

PATENTE DE INVENCION

=====
ICI CASE D.24567(1)-SPAIN.
=====



409603

Int. Cl.²: C09B,D21C//D06P

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COLORANTES REACTIVOS
CON CELULOSA.

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

=====
Esta invención se relaciona con un procedimiento
para preparar nuevos colorantes reactivos con la celulosa y,
más particularmente, para preparar nuevos colorantes reactivos
con la celulosa de la serie trifenilmetano o xanteno.

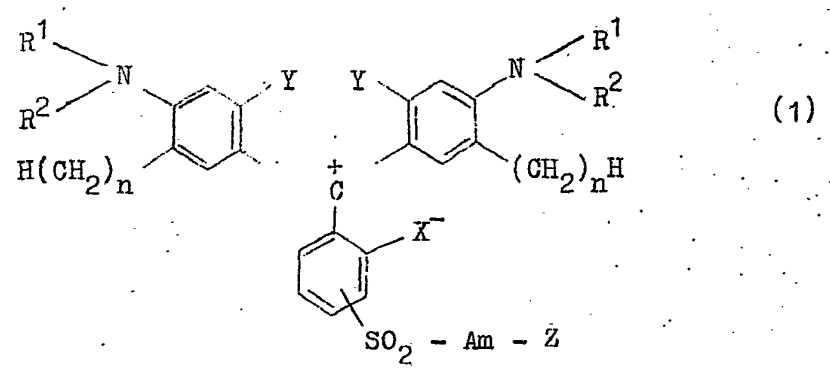
5. Se ha descubierto que pueden obtenerse colorantes



reactivos con celulosa, valiosos, que tienen las tonalidades extremadamente brillantes características de estas series, pero con un grado inesperadamente alto de solidez a la luz, disponiendo un grupo reactivo con la celulosa enlazado, a través de un residuo amina o diamina, a un grupo sulfonilo de uno de los núcleos fenilo de ciertos miembros de estas series.

5.

De acuerdo con la invención, se proporcionan los colorantes de fórmula:



10.

en la que R¹ representa hidrógeno o un grupo alquilo y R² representa un grupo alquilo, arilo o arilo sustituido, o R¹ y R² junto con el átomo de nitrógeno forman un anillo heterocíclico de 5 ó 6 miembros, cada n representa independientemente 0 ó 1, cada Y representa independientemente hidrógeno, un grupo metilo o los dos radicales Y representan conjuntamente un

15.

átomo de oxígeno, X⁻ representa SO₃⁻ ó puede ser CO₂⁻ en el caso de que Y, Y sea -O-, Am es el grupo NH o un radical amina o diamina que tiene el grupo SO₂ enlazado al nitrógeno o a uno de los dos átomos de nitrógeno, y Z es un grupo reactivo con

20.

celulosa enlazado a un átomo de carbono o de nitrógeno del radical Am.

Los grupos alquilo representados por R¹ y R² en la fórmula (I) pueden ser de cualquier longitud pero con preferencia se eligen aquellos que contienen hasta 4 átomos de car-

409603

- 3 -



bono, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo y n-butilo.

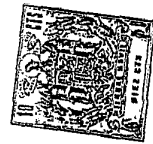
Como ejemplos de radicalés arilo o arilo sustituido representados por R^2 pueden mencionarse más especialmente los radicales de la serie bencénica en los cuales el anillo o anillos bencénicos pueden estar sustituidos, por ejemplo, por átomos de halógeno, por ejemplo, fluor, cloro b bromo, por CF_3 o por NO_2 .

- 5.
- Como ejemplos de grupos reactivos con celulosa representados por Z, pueden mencionarse los grupos sulfona alifáticos que contienen un grupo éster sulfato en posición β con respecto al átomo de azufre, por ejemplo, el grupo β -sulfatoetilsulfona, radicales acilo α, β -insaturados de ácidos carboxílicos alifáticos, por ejemplo, ácido acrílico, ácido α -cloroacrílico, ácido propiólico, ácido maléico y ácidos mono- y dicloro-maléico; también, los radicales acilo de los ácidos que contienen un sustituyente que reacciona con celulosa o poliamidas en presencia de un álcali, por ejemplo, el radical de un ácido alifático halogenado, tal como ácido cloroacético, ácidos β -cloro- y β -bromo-propiónico y ácidos α, β -dicloro- y dibromo-propiónico. Otros ejemplos de grupos reactivos con celulosa o poliamidas son los grupos tetrafluorciclobutanocarbonilo, trifluorciclobutenocarbonilo, tetrafluorciclobutiletencilcarbonilo, trifluorciclobutenoetencilcarbonílico, y radicales heterocíclicos que contienen 2 ó 3 átomos de nitrógeno en el anillo heterocíclico y por lo menos un sustituyente reactivo con celulosa sobre un átomo de carbono del anillo.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

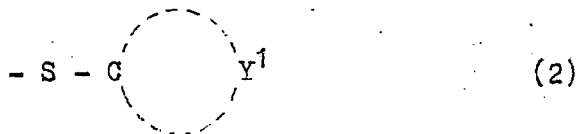
Como ejemplos de tales radicales heterocíclicos, pueden mencionarse:

2:3-dicloro-quinoxalina-5- ó

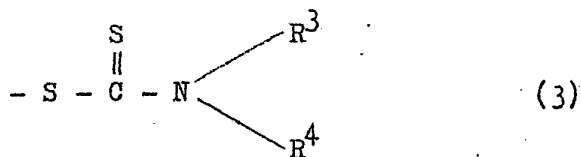
30. -6-sulfonilo,



- 2:3-dicloro-quinoxalina-5- ó -6-carbonilo,
 2:4-dicloro-quinazolina-6- ó -7-sulfonilo,
 2:4:6-tricloro-quinazolina-7- ó -8-sulfonilo,
 2:4:7- ó 2:4:8-tricloro-quinazolina-6-sulfonilo,
 5. 2:4-dicloro-quinazolina-6-carbonilo,
 1:4-dicloro-ftalazina-6-carbonilo,
 4:5-dicloro-piridaz-6-on-1-ilo,
 2:4-difluor-5-cloro-pirimid-6-ilo,
 2:4-dicloro-pirimidina-5-carbonilo,
 10. 2-metil-sulfonil-5-cloro-6-metil-pirimid-4-ilo,
 4(4:5-dicloro-piridaz-6-on-1-il) benzoilo,
 4-(4:5-dicloro-piridaz-6-on-1-il)-fenil-sulfonilo,
 y, más particularmente, los radicales s-triazin-2-ilo y
 pirimidin-2-ilo ó -4-ilo que contienen, por lo menos sobre
 15. una de las restantes posiciones 2,4 y 6, un átomo de bromo o,
 con preferencia, de cloro, un grupo ácido sulfónico, un grupo
 tiocianato, un grupo ariloxi o ariltio que contiene un susti-
 tuyente electronegativo, tal como sulfofenoxi, sulfofeniltio,
 nitrosulfofenoxi, disulfofenoxi y sulfonaftoxi, o un grupo
 20. de fórmula:

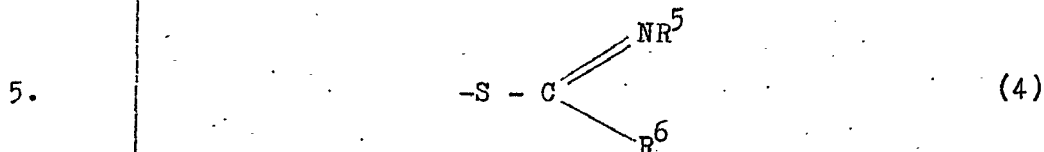


- en donde Y^1 representa un grupo de átomos necesarios para for-
 mar un anillo heterocíclico de 5 ó 6 miembros que puede llevar
 sustituyentes o formar parte de un sistema anular fusionado;
 25. o un grupo de amonio cuaternario, por ejemplo, un grupo piri-
 dinio; o un grupo de fórmula:





en la que R^3 y R^4 representan cada uno el mismo o distinto grupo alquilo, cicloalquilo, arilo o aralquilo, o R^3 y R^4 junto con el átomo de nitrógeno forman un anillo heterocíclico de 5 ó 6 miembros; o un grupo de fórmula:



en la que R^5 y R^6 , que pueden ser iguales o diferentes, representan cada uno un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, arilo o aralquilo.

10. En aquellos casos en donde el anillo pirimidina o triazina lleva solamente uno de dichos sustituyentes reactivos, el citado anillo puede tener un sustituyente no reactivo sobre los restantes átomos de carbono.

15. Por el término sustituyente no reactivo se quiere dar a entender un grupo que está enlazado mediante un enlace covalente a un átomo de carbono del núcleo triazina o pirimidina, cuyo enlace covalente no es interrumpido bajo las condiciones utilizadas para la aplicación del colorante reactivo.

20. Como ejemplos de dichos sustituyentes, pueden mencionarse, por ejemplo, los grupos amino primario e hidroxilo, así como los grupos amino mono- ó disustituídos, grupos hidroxilo eterificado y mercapto eterificado; en el caso de los grupos amino sustituido, esta clase incluye, por ejemplo, grupos mono- y dialquilamino en los cuales los grupos alquilo contienen preferiblemente hasta 4 átomos de carbono, y que
25. pueden contener también sustituyentes, por ejemplo, grupos hidroxilo o alcoxi, y grupos fenilamino y naftilamino conteniendo preferiblemente sustituyentes ácido sulfónico; en el

409603



caso de los grupos hidroxilo y mercapto eterificados, esta clase incluye, por ejemplo, grupos alcoxi y alquiltio, preferiblemente aquellos de bajo peso molecular, es decir, aquellos que tienen hasta 4 átomos de carbono, y los grupos fenoxi, feniltio, naftoxi o naftiltio; como ejemplos particulares de todas estas clases, pueden mencionarse:

5.

Metilamino,

etilamino,

dimetilamino,

10.

β -hidroxiethylamino,

di-(β -hidroxiethyl)-amino,

β -cloroethylamino,

ciclohexilamino,

anilino,

15.

sulfofenilamino,

disulfofenilamino,

N-metilsulfofenilamino,

N- β -hidroxiethylsulfofenilamino,

mono-, di- y tri-sulfonaftilamino,

20.

sulfo-o-tolilamino,

carboxifenilamino y sulfocarboxifenilamino,

N-W-sulfometilfenilamino,

metoxi, etoxi y butoxi,

fenoxi, metilfenoxi y clorofenoxi y

25.

feniltio.

Dentro de la categoría de los sustituyentes no reactivos, entran los átomos de cloro o los grupos ciano, nitró, carboxi y carbalcoxi en la posición 5 de un radical pirimidilo.

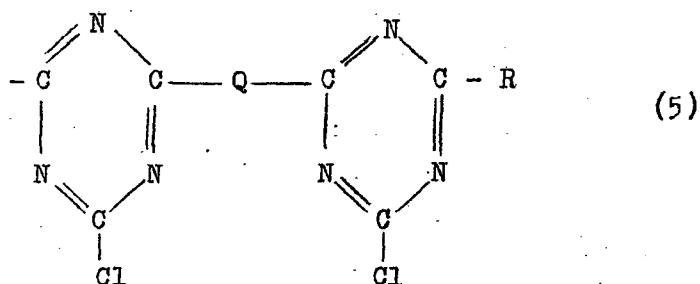
30.

Alternativamente, el segundo sustituyente sobre un

409603

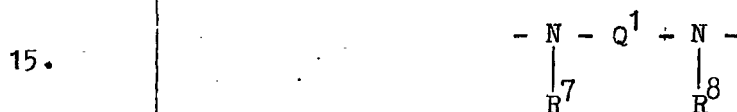


5. grupo cloro-s-triazina, puede ser un radical que lleva otro grupo reactivo con celulosa, por ejemplo, un grupo anilino o naftilamino que lleva un grupo β -sulfatoetilsulfonilo enlazado a un átomo de carbono del anillo, pero más especialmente el radical de una diamina que lleva un grupo mono- ó di-cloro-s-triazina unido al segundo átomo de nitrógeno, es decir, un grupo de fórmula:



10. en la que Q es el radical N,N'-divalente de una diamina alifática, aromática o heterocíclica, y R representa cloro o un grupo amino, amino sustituido o hidroxilo eterificado.

Como ejemplos de radicales representados por Q, pueden mencionarse, por ejemplo, N,N'-piperazinileno y los radicales de fórmula:



20. en la que R^7 y R^8 representan independientemente hidrógeno o un grupo alquilo o hidroxialquilo de hasta 4 átomos de carbono, por ejemplo, metilo, etilo, β -hidroxietilo, n-propilo, n-butilo y γ -hidroxipropilo, y Q^1 es un radical alifático o aromático, por ejemplo, un radical alquileno, poli(alquilenimino) o dialquilóxido, por ejemplo, etileno, propileno, tri-tetra- y hexa-metilenos, $-\text{C}_2\text{H}_4\text{NHC}_2\text{H}_4-$, $-\text{C}_2\text{H}_4(\text{NHC}_2\text{H}_4)_2-$ y

409603

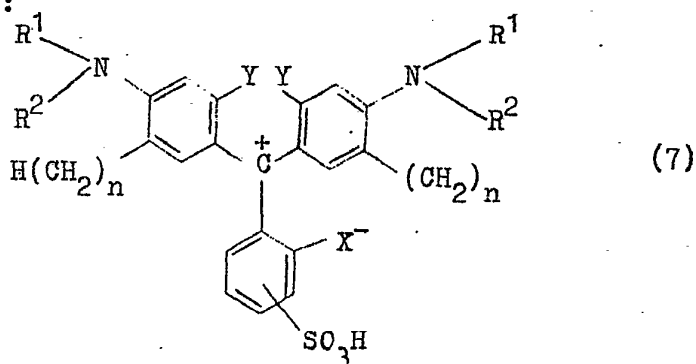
- 9 -



5. con el anhídrido o haluro de un ácido cuyo radical ácido contiene un sustituyente capaz de reaccionar químicamente con la fibra para formar un enlace químico, o un compuesto heterocíclico que contiene un átomo de halógeno enlazado a un átomo de carbono del núcleo heterocíclico y también un sustituyente reactivo del tipo anteriormente indicado.

10. El procedimiento anterior se lleva a cabo convenientemente agitando una mezcla de los reactantes en un medio acuoso, a una temperatura apropiada, la cual puede ser desde 0°C en el caso de cloruro cianúrico hasta 50°C e incluso más en el caso de los haluros de acilo, anhídridos o compuestos heterocíclicos menos reactivos. Como norma general, es preferible añadir un agente aceptor de ácidos durante el transcurso de la reacción, para mantener el pH dentro de los límites de 5 a 8.

15. Los compuestos de fórmula (6) empleados en el proceso anterior, pueden obtenerse en general formando un compuesto de fórmula:



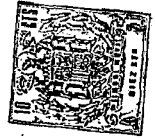
20. mediante métodos conocidos per se, convirtiendo este compuesto al cloruro de sulfona y haciendo reaccionar este último con amoníaco o un mol de una diamina de fórmula H - (Am) - H. Como ejemplos de estas diaminas, pueden mencionarse:

piperazina,

diaminas alifáticas, por ejemplo, alquilendiaminas

409603

- 10 -



y otros compuestos α, ω -diamino alifáticos, por ejemplo:

etilendiamina,
1,2- y 1,3-propilendiamina,
1,6-hexilendiamina,
diethylentriamina,
triethylentetramina,
di-(β -aminoetil) éter,

5.

diaminas aromáticas de las series bencénica y naftalénica, más especialmente aquellas que contienen 1 ó 2 grupos SO_3H , por ejemplo:

10.

m- y p-fenilendiamina,
ácidos 1,3-fenilendiamina-4-sulfónico y 4,6-disulfónico,
ácidos 1,4-fenilendiamina-2-sulfónico y 2,5-disulfónico,
ácidos 2,6-naftilendiamina-4-sulfónico y 4,8-disulfónico,
ácidos 1,5-naftilendiamina-2- y 4-sulfónico y 3,7-disulfónico,

15.

ácidos 4,4'-diaminodifenil-2-sulfónico y 2,2'-disulfónico,
ácido 4,4'-diaminoestilbeno-2,2'-disulfónico,
ácidos 4,4'-diaminodifenilurea-2,2'- y 3,3'-disulfónicos,

20.

ácido 4,4'-diaminodifenilamina-2,2'-disulfónico,
ácido 4,4'-diaminodifenoxietano-2,2'-disulfónico,
ácido 4,4'-diaminodifenilmetano-2,2'-disulfónico,
ácidos 4,4'-diaminoazobenceno-2-sulfónico y 2,2-disulfónico,
ácidos N-metil y N-etil-1,4-fenilendiamina-2-sulfónico,

25.

N-(β -hidroxiethyl)etilendiamina.

Como ejemplos de haluros o anhídridos de ácidos o de compuestos heterocíclicos que pueden ser empleados, pueden

409603

- 11 -



- mencionarse, por ejemplo, sulfato de carbilo y los anhídridos o haluros de ácido de ácidos alifáticos, -insaturados, tales como anhídrido cloromaléico, cloruro de propiolilo y cloruro de acrililo, los cloruros de ácido de ácidos alifáticos halogenados, por ejemplo,
5. cloruro de cloroacetilo,
cloruro de sulfocloroacetilo,
cloruros de β -bromo y β -cloro-propionilo,
cloruros de α - β -dicloro y dibromo-propionilo,
10. cloruro de 2,2,3,3-tetrafluorciclobutano carbonilo,
cloruro de β -(2,2,3,3-tetrafluorciclobutil)acrililo,
cloruro de 2,3,3-trifluorciclobut-1-enocarbonilo,
cloruro de β -(2,3,3-trifluorciclobut-1-enil)acrililo.
Así como los compuestos heterocíclicos que contienen
15. como mínimo dos átomos de nitrógeno en los anillos heterocíclicos y que contienen dos o más átomos de halógeno, en especial cloro, en la posición orto, con respecto a los átomos de nitrógeno, por ejemplo:
- cloruros de 2:3-dicloro-quinoxalina-5- y -6-carbonilo
20. cloruros de 2:3-dicloroquinoxalina-5- y -6-sulfonilo,
cloruros de 2:4-dicloro-quinazolina-6- y -7-sulfonilo,
cloruros de 2:4:6-tricloro-quinazolina-7- y -8-sulfonilo,
cloruros de 2:4:7- y 2:4:8-tricloro-quinazolina-6-sulfonilo,
cloruro de 2:4-dicloro-quinazolina-6-carbonilo,
25. cloruro de 1:4-dicloro-ftalazin-6-carbonilo,
cloruro de 2:4-dicloro-pirimidina-5-carbonilo,
cloruro de β -(4:5-dicloro-piridazonil-1-)propionilo,
1-(4'-cloroformilfenil)-4:5-dicloro-6-piridazona,
1-(4'-clorosulfonilfenil)-4:5-dicloro-6-piridazona,



- 2:4:6-tribromo y tricloro-pirimidina,
 2:4:6-trifluoro-5-cloropirimidina,
 2:4:5:6-tetracloropirimidina,
 2-metilsulfonil-4,5-dicloro-6-metilpirimidina,
 5. 5-metil-2:4:6-tricloropirimidina,
 5-nitro-2:4:6-tricloropirimidina,
 2:4-dicloro-5-nitro-6-metil-pirimidina,
 2:4-dicloro-5-nitropirimidina,
 2:4:6-tricloro-5-cianopirimidina,
 10. 5-etoxicarbonil-2:4-dicloropirimidina,
 cloruro de 2:4-dicloropirimidina-5-carbonilo,
 bromuro cianúrico,
 cloruro cianúrico:
 así como los productos de condensación primaria de
 15. bromuro o cloruro cianúrico con amoniaco, un sulfito o tio-
 cianato de metal alcalino o un mercaptan orgánico, compuesto
 hidroxilado o una amina orgánica primaria o secundaria, por ejem-
 plo:
- Metanol,
 20. etanol,
iso-propanol
 fenol,
o-, m- y p-clorofenoles,
o-, m- y p-cresoles,
 25. o-, m- y p-sulfofenoles,
 tiofenol,
 ácido tioglicólico,
 ácido di-metilditiocarbámico,
 mercaptobenzotiazol,
 30. tioacetamida,

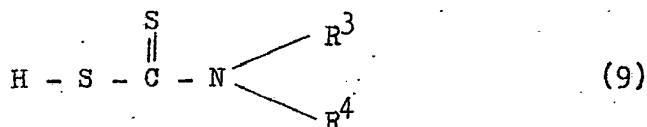
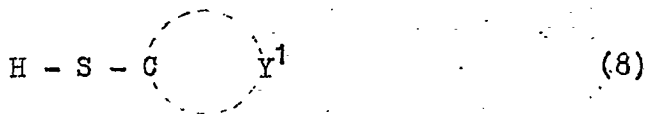
409603



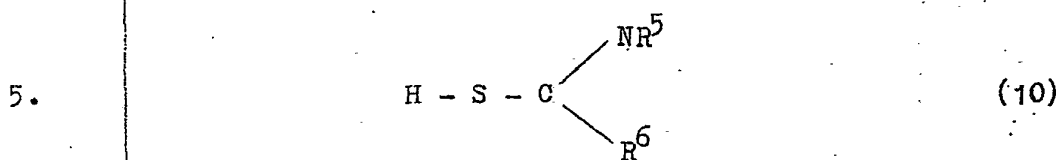
5. metil-,
dimetil-,
etil-,
dietil-,
n-propil,
iso-propil-,
butil-,
hexil y ciclohexilaminas,
toluidina,
10. piperidina,
morfolina,
metoxietilamina,
etanolamina,
ácido aminoacético,
15. anilina-2:4-,
ácidos 2:5- y 3:5-disulfónico,
ácidos ortanílico, metanílico y sulfanílico,
ácidos 2-, 3- y 4-aminobenzóico,
ácidos 4- y 5-sulfo-2-aminobenzóico,
20. 4- y 5-sulfo-*o*-toluidinas,
ácido 5-amino-2-hidroxibenzóico,
ácido 2-amino-etanosulfónico,
ácidos amino-naftaleno mono- y disulfónicos y
ácido N-metilaminoetanosulfónico;
25. también, los productos de condensación secundaria
de cloruro cianúrico con:
sulfitos de metales alcalinos,
tiocianatos de metales alcalinos,
fenoles y tiofenoles,
30. que contienen un sustituyente electronegativo, y com-



puestos de fórmula:



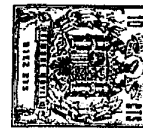
y



en donde Y^1 , R^3 , R^4 , R^5 y R^6 se definen como anteriormente.

- Para introducir un grupo reactivo del tipo descrito por la fórmula (5), puede hacerse reaccionar el compuesto de fórmula (6) con una N,N'-bis-(cloro-s-triazinil)diamina en la cual por lo menos uno de los grupos cloro-s-triazina contiene dos átomos de cloro, por ejemplo, el producto de reacción de cualquiera de las diaminas mencionadas anteriormente con dos moles de cloruro cianúrico, o con un mol de cloruro cianúrico y un mol del producto de condensación primaria de cloruro cianúrico y amoníaco, una amina primaria o secundaria o un alcohol o fenol, de los tipos ilustrados anteriormente. Cuando se hace reaccionar con una bis-(dicloro-s-triazinil)diamina, el colorante final obtenido depende de las proporciones reaccionadas; empleando proporciones equimolares, el colorante obtenido contiene un solo residuo trifenilmetano o xanteno y un grupo reactivo de fórmula (5) en la cual R representa un átomo de cloro; por otro lado, empleando dos moles del compuesto de fór-
- 10.
- 15.
- 20.

409603



mula (6) por cada mol de la bis(dicloro-s-triazinil) diamina, el colorante obtenido contiene dos residuos trifenilmetano o xanteno enlazados conjuntamente por el residuo bis(cloro-s-triazinil) diamina.

5. Los nuevos colorantes pueden utilizarse para teñir diversos materiales textiles, por ejemplo, proteínas naturales tales como lana, seda y cuero, superpoliamidas y, más especialmente, materiales textiles de celulosa natural o regenerada tales como algodón, lino y rayón de viscosa. Para teñir mate-
10. riales celulósicos, los colorantes se aplican preferiblemente mediante estampado o teñido del material en combinación con un tratamiento con un agente aceptor de ácido, por ejemplo, sosa cáustica, carbonato sódico, trifosfato sódico o silicato sódico, los cuales pueden aplicarse al material textil antes,
15. durante o después de la aplicación del colorante. Cuando la aplicación se realiza de este modo, los nuevos colorantes reaccionan con la celulosa y dan lugar a tonalidades rojo-amarillento a rojo-azulado brillantes de excelente solidez al lavado y de una solidez a la luz sorprendentemente alta. En
20. adición, la mayoría de los nuevos colorantes proporcionan tonalidades que fluorescen cuando se exponen a la luz ultravioleta. Esta propiedad puede utilizarse con ventaja en la producción de materiales multicoloreados, por ejemplo, median-
25. te los métodos convencionales de estampación de textiles empleados con los colorantes reactivos con celulosa o mediante los métodos más recientemente desarrollados en los cuales se aplica una pluralidad de colorantes reactivos en corrientes a un género textil en movimiento, con el fin de producir un
30. diseño; por ejemplo, como se describe y reivindica en la Memoria británica 1.243.403. Los colorantes pueden usarse, por



ejemplo, en combinación con agentes fluorescentes de abrillan-
tamiento de alta sustentividad para ampliar la gama de tonali-
dades obtenible bajo la influencia de la luz ultravioleta.

5. La invención se ilustra, pero no se limita, por los
siguientes ejemplos, en los cuales las partes se expresan en
peso.

EJEMPLO 1

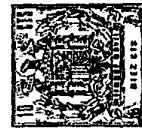
10. Se añaden 5 partes del colorante anhidro CI Acid
Red 52 a 80 partes de ácido clorosulfónico, a una velocidad
tal que la temperatura no sube por encima de 10°C. La solución
se calienta entonces a 70°C y se agita durante 17 horas, se
enfria entonces y se vierte en 450 partes de hielo y 150 par-
tes de agua. El precipitado se filtra rapidamente, se lava
15. también rapidamente con 100 partes de agua fría como el hielo
y se añade a una solución de 5 partes de N-β-hidroxietilen-
diamina en 100 partes de agua. La mezcla se agita a temperatu-
ra ambiente y a pH 9-10 durante 2 horas, tras lo cual el pro-
ducto sólido se filtra y se lava con 50 partes de agua fría
como el hielo.

20. Se disuelven 2 partes de cloruro cianúrico en 100
partes de acetona caliente y la solución se añade a una mezcla
agitada de 50 partes de hielo, 50 partes de agua y 1 parte de
un agente dispersante. Se añade a la suspensión, una solución
de 1,7 partes de ácido metanílico en 50 partes de agua, a
25. 0-5°C y a pH 6-7, y la mezcla se agita a 0-5°C, a pH 6-7, du-
rante ½ hora. La mezcla se filtra, se añade al filtrado el
producto del párrafo 1 y la mezcla se agita a 35-40°C, a pH 9,
durante 1 ½ hora. Se añade sal para dar una concentración de
100 g/l y el precipitado se filtra y se seca.

30. El producto contiene 1,1 átomos de cloro hidrolizable

409603

- 17 -



por mol de colorante. Cuando se aplica a fibras celulósicas en combinación con un agente aceptor de ácido, el producto tiñe las fibras en tonalidades rojo-azuladas brillantes con buena solidez al lavado.

5.

EJEMPLO 2

Si las 5 partes de N- β -hidroxi-etilendiamina empleadas en el ejemplo 1 se reemplazan por 10 partes de etilendiamina acuosa al 60 %, el colorante obtenido tiñe las fibras celulósicas en tonalidades rojo-azuladas brillantes de propiedades similares de solidez.

10.

EJEMPLO 3

Se convierten 5 partes del colorante anhidro CI Acid Red 52 al cloruro de sulfonilo, en la forma descrita en el ejemplo 1. La pasta aislada se añade rápidamente a una solución de 4,5 partes de ácido 1,4-fenilendiamina-2-sulfónico en 150 partes de agua, pH 7 y a 20°C. La mezcla se agita a temperatura ambiente, a pH 6-7, durante 2 horas, obteniéndose una solución clara. Se añade sal para dar una concentración de 150 g/l y se filtra el precipitado. La torta del filtro se disuelve en 100 partes de agua a pH 6-7, se enfría la solución a 0-5°C y se añade a una suspensión de cloruro cianúrico (3 partes), agua (50 partes), hielo (50 partes) y agente dispersante (1 parte). La mezcla se agita durante 1 hora a 0-5°C y pH 6-7, tras lo cual se filtra, añadiéndose 2 partes de dihidrógenofosfato de potasio y 1 parte de hidrógenofosfato de sodio seguido por suficiente sal para dar una concentración de 300 g/l. El precipitado se filtra, se empasta con una parte de dihidrógenofosfato de potasio y se seca en vacío a temperatura ambiente. El producto contiene 2 átomos de cloro hidrolizable por mol de colorante. Cuando se aplica a fibras celulósicas

15.

20.

25.

30.



en combinación con un agente aceptor de ácido, tiñe las fibras en tonalidades malva-rojizas brillantes con buena solidez al lavado.

EJEMPLO 4

5. Si el ácido 1,4-fenilendiamina-2-sulfónico empleado en el ejemplo 3 se reemplaza por una cantidad igual de ácido 1,3-fenilendiamina-4-sulfónico, se obtiene un colorante con propiedades similares de tonalidad y solidez.

EJEMPLO 5

10. Se convierten 10 partes del colorante anhidro CI Acid Red 52 al cloruro de sulfonilo, en la forma descrita en el ejemplo 1. La pasta aislada se añade rápidamente a 100 partes de solución amoniacal fría ($d = 0,88$) y la mezcla se agita a temperatura ambiente, durante 2 horas. La sulfonamida se precipita acidificando a pH 7 con ácido clorhídrico concentrado (36% Tw) y a continuación se filtra, tras lo cual se suspende en una mezcla de acetona (40 partes), agua (100 partes) y agente humectante (1 parte) a 0-5°C y pH 10-11, y se agita vigorosamente mientras se añade, en el transcurso de 1 hora,
15. una solución de 5 partes de cloruro cianúrico en 30 partes de acetona, manteniéndose el pH durante el transcurso de la adición y durante $\frac{1}{2}$ hora más en un valor de 10-11 mediante la adición ocasional de una solución 2N de carbonato sódico, y manteniéndose la temperatura en 0-5°C mediante refrigeración externa. El pH se ajusta entonces a 6-7 por la adición gota a gota de una solución 2N de ácido clorhídrico, y el colorante se aísla por filtración, se lava con 20 partes de agua fría como el hielo y se seca en vacío. El producto contiene 1,8 átomos de cloro hidrolizable por mol de colorante y tiñe las
20. fibras celulósicas, en combinación con un agente aceptor de
- 25.
- 30.



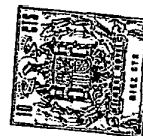
ácido, en tonalidades rojo-azuladas sólidas.

- Los ejemplos de la siguiente tabla, son de colorantes en los cuales el cloruro de sulfonilo del C.I. Acid Red 52 se condensa con un exceso de la diamina de la columna II y el producto así obtenido se acila con el agente acilante descrito en la columna III.

| Ejemplo | II | III | Tonalidad sobre celulosa |
|---------|---|-------------------|--------------------------|
| 6 | Acido 4,4'-diaminodifenil éter-3,3'-disulfónico | Cloruro cianúrico | rojo-azulado |
| 7 | Acido 4,4'-diaminostilbeno-2,2'-disulfónico | " | " |
| 8 | Acido 4,4'-diaminodifenil-2,2'-disulfónico | " | " |
| 9 | Acido 4,4'-diamino-3,3'-dimetildifenil-2,2'-disulfónico | " | " |
| 10 | Acido 4,4'-diamino-3,3'-dime toxidifenil-2,2'-disulfónico | " | Violeta |

EJEMPLO 11

- Se convierten 10 partes del colorante anhidro CI Acid Red 50 al cloruro de sulfonilo, en la forma descrita para el colorante CI Acid Red 52 en el ejemplo 1. La pasta aislada se añade rápidamente a una solución agitada de 1,8 partes de ácido 2,5-diaminobenzenosulfónico en 800 partes de agua y la mezcla se agita a temperatura ambiente, a pH 6-7, durante 18 horas, obteniéndose una solución clara. Se añaden 200 partes de cloruro sódico y el producto se aísla por filtración. A continuación se disuelve en 200 partes de agua, 50 partes de hielo y 1 parte de agente dispersante y, a la solución agitada a 0-5°C, se añade una solución de 1 parte de cloruro cianúrico en 10 partes de acetona. La suspensión se



- agita durante 2 horas a 0-5°C, y pH 6,5, se tamiza y el producto se aísla por la adición de 40 partes de cloruro sódico. El producto se aísla por filtración, se mezcla íntimamente con 0,4 partes de dihidrógeno-ortofosfato de potasio y 0,2 partes de hidrógeno-ortofosfato de disodio y se seca en vacío a temperatura ambiente. Tras el análisis, se encuentra que el colorante contiene 2,2 moles de cloro hidrolizable por mol de colorante y, cuando se aplica a fibras celulósicas en combinación con un agente aceptor de ácido, tiñe las fibras en tonalidades rosadas brillantes con buena solidez al lavado.
- 5.
- 10.

En los ejemplos de la siguiente tabla, el cloruro de sulfonilo procedente de CI Acid Red 50 se condensa con un exceso de la diamina de la columna II y el producto se acila entonces con el agente acilante de la columna III.

| Ejemplo | II | III | Tonalidad sobre celulosa |
|---------|-----------------------------------|---|--------------------------|
| 12 | Etilendiamina | 2,4-dicloro-6-(3'-sulfofenil-amino)-s-triazina | Rosa |
| 13 | Acido 2,5-diaminobencenosulfónico | 2,4-dicloro-6-amino-s-triazina | " |
| 14 | N-(β-hidroxi-etil-etil)endiamina | 2,4-dicloro-6-(3'-sulfofenil-amino)-s-triazina | " |
| 15 | Acido 2,4-diaminobencenosulfónico | 2,4-dicloro-6-(2',5'-disulfofenil-amino)-2-triazina | " |
| 16 | Acido 2,5-diaminobencenosulfónico | 2,4-dicloro-6-(5'-sulfonaf-2'-il-amino)-s-triazina | " |
| 17 | " | 2,4-dicloro-6-(N-w-sulfo-metil-anilino)-s-triazina | " |
| 18 | " | 2,4,6-tricloropirimidina | " |
| 19 | " | 2,4,5,6-tetracloropirimidina | " |
| 20 | " | 5-ciano-2,4,5-tricloropirimidina | " |
| 21 | " | cloruro de 2,3-dicloroquinolina-6-carbonilo | " |

409603

- 21 -



| Ejemplo | II | III | Tonalidad sobre celulosa |
|---------|------------------------------------|--|--------------------------|
| 22 | Acido 2,5-diaminobenceno sulfónico | 4,5-dicloro-6-metil-2-metilsulfonilpirimidina | Rosa |
| 23 | " | Cloruro de β -(4,5-dicloropiridaz-3-onil-1)-propionilo | " |
| 24 | " | Cloruro de 3,6-dicloropiridazina-4-carbonilo | " |
| 25 | " | Cloruro de 2,4-dicloropirimidina-5-sulfonilo | " |
| 26 | Acido 2,5-diaminobenceno sulfónico | Cloruro de 2-clorobenzotiazol-6-carbonilo | " |
| 27 | " | 2,4,6-trifluor-5-cloropirimidina | " |
| 28 | " | Cloruro de β -(2,2,3,3-tetrafluorciclobutil)-acrililo | " |
| 29 | " | Sulfato de carbilo | " |
| 30 | " | 2,4-dicloro-6- $\sqrt{3}$ '-(2"-cloro-4"-s-triazin-6"-ilamino)-4'-sulfofenil-amino/-s-triazina | " |
| 31 | " | 2,4-dicloro-6- $\sqrt{4}$ '-(2"-cloro-4"-m-sulfofenil-amino-s-triazin-6"-il-amino)-3'-sulfofenil-amino/-s-triazina | " |
| 32 | " | Acido 2,5-bis-(2',4'-dicloro-s-triazin-6'-ilamino)-benceno-1,4-disulfónico (1 mol) | " |
| 33 | " | Acido 4,4'-bis-(2",4"-dicloro-s-triazin-6"-ilamino)-stilbena-2,2'-disulfónico (0,5 moles) | " |
| 34 | " | Cloruro de 2,4-dicloropirimidina-5-carbonilo | " |



| Ejem plo | II | II | Tonalidad sobre ce- lulosa |
|-------------|--|--|----------------------------------|
| 35 | Acido 2,5-diaminobence- nosulfónico | Cloruro de ácido β -cloro etilsulfonil-endometi- len-ciclohexanocarboxíli- co | Rosa |
| 36 | " | 2,4-dicloro-6-(4'-sulfo- fenilamino)-s-triazina | " |
| 37 | Acido 2,5-diaminobence- nosulfónico | 2,4-dicloro-6-(2'-metil- 5'-sulfofenilamino)-s- triazina | " |
| 38 | " | 2,4-dicloro-6-(2'-carbo- xi-4'-sulfofenilamino)- s-triazina | " |
| 39 | " | 2,4-dicloro-6-(4'-sulfo- fenoxi)-s-triazina | " |
| 40 | " | 2,4-dicloro-6-metoxi-s- triazina | " |
| 41 | " | 2,4-dicloro-6-(6'-sulfo- naft-2'-ilamino)-s-tri- azina | " |
| 42 | " | 2,4-dicloro-6-(5',7'-di- sulfonaft-2'-ilamino)-s- triazina | " |
| 43 | " | 2,4-dicloro-6-(3',6',8'- trisulfonaft-1'-ilamino)- s-triazina | " |

EJEMPLO 44

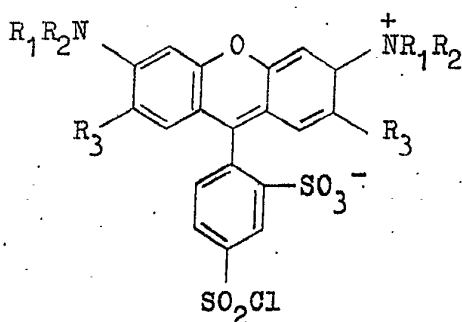
Reemplazando en el ejemplo 1 el CI Acid Red 52 por un peso equivalente del colorante ácido 3,6-bis-N,N-dimetilamino-9-(2',4'-disulfofenil)xanteno, se proporciona, mediante un método similar, un colorante que, cuando se aplica a celulosa en presencia de un agente aceptor de ácido, tiñe las fibras en tonalidades rojo-azulada brillantes de buena solidez al lavado.

409603

- 23 -



A continuación, se proporcionan los ejemplos de la siguiente tabla, en donde los compuestos de fórmula (13) que poseen los grupos $R_1 - R_3$ indicados en la columna II, se convierten al cloruro de monosulfonilo y se hace reaccionar este último con 1 mol de la diamina indicada en la columna III, acilándose el producto con el agente indicado en la columna IV.



(13)

| Ejemplo | II | III | IV | Tonalidad sobre celulosa |
|---------|--|-----------------------------------|---|--------------------------|
| 45 | $R_1 = R_2 = n\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-$ $R_3 = \text{H}$ | Acido 2,5-diaminobencenosulfónico | 2,4-dicloro-6-m-sulfofenilaminos-triazina | rojo-azulada |
| 46 | $R_1 = \text{CH}_3\text{CH}_2-$ $R_2 = R_3 = \text{H}$ | " | " | rojo-amari-llento |
| 47 | $R_1 = R_3 = \text{CH}_3-$ $R_2 = \text{H}$ | " | " | " |
| 48 | $R_1, R_2 = -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ $R_3 = \text{H}$ | " | " | rojo-azulada |
| 49 | $R_1, R_2 = -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ $R_3 = \text{H}$ | " | " | " |

400603



| Ejemplo | II | III | IV | Tonalidad sobre celulosa |
|---------|--|-----------------------------------|---|--------------------------|
| 50 | $R_1, R_2 = -CH_2CH_2OCH_2CH_2-$ $R_3 = H$ | Acido 2,5-diaminobencenosulfónico | 2,4-dicloro-6-m-sulfofenil-amino-s-triazina | roja |
| 51 | $R_2 = 4\text{-nitrofenilo}$ $R_1 = R_3 = H$ | " | " | violeta |
| 52 | $R_2 = 3\text{-nitrofenilo}$ $R_1 = R_3 = H$ | " | " | " |
| 53 | $R_2 = 4\text{-clorofenilo}$ $R_1 = R_3 = H$ | " | " | " |
| 54 | $R_2 = 4\text{-bromofenilo}$ $R_1 = R_3 = H$ | " | " | " |
| 55 | $R_2 = 4\text{-trifluormetil fenilo}$ $R_1 = R_3 = H$ | " | " | " |
| 56 | $R_2 = 3,5\text{-diclorofenilo}$ $R_1 = R_3 = H$ | " | " | " |

EJEMPLO 57

Se convierten 10 partes del colorante anhidro CI Acid Blue 1 al cloruro de monosulfonilo, de forma similar a la del ejemplo 1. La pasta así obtenida se añade a una solución de 5 partes de ácido 1,4-fenilendiamina-2-sulfónico en 600 partes de agua y la mezcla se agita a temperatura ambiente y pH 6-7 hasta obtenerse una solución clara. Se añaden 175 partes de cloruro sódico y el precipitado se filtra y redissuelve en 200 partes de agua. La solución se enfría a 0-5°C y se añaden 50 partes de hielo y 1 parte de agente dispersante. A

00003



5. continuación, se añade una solución de 2 partes de cloruro cianúrico en 10 partes de acetona y la mezcla se agita a 0-5°C, pH 6-7, durante 2 horas, se tamiza y el colorante se aísla salificando con cloruro sódico al 25 %. El producto se aísla por filtración, se mezcla íntimamente con 1 parte de dihidrógeno-ortofosfato de potasio y 0,5 partes de hidrógeno-ortofosfato de disodio y se seca in vacuo. Cuando se aplica a fibras celulósicas en combinación con un agente aceptor de ácido, el colorante tinte las fibras en tonalidades azul-verdosas brillantes sólidas al lavado.

10.

EJEMPLO 58

En lugar de las 10 partes de CI Acid Blue 1 empleadas en el ejemplo 57, se utiliza una cantidad equivalente del colorante preparado por la condensación del ácido benzaldehído-2,4-disulfónico y N,N-dietil-m-toluidina y ulterior oxidación del derivado leuco intermedio. Se obtiene un colorante que tiene una tonalidad y propiedades similares.

15.

EJEMPLO 59

En lugar de las 10 partes de CI Acid Blue 1 empleadas en el ejemplo 57, se utiliza una cantidad equivalente del colorante obtenido por condensación de ácido benzaldehído-2,4-disulfónico y 2-N-etilamina-1,4-xileno y ulterior oxidación del derivado leuco intermedio. Se obtiene un colorante que tiene una tonalidad y propiedades similares.

20.

EJEMPLO 60

En lugar del cloruro cianúrico empleado en el ejemplo 3, se utiliza una cantidad equivalente del producto de condensación primaria de cloruro cianúrico y ácido p-aminobenzóico y la mezcla se agita a 35-40°C durante 4 horas, manteniendo el pH en 6-7 por la adición simultánea de una solución 2N de

25.

30.



carbonato sódico, según sea necesario. El colorante se precipita por la adición de cloruro sódico, se filtra y se seca.

5. Cuando se aplica a textiles celulósicos en presencia de un agente aceptor de ácido, el colorante proporciona tonalidades malva-azuladas brillantes con buena solidez al lavado.

10. En lugar del producto de condensación de cloruro cianúrico y ácido p-aminobenzóico, empleado anteriormente, puede usarse una cantidad equivalente del producto de condensación de cloruro cianúrico y cualquiera de los siguientes productos.

| | |
|--|------------|
| Acido N-metilmetanílico | Ejemplo 61 |
| Acido m-aminobenzóico | Ejemplo 62 |
| Acido 2-naftilamina-4,8-disulfónico | Ejemplo 63 |
| Acido anilina-3,5-disulfónico | Ejemplo 64 |
| 15. Acido 2-aminotolueno-5-sulfónico | Ejemplo 65 |
| 3- β -sulfatoetilsulfonilanilina | Ejemplo 66 |
| 4- β -sulfatoetilsulfonilanilina | Ejemplo 67 |
| Fenol | Ejemplo 68 |

20. obteniéndose un colorante de tonalidad similar. Sobre textiles celulósicos, el colorante tiene buena solidez a los tratamientos en húmedo.

N O T A

=====

25. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse 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 Inglaterra con el nº 58.228/71 de 15 de diciembre de 1971, acogiéndose

30. por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Inter-

MM

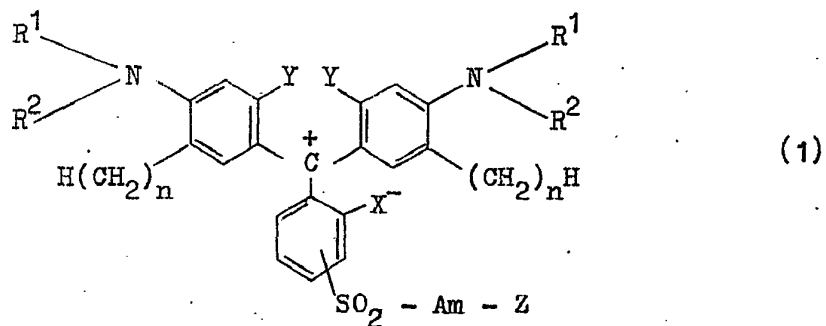
409603



nacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COLORANTES REACTIVOS CON CELULOSA; caracterizándose por lo siguiente:

5.

1.- Procedimiento para la obtención de colorantes reactivos con celulosa, de fórmula general:



10.

en la que R¹ representa hidrógeno o un grupo alquilo y R² representa un grupo alquilo, arilo o arilo sustituido, o R¹ y R² forman junto con el átomo de nitrógeno, un anillo heterocíclico de 5 ó 6 miembros; cada n representa independientemente 0 ó 1, cada Y representa independientemente hidrógeno, un grupo metilo o los dos juntos representan un átomo de oxígeno;

15.

X⁻ representa SO₃⁻ o puede ser CO₂ en el caso de que Y, Y sea -O-; Am es el grupo NH o un radical amina o diamina que tiene el grupo SO₂ unido al nitrógeno o a uno de los dos átomos de nitrógeno; y Z es un grupo reactivo con celulosa unido a un

20.

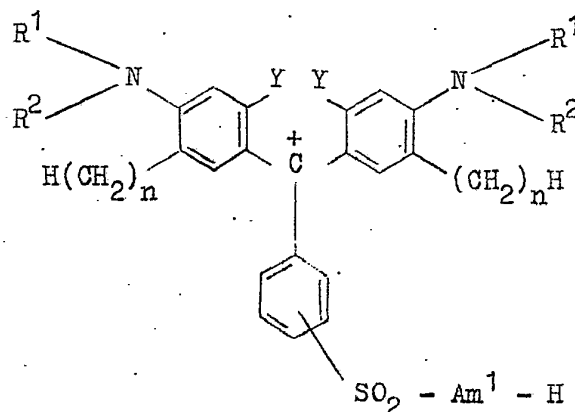
átomo de carbono o nitrógeno del radical Am; caracterizado porque comprende hacer reaccionar un compuesto de fórmula general:

409603

- 28 -



- 2 FEB 1973



(6)

en la que los símbolos R^1 , R^2 , X^- , Y y n se definen como anteriormente y Am^1 representa $-NH-$ o el radical de una diamina, con el anhídrido o haluro de un ácido en los cuales el radical ácido contiene un sustituyente capaz de reaccionar químicamente con la fibra para formar un enlace químico, o un compuesto heterocíclico que contiene un átomo de halógeno enlazado a un átomo de carbono del núcleo heterocíclico y también un sustituyente reactivo del tipo antes mencionado.

5.

10.

2.- Procedimiento para la obtención de colorantes reactivos con celulosa, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 28 hojas escritas a máquina por una sola cara.

15.

Madrid, - 2 FEB. 1973

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

J. GOMEZ ACEBU Y RODEZ
p. p. Firmador L. Gasta Escrituras