianúrico en 30 partes de acetona y 100 partes de agua. La mezcla se agita durante otros 20 minutos a 0-5°C mientras el pH se mantiene durante toda la  
20. reacción a 4-5, por la adición gradual de solución 2N de carbonato sódico. La mezcla de reacción se filtra luego para separar trazas de material insoluble, los filtrados se agitan a un pH de 6-6,5 y se añade una solución de 5,9 partes de 4-( $\beta$ -cloroetilsulfamyl)anilina en 60 partes de  
25. acetona. La temperatura se eleva luego a 35-40°C y se mantiene durante 30 minutos; la temperatura se eleva a continuación a 40-45°C y se mantiene durante 3,5 horas. El pH se mantiene a 6-7 durante todo el período de caldeo, por la adición gradual de solución 2N de carbonato sódico.  
30. La mezcla de reacción se deja luego agitar y enfriar a la

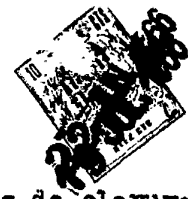


- temperatura ambiente y se añade 20 partes de cloruro sódico, agitándose la mezcla durante 30 minutos. El tinte precipitado se filtra, se lava sobre el filtro con una solución de 30 partes de cloruro sódico en 400 partes de agua, y finalmente se seca en vacío a la temperatura ambiente. El producto se comprueba, analíticamente, que contiene 2 átomos de cloro hidrolizable por molécula de tinte, y cuando se aplica a fibras celulósicas junto con un agente de trabazón de ácido, proporciona tintes azul verdoso de excelente resistencia al lavado y a la luz.
- 5.
- 10.

EJEMPLO 2.

- Una solución de 13,33 partes de la sal disódica de ácido 1-amino-4(3'-aminoanilino)-antraquinona-2:4'-disulfónico en 200 partes de agua, se añade durante 20 minutos, a 0-5°C, a una suspensión agitada de 4,88 partes de cloruro cianúrico en 30 partes de acetona y 100 partes de agua.
- 15.

- La mezcla se agita durante otros 20 minutos a 0-5°C, mientras el pH se mantiene en toda la reacción a 4-5, por la adición gradual de solución 2N de carbonato sódico. La mezcla de reacción se filtra luego para eliminar las trazas de material insoluble; los filtrados se agitan a un pH de 6-6,5 y se añade una solución de 5,9 partes de 4-( $\beta$ -cloroetilsulfamilo)anilina en 60 partes de acetona. La temperatura de la mezcla de reacción se eleva a 40-45°C y se mantiene durante 4 horas. El pH se mantiene, durante el período de caldeo, a 6-7 por la adición gradual de solución 2N de carbonato sódico. La mezcla de reacción se deja luego agitar y enfriar a la temperatura ambiente. El tinte precipitado se filtra, se lava sobre
- 20.
- 25.
- 30.



el filtro con una solución de 20 partes de cloruro sódico en 400 partes de agua, y finalmente se seca en vacío a la temperatura ambiente. El producto se comprueba por análisis que contiene 2 átomos de cloro hidrolizado por molécula de tinte, y cuando se aplica a fibras celulósicas junto con un agente de captación de ácido, proporciona tintes azul rojizo de excelente resistencia a los tratamientos en húmedo y a la luz.

5.

EJEMPLO 3.

10.

Una solución del producto de reacción de ácido 1-amino-4-(4'-aminocanilino)-antraquinona-2:3':5-trisulfónico y cloruro cianúrico obtenido como se describe en el Ejemplo 1, se agita a un pH de 6-7 y se añade una solución de 6,39 partes de 4-( $\beta$ -cloropropilsulfamilo)-anilina

15.

en 40 partes de acetona. La mezcla se calienta a 35-40°C durante 5 horas, mientras se mantiene el pH a 6,5-7 por la adición gradual de solución 2N de carbonato sódico.

La mezcla de reacción se agita y se deja enfriar a la temperatura corriente, el tinte precipitado se filtra, se lava en el filtro con 300 partes de salmuera al 5% y, finalmente, se seca en vacío a 25°C.

20.

El producto se comprueba por análisis que contiene 2 átomos de cloro hidrolizable, por molécula de tinte, y cuando se aplica a fibras celulósicas junto con un agente de trabazón de ácido, proporciona tintes azul verdoso enérgicos de excelente resistencia a los tratamientos en húmedo y a la luz.

25.

Por substitución de 13,3 partes de sal disódica del ácido 1-amino-4-(3'-aminocanilino)-antraquinona-2:4'-disulfónico, en lugar de las 15,88 partes de sal tri

30.



sódica del ácido 1-amino-4-(4'-aminoanilino)-2:3':5-trisulfónico, usadas en el Ejemplo 1, se obtiene un tinte que proporciona matices azul rojizos de excelente resistencia a los tratamientos en húmedo y a la luz.

5. EJEMPLO 4.

Una solución del producto de reacción 1-amino-4-(4'-aminoanilino)antraquinona-2:3':5-trisulfónico y cloruro cianúrico obtenido como se describe en el Ejemplo 1, se agita a un pH de 6-7 y se añade una solución de 7,43 partes de 4-( $\beta$ ,  $\gamma$ -dicloropropilsulfamil)-anilina en 40 partes de acetona. La mezcla se calienta durante 6 horas a 35-40°C, mientras el pH se mantiene a 6-6,5 por la adición gradual de solución 2N de carbonato sódico. La mezcla de reacción se deja agitar y enfriar a la temperatura ambiente; el tinte precipitado se filtra, se lava sobre el filtro con 300 partes de solución de salmuera al 3,5%, y finalmente se seca en vacío a 25°C.

El producto, por análisis, se comprueba que contiene 3 átomos de cloro hidrolizable por molécula de tinte, y cuando se aplica a fibras celulósicas junto con un captador de ácido proporciona un tinte verdoso energético de excelente resistencia a los tratamientos en húmedo y a la luz.

20. EJEMPLO 5.

Una solución del producto de reacción de ácido 1-amino-4-(4'-aminoanilino)antraquinona-2:3':5-trisulfónico, y cloruro cianúrico, obtenido como se describe en el Ejemplo 1, se agita a un pH de 6-7, y se agrega una solución de 7,9 partes de 4-( $\beta$ -sulfatoetilsulfamil)-anilina en 100 partes de agua. La mezcla se calienta a 35-40°C

30.



durante 6 horas, mientras el pH se mantiene a 6-6,5 por la adición gradual de solución 2N de carbonato sódico. La mezcla de reacción se deja agitar y enfriar a la temperatura ambiente, se añaden 60 partes de cloruro sódico, y la mezcla se agita 1 hora más. El tinte precipitado se filtra, se lava sobre el filtro con una solución de 25 partes de cloruro sódico en 200 partes de agua y finalmente se seca en vacío a 25°C.

5.

10.

El producto, por análisis, se comprueba que contiene 1 átomo de cloro hidrolizable por molécula de tinte y, cuando se aplica a fibras celulósicas junto con un captador de ácido, proporciona tintes azul verdoso de excelente resistencia a los tratamientos en húmedo y a la luz.

EJEMPLO 6.

15.

Substituyendo las 5,9 partes de 4-( $\beta$ -cloro-etilsulfamil)-anilina usadas en el Ejemplo 1, por 9,9 partes de 3:5-di-( $\beta$ -cloroetilsulfamil)-anilina, se obtiene un tinte que contiene, según el análisis, 3 átomos de cloro hidrolizable por molécula de tinte. Cuando éste se aplica a fibras celulósicas junto con un agente de captación de ácidos, se obtienen tintes azul verdoso de una excelente resistencia al lavado y a la luz.

20.

EJEMPLO 7.

Una solución de 12,7 partes de la sal trisódica de ácido 1-amino-4-(4'-aminoanilino)antraquinona-2:3:5-trisulfónico en 250 partes de agua, se añade durante 20 minutos a una suspensión agitada de 4,27 partes de 5-ciano-2:4:6-tricloropiridina en 80 partes de dioxano y 50 partes de agua a 15°C. La mezcla reacción se agita durante otra hora a 15°C, mientras el pH se mantiene a 5:6 por la adi-

25.

30.



ción gradual de solución 2N de carbonato sódico.

- La mezcla de reacción se tamiza luego para eliminar trazas de material insoluble, los filtrados se agitan, y se añade una solución de 5,17 partes de 4-( $\beta$ -cloroetilsulfamil)-anilina con 50 partes de acetona.
5. La temperatura de la mezcla de reacción se eleva a 55-60°C y se mantiene en la misma durante 4 horas, mientras el pH se conserva a 6,7 por la adición gradual de solución 2N de carbonato sódico. Se agregan luego 30 partes de cloruro sódico, y la mezcla se deja agitar y enfriar a la temperatura ambiente. El tinte precipitado se filtra, se lava sobre el filtro con una solución de 25 partes de cloruro sódico en 250 partes de agua y finalmente se seca en vacío a 20°C. El producto se comprueba por análisis que
10. contiene 2 átomos de cloro hidrolizable por molécula de tinte, y cuando se aplica a fibras celulósicas junto con un agente captador de ácido, se obtienen tintes verde brillante de excelente resistencia al lavado y a la luz.
- 15.

EJEMPLO 8.

20. Una solución del producto de reacción de ácido 1-amino-4-(4'-aminoanilino)entraquinona-2:3':5-disulfínico y cloruro cianúrico, obtenido como se describe en el Ejemplo 1, se agita a un pH de 5-7 y se añade una solución de 7,28 partes de 4-( $\gamma$ -cloro- $\beta$ -hidroxipropilsulfamil)-anilina en 45 partes de acetona. La mezcla se calienta a 35-40°C durante 1 hora, y luego a 40-45°C durante 3 horas, mientras el pH se mantiene a 6-7 por la adición gradual de solución 2N de carbonato sódico. La mezcla de reacción se deja agitar y enfriar a la temperatura ambiente, se añaden 35 partes de cloruro sódico, y la mezcla se
- 25.
- 30.



agita durante una hora. El tinte precipitado se filtra, se lava sobre el filtro, con una solución de 45 partes de cloruro sódico en 300 partes de agua, y finalmente se seca en vacío a 25°C.

5. El producto se comprueba, por análisis, que contiene 2 átomos de cloro hidrolizables por molécula de tinte, y cuando se aplica a fibras celulósicas junto con un agente captador de ácido, proporciona tintes azul verdoso intensos, de excelente resistencia a los tratamientos en húmedo y a la luz.
- 10.

EJEMPLO 9.

- Una solución de 25,4 partes de la sal trisódica del ácido 1-amino-4-(4'-aminoanilino)-antraquinona-2:3':5-trisulfónico, en 300 partes de agua y 100 partes de alcohol etílico, se añade durante 15 minutos a una solución agitada de 9,2 partes de 2:4:5:6-tetracloropiridina en 250 partes de alcohol etílico, a 75-80°C. La mezcla de reacción se agita a 75-80°C durante 14 horas añadiendo 20 partes de solución 2N de carbonato sódico para neutralizar la acidez desarrollada, y la mezcla se agita durante 5 minutos. Se agrega una solución de 150 partes de cloruro sódico en 500 partes de agua, y la solución se agita y deja enfriar a la temperatura ambiente. El tinte precipitado se filtra, se lava sobre el filtro con una solución de 60 partes de cloruro sódico en 600 partes de agua, y finalmente se aspira hasta la sequedad.
- 15.
- 20.
- 25.

- La torta del filtro se disuelve en 500 partes de agua, la solución se agita y se añade una solución de 11,3 partes de 4-( $\beta$ -cloroetilsulfamil)anilina en 100 partes de dioxano y la mezcla se agita a 90-95°C durante 18
- 30.



horas. La mezcla se neutraliza por la adición de 20 partes de carbonato sódico en solución 2N, se añaden 50 partes de cloruro sódico, y la mezcla se agita y se deja enfriar a 20°C.

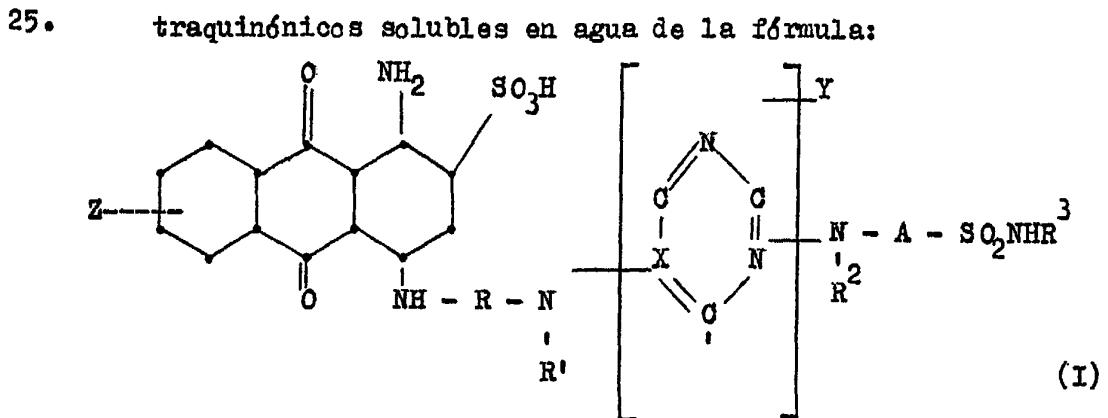
5. El tinte precipitado se filtra, se lava sobre el filtro con una solución de 30 partes de cloruro sódico en 300 partes de agua, y finalmente se seca en vacío.

10. El producto, por análisis, se comprueba que contiene 3 átomos de cloro por molécula de tinte y, cuando se aplica a fibras textiles celulósicas junto con un agente de captación de ácido, proporciona tintes enérgicos azul verdoso resistentes a la luz y a los tratamientos en húmedo.

N O T A

15. 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; 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 FABRICACION DE TINTES SOLUBLES EN AGUA"; caracterizándose por lo siguiente:

20. 1.- Procedimiento para la fabricación de tintes solubles en agua, caracterizado porque se obtienen tintes antraquinónicos solubles en agua de la fórmula:

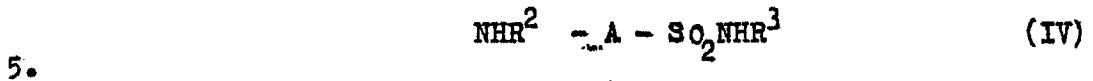






dicados, y

(b) una proporción molecular de una amina de la fórmula:



en la que A, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> tienen los significados antes in  
dicados.

10. 2.- "Procedimiento para la fabricación de tintes solubles en agua"; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

Esta memoria consta de quince hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

19 JUL 1966

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED,

J. GOMEZ ACEBO Y MODET  
p. p. Firmados: E. Hernández Fábila