

30 MAR 1972



PATENTE DE INVENCION

=====
ICI CASE D.24567(2)-SPAIN.

409604

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.

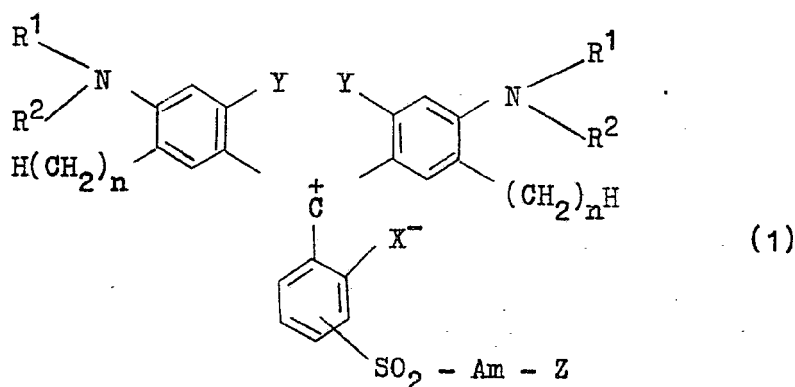
5. Se ha descubierto que pueden obtenerse colorantes



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 R^1 representa hidrógeno o un grupo alquilo y R^2 representa un grupo alquilo, arilo o arilo sustituido, o R^1 y R^2 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

15.

grupo metilo o los dos radicales Y representan conjuntamente un átomo de oxígeno, X^- representa SO_3^- ó puede ser CO_2^- en el caso de que Y, Y sea -O-, Am es un radical amina o diamina que tiene el grupo SO_2 enlazado al nitrógeno o a uno de los

20.

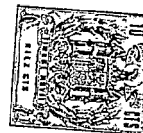
dos átomos de nitrógeno, y Z es un grupo reactivo con celulosa enlazado a un átomo de carbono o de nitrógeno del radical Am.

Los grupos alquilo representados por R^1 y R^2 en la



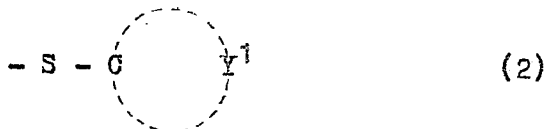
fórmula (I) pueden ser de cualquier longitud pero con preferencia se eligen aquellos que contienen hasta 4 átomos de carbono, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo y n-butilo.

5. Como ejemplos de radicales 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 o bromo, por CF_3 o por NO_2 .
10. 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,
25. tetrafluorciclobutiletanilcarbonilo, trifluorciclobutenoenil carbonílico, 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.
30. Como ejemplos de tales radicales heterocíclicos,

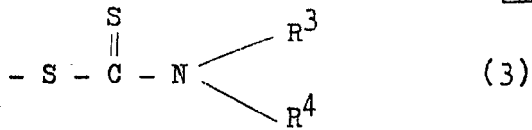
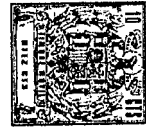


pueden mencionarse:

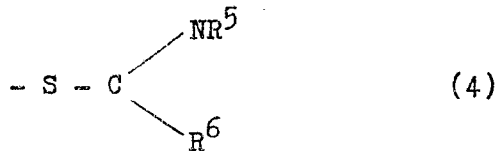
- 2:3-dicloro-quinoxalina-5- ó 6 -6-sulfonilo,
 - 2:3-dicloro-quinoxalina-5- ó 6 -6-carbonilo,
 - 5. 2:4-dicloro-quinazolina-6- ó 7-sulfonilo,
 - 2:4:6-tricloro-quinazolina-7- ó 8-sulfonilo,
 - 2:4:7- ó 2:4:8-tricloro-quinazolina-6-sulfonilo,
 - 2:4-dicloro-quinazolina-6-carbonilo,
 - 1:4-dicloro-ftalazina-6-carbonilo,
 - 10. 4:5-dicloro-piridaz-6-on-1-ilo,
 - 2:4-difluor-5-cloro-pirimid-6-ilo,
 - 2:4-dicloro-pirimidina-5-carbonilo,
 - 2-metil-sulfonil-5-cloro-6-metil-pirimid-4-ilo,
 - 4(4:5-dicloro-piridaz-6-on-1-il)benzoilo,
 - 15. 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 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 sustituyente electronegativo, tal como sulfofenoxi, sulfofeniltio, nitrosulfofenoxi, disulfofenoxi y sulfonaftoxi, o un grupo de fórmula:



- 25. en donde Y¹ representa un grupo de átomos necesarios para formar un anillo heterocíclico de 5 ó 6 miembros que puede llevar sustituyentes o formar parte de un sistema anular fusionado; o un grupo de amonio cuaternario, por ejemplo, un grupo piridinio; o un grupo de fórmula:



5. 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:



10. 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.
- 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 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:

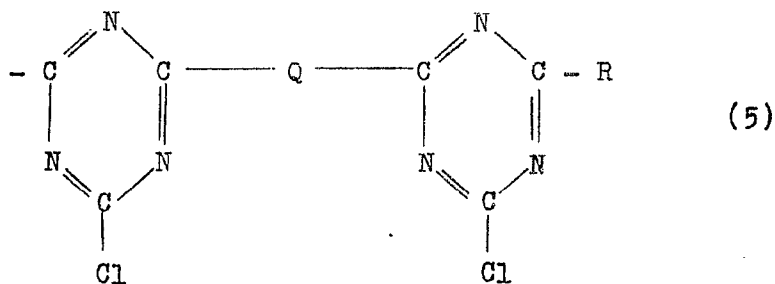
- 5. Metilamino,
- 10. etilamino,
- dimetilamino,
- β -hidroxietilamino,
- di-(β -hidroxietil)-amino
- β -cloroetilamino,
- 15. ciclohexilamino,
- anilino,
- sulfofenilamino.
- disulfofenilamino,
- N-metilsulfofenilamino,
- 20. N- β -hidroxietilsulfofenilamino,
- mono-, di- y tri-sulfonaftilamino,
- sulfo-o-tolilamino,
- carboxifenilamino y sulfocarboxifenilamino,
- N- ω -sulfometilfenilamino,
- 25. metoxi, etoxi y butoxi,
- fenoxi, metilfenoxi y clorofenoxi, y
- feniltio.
- Dentro de la categoría de los sustituyentes no reactivos, entran los átomos de cloro o los grupos ciano, ni-
- 30. tro, carboxi y carbalcoxi en la posición 5 de un radical piri-



midilo.

Alternativamente, el segundo sustituyente sobre un 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:

5.

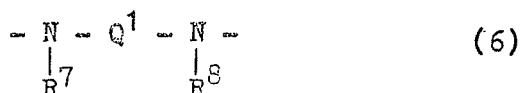


10.

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:

15.



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-

20.



y hexa-metilenos, $-C_2H_4NHC_2H_4-$, $-C_2H_4(NHC_2H_4)_2-$ y $C_2H_4OC_2H_4$, o un radical divalente de la serie bencénica o naftalénica que contiene preferiblemente uno o dos grupos ácido sulfónico, por ejemplo, un radical mono- ó di-sulfofenileno o un radical disulfonaftileno, o un radical divalente de las series estilbena, difenilóxido, difenilmetano, difenilurea, difenoxietano o difenilamina, que contiene preferiblemente 1 ó 2 grupos ácido sulfónico.

5.

Una clase especial de los nuevos colorantes, son aquellos en los cuales el grupo reactivo toma la forma de la fórmula (5), siendo el radical R un segundo residuo trifenilmetano o xanteno enlazado a través de un radical $-SO_2Am-$ como en la fórmula (1).

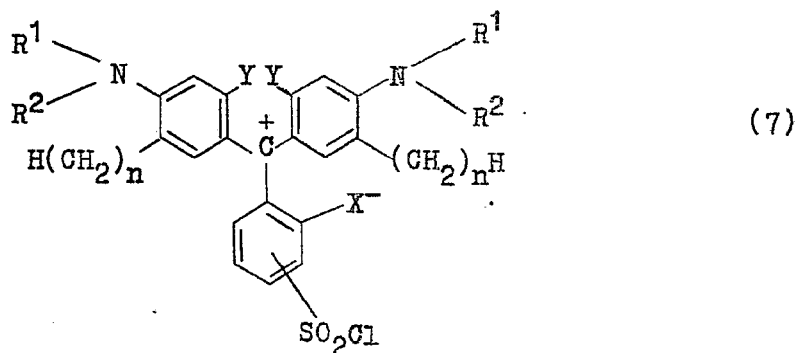
10.

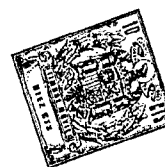
El símbolo Am puede representar, por ejemplo, un radical anilina que tiene Z unido a uno de los átomos de carbono del anillo bencénico. Más especialmente, sin embargo, Am representa el radical de cualquier diamina alifática, aromática o heterocíclica que tiene un átomo de hidrógeno acilable sobre cada uno de los átomos de nitrógeno, del tipo anteriormente descrito en conexión con el símbolo Q.

15.

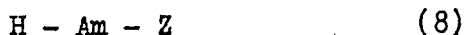
20.

El procedimiento de la invención para preparar los nuevos colorantes, comprende la reacción conjunta de un compuesto de fórmula:





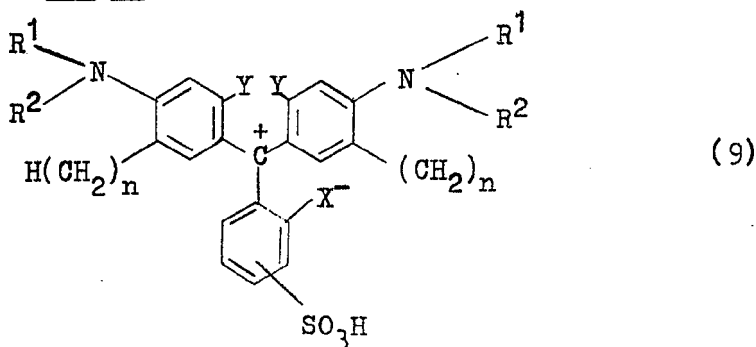
con una amina o diamina de fórmula:



teniendo los símbolos R^1 , R^2 , X^- , Y , Z , Am y n los significados anteriormente dados.

5. El procedimiento anterior se lleva a cabo convenientemente agitando una mezcla de los reactantes en un medio acuoso, preferiblemente a una temperatura de 10 a 40°C y con preferencia a un pH de 5 a 7.

10. Los compuestos de fórmula (7) pueden obtenerse en general formando un compuesto de fórmula (9), por métodos conocidos per se, y convirtiéndolo al sulfoncloruro



Como ejemplos de compuestos de fórmula (8), pueden mencionarse:

15. 3- ó 4-β-sulfatoetilsulfonilanilina,
4-metil-3-β-sulfatoetilsulfonilanilina,
2-metoxi-5-β-sulfatoetilsulfonilanilina

20. y también los productos de condensación de diaminas y los haluros o anhídridos de ácidos de los cuales el radical ácido contiene un sustituyente capaz de reaccionar químicamente con la fibra para formar un enlace químico, o compuestos heterocíclicos que contienen un átomo de halógeno unido a un átomo de carbono del núcleo heterocíclico y también un sustituyente reactivo del tipo anteriormente indicado.



Como ejemplos de diaminas que pueden emplearse, se mencionan:

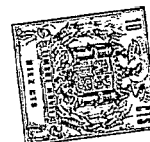
- piperazina,
diaminas alifáticas, por ejemplo, alquilendiaminas
5. y otros compuestos α, ω -diaminó alifáticos, por ejemplo:
etilendiamina,
1,2- y 1,3-propilendiamina,
1,6-hexilendiamina,
diethylentriamina,
10. triethylentetramina,
di-(β -aminoetil) éter,
diaminas aromáticas de las series bencénica y naf-
talénica, más especialmente aquellas que contienen 1 ó 2 gru-
pos SO_3H , por ejemplo:
15. m- y p-fenilendiamina,
ácidos 1,3-fenilendiamina-4-sulfónico y 4,6-disul-
fónico,
ácidos 1,4-fenilendiamina-2-sulfónico y 2,5-disulfó-
nico,
ácidos 2,6-naftilendiamina-4-sulfónico y 4,8-disul-
fónico,
ácidos 1,5-naftilendiamina-2- y 4-sulfónico y 3,7-
disulfónico,
20. ácidos 4,4'-diaminodifenil-2-sulfónico y 2,2'-disul-
fónico,
ácido 4,4'-diaminoestilbeno-2,2'-disulfónico,
ácidos 4,4'-diaminodifenilurea-2,2'- y 3,3'-disulfó-
nicos,
ácido 4,4'-diaminodifenilamina-2,2'-disulfónico,
ácido 4,4'-diaminodifenoxietano-2,2'-disulfónico,
25. ácido 4,4'-diaminodifenilmetano-2,2'-disulfónico,
ácidos 4,4'-diaminoazobenceno-2-sulfónico y 2,2-di-
sulfónico,



ácidos N-metil y N-etil-1,4-fenilendiamina-2-sulfónico,

N-(β -hidroxietil)etilendiamina.

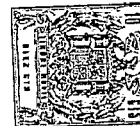
- Como ejemplos de haluros o anhídridos de ácidos o de compuestos heterocíclicos que pueden ser empleados, pueden mencionarse, por ejemplo, sulfato de carbilo y los anhídridos o haluros de ácido de ácidos alifáticos α, β -insaturados, tales como anhídrido cloromaléico, cloruro de propiolilo y cloruro de acrililo, los cloruros de ácido de ácidos alifáticos halogenados, por ejemplo,
5. cloruro de cloroacetilo,
cloruro de sulfocloroacetilo,
cloruro de β -bromo y β -cloro-propionilo,
cloruros de α - β -dicloro y dibromo-propionilo,
10. cloruro de 2,2,3,3-tetrafluorociclobutano carbonilo
cloruro de β -(2,2,3,3-tetrafluorociclobutil)acrililo,
cloruro de 2,3,3-trifluorociclobut-1-enocarbonilo,
cloruro de β -(2,3,3-trifluorociclobut-1-enil)acrililo,
15. Así como los compuestos heterocíclicos que contienen 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:
20. cloruros de 2:3-dicloro-quinoxalina-5- y -6-carbonilo,
25. 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,



- 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,
5. 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,
10. 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,
15. 5-etoxicarbonil-2:4-dicloropirimidina,
cloruro de 2:4-dicloropirimidina-5-carbonilo,
bromuro cianúrico,
cloruro cianúrico,
así como los productos de condensación primaria de
20. bromuro o cloruro cianúrico con amoniaco, un sulfito o tio-
cianato de metal alcalino o un mercaptan orgánico, compuesto
hidroxi o una amina orgánica primaria o secundaria, por ejem-
plo:
25. Metanol,
etanol,
iso-propanol,
fenol,
o-, m- y p-clorofenoles,
o-, m- y p-cresoles,
30. o-, m- y p-sulfofenoles,



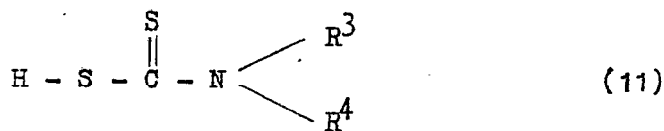
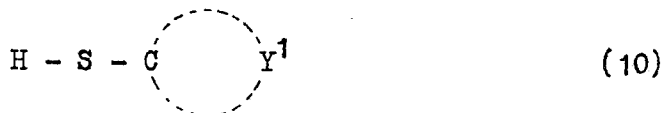
5. tiofenol,
ácido tioglicólico,
ácido di-metilditiocarbámico,
mercaptobenzotiazol,
tioacetamida,
metil,
dimetil-,
etil-,
dietil-,
10. n-propil,
iso-propil-,
butil-,
hexil y ciclohexilaminas,
toluidina,
15. piperidina,
morfolina,
metoxietilamina,
etanolamina,
ácido aminoacético,
20. anilina-2:4-,
ácidos 2:5- y 3:5-disulfónico,
ácidos ortanílico, metanílico y sulfanílico,
ácidos 2-, 3- y 4-aminobenzóico,
ácidos 4- y 5-sulfo-2-aminobenzóico,
25. 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;
30. también, los productos de condensación secundaria



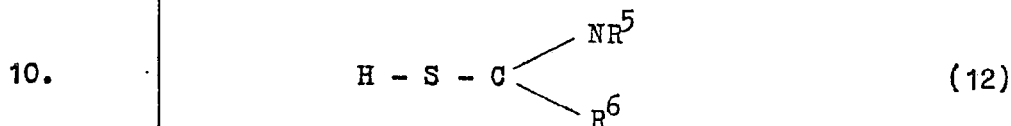
de cloruro cianúrico con:

sulfitos de metales alcalinos,
tiocianatos de metales alcalinos,
fenoles y tiofenoles,

5. que contienen un sustituyente electronegativo, y com
puestos de fórmula:



y



en donde Y¹, R³, R⁴, R⁵ y R⁶ se definen como anteriormente.

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 materiales 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, 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-

15.

20.



- amarillento a rojo-azulado brillantes de excelente solidez al lavado y de una solidez a la luz sorprendentemente alta. En 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, mediante 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 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 abrillantamiento de alta sustentividad para ampliar la gama de tonalidades obtenible bajo la influencia de la luz ultravioleta.
- 5.
- 10.
- 15.

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

20. EJEMPLO 1

- Se añaden 5 partes del colorante anhidro CI Acid Red 52 a 80 partes de ácido clorosulfónico, a un régimen tal que la temperatura no se eleve por encima de 10°C. La solución se calienta entonces a 70°C y se agita durante 17 horas, se enfría luego y se vierte en 450 partes de hielo y 150 partes de agua. El precipitado se filtra rápidamente, se lava también rápidamente con 100 partes de agua fría como el hielo y se añade a una solución agitada de 4 partes de 4- β -sulfato-etilsulfonilaniлина en 300 partes de agua y 1 parte de agente dispersante. La mezcla se agita a 20-25°C, pH 5,5-6,5 durante
- 25.
- 30.



3 horas y se tamiza a continuación. El colorante se obtiene salificando con cloruro sódico al 25 % p/v y se recoge por filtración, secándose en vacío a 40°C. Cuando se aplica a fibras celulósicas en combinación con un agente aceptor de ácido, tiñe las fibras en tonalidades rojo-azuladas brillantes con buenas propiedades de solidez.

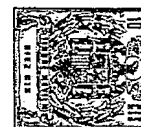
5. La siguiente tabla describe otros ejemplos de la invención obtenidos de forma similar a la descrita en el ejemplo 1, por tratamiento de un compuesto de fórmula (2) en la cual los dos símbolos Y representan -O- y teniendo R¹, R² y n los significados indicados en las columnas 2, 3 y 4, con ácido clorosulfónico, y haciendo reaccionar el sulfoncloruro derivado con la amina indicada en la columna 5.



Ejemplo	R ₁	R ₂	n	Amina	Tonalidad sobre celulosa
2	CH ₃ CH ₂ -	CH ₃ CH ₂ -	0	3-(β-sulfatoetil sulfonil)-anilina	rojo-azulada
3	"	"	0	2-metoxi-5-(β-sulfatoetil sulfonil)-anilina	"
4	"	"	0	2-metoxi-5-metil-4-(β-sulfatoetil sulfonil)-anilina	"
5	"	H	1	"	rojo-amarillenta
6	"	"	1	2-metoxi-5-(β-sulfatoetil sulfonil)-anilina	"
7	"	"	1	3-(β-sulfatoetil sulfonil)-anilina	"
8	"	"	1	4-(β-sulfatoetil sulfonil)-anilina	"
9	CH ₃	CH ₃	0	"	rojo-azulada
10	CH ₃ CH ₂ -	H	0	3-(β-sulfatoetil sulfonil)-anilina	rojo-amarillenta
11	CH ₃	"	1	"	"
12	CH ₃ CH ₂ CH ₂ -	"	1	"	"
13	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	"	1	"	"
14	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	0	4-(β-sulfatoetil sulfonil)-anilina	rojo-azulada
15	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	0	"	"
16	-CH ₂ CH ₂ -O-CH ₂ CH ₂ -	-CH ₂ CH ₂ -O-CH ₂ CH ₂ -	0	"	rojo-amarillenta
17	-CH ₂ CH ₂ -SO ₂ -CH ₂ CH ₂ -	-CH ₂ CH ₂ -SO ₂ -CH ₂ CH ₂ -	0	3-(β-sulfatoetil sulfonil)-anilina	"
18	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	0	2-(β-aminoetil amino)-4-cloro-6-m-sulfanilino)-2-s-triazina	rojo-azulado
19	H	CH ₃	0	2-(4'-amino-3'-sulfoanilino)-4-cloro-6-(m-sulfoanilino)-s-triazina	"

POOR QUALITY

Ejemplo	R ₁	R ₂	n	Amina
2	CH ₃ CH ₂ -	CH ₃ CH ₂ -	0	3-(β-su
3	"	"	0	2-metoxi
4	"	"	0	2-metoxi
5	"	H	1	
6	"	"	1	2-metoxi
7	"	"	1	3-(β-su
8	"	"	1	4-(β-su
9	CH ₃	CH ₃	0	
10	CH ₃ CH ₂ -	H	0	3-(β-su
11	CH ₃	"	1	
12	CH ₃ CH ₂ CH ₂ -	"	1	
13	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	"	1	
14	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -		0	4-(β-su
15	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -		0	
16	-CH ₂ CH ₂ -O-CH ₂ CH ₂ -		0	
17	-CH ₂ CH ₂ -SO ₂ -CH ₂ CH ₂ -		0	3-(β-su
18	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	0	2-(β-an sulfoani
19	H	CH ₃	0	2-(4'-an (m-sulfic



Amina	Tonalidad sobre celulosa
3-(β -sulfatoetilsulfonil)-anilina	rojo-azulada
2-metoxi-5-(β -sulfatoetilsulfonil)-anilina	"
2-metoxi-5-metil-4-(β -sulfatoetilsulfonil)- anilina	"
"	rojo-amarillenta
2-metoxi-5-(β -sulfatoetilsulfonil)-anilina	"
3-(β -sulfatoetilsulfonil)-anilina	"
4-(β -sulfatoetilsulfonil)-anilina	"
"	rojo-azulada
3-(β -sulfatoetilsulfonil)-anilina	rojo-amarillenta
"	"
"	"
"	"
4-(β -sulfatoetilsulfonil)-anilina	rojo-azulada
"	"
"	rojo-amarillenta
3-(β -sulfatoetilsulfonil)-anilina	"
2-(β -aminoetilamino)-4-cloro-6-m- sulfoanilino)-2-s-triazina	rojo-azulado
2-(4'-amino-3'-sulfoanilino)-4-cloro-6- (m-sulfoanilino)-s-triazina	"

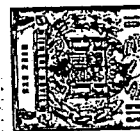


Los ejemplos de la siguiente tabla, son de colorantes en los cuales el cloruro de sulfonilo del C.I. Acid Red 52 se condensa con el producto de condensación de cantidades equimolares de la diamina de la columna II y el agente acilante descrito en la columna III.

Ejemplo	II	III	Tonalidad sobre celulosa
20	Acido 4,4'-diaminodifeniléter-3,3'-disulfónico	Cloruro cianúrico	rojo-azulada
21	Acido 4,4'-diaminoestilbeno-2,2'-disulfónico	"	"
22	Acido 4,4'-diaminodifenil-2,2'-disulfónico	"	"
23	Acido 4,4'-diamino-3,3'-dimetildifenil-2,2'-disulfónico	"	"
24	Acido 4,4'-diamino-3,3'-dimetoxidifenil-2,2'-disulfónico	"	Violeta

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

Ejemplo	II	III	Tonalidad sobre celulosa
25	Etilendiamina	2,4-dicloro-6-(3'-sulfofenil-amino)-s-triazina	Rosa
26	Acido 2,5-diaminobenzenosulfónico	2,4-dicloro-6-amino-s-triazina	"
27	N-β-hidroxi-etil-etilendiamina	2,4-dicloro-6-(3'-sulfofenil-amino)-s-triazina	"



Ejemplo	II	III	Tonalidad sobre celulosa
28	Acido 2,4-diaminobencenosulfónico	2,4-dicloro-6-(2',5'-disulfofenilamino)-2-triazina	Rosa
29	Acido 2,5-diaminobencenosulfónico	2,4-dicloro-6-(5'-sulfonaf-2'-ilamino)-s-triazina	"
30	"	2,4-dicloro-6-(N-W-sulfometilanilino)-s-triazina	"
31	"	2,4,6-tricloropirimidina	"
32	"	2,4,5,6-tetracloropirimidina	"
33	"	5-ciano-2,4,5-tricloropirimidina	"
34	"	cloruro de 2,3-dicloroquinaxalina-6-carbonilo	"
35	"	4,5-dicloro-6-metil-2-metilsulfonilpirimidina	"
36	"	Cloruro de β -(4,5-dicloropiridaz-3-onil-1)-propionilo	"
37	"	Cloruro de 3,6-dicloropiridazina-4-carbonilo	"
38	"	Cloruro de 2,4-dicloropirimidina-5-sulfonilo	"
39	"	Cloruro de 2-clorobenzotiazol-6-carbonilo	"
40	"	2,4,6-trifluor-5-cloropirimidina	"
41	"	Cloruro de β -(2,2,3,3-tetrafluorciclobutil)-acrililo	"
42	"	Sulfato de carbilo	"
43	"	2,4-dicloro-6- β '-(2"-cloro-4"-s-triazin-6"-ilamino)-4'-sulfofenilamino- γ -s-triazina	"



Ejemplo	II	III	Tonalidad sobre celulosa
44	Acido 2,5-diaminobenceno sulfónico	2,4-dicloro-6-(4'-(2"-cloro-4"-m-sulfofenil-amino-s-triazin-6"-il-amino)-3'-sulfofenil-amino)-s-triazina	Rosa
45	"	Acido 2,5-bis-(2',4'-dicloro-s-triazin-6'-ilamino)-benceno-1,4-disulfónico (1 mol)	"
46	"	Acido 4,4'-bis-(2",4"-dicloro-s-triazin-6"-ilamino)-stilbena-2,2'-disulfónico (0,5 moles)	"
47	"	Cloruro de 2,4-dicloro pirimidina-5-carbonilo	"
48	"	Cloruro de ácido β-cloroetil-sulfonil-endo-metilen-ciclohexanocarboxílico	"
49	"	2,4-dicloro-6-(4'-sulfofenilamino)-s-triazina	"
50	"	2,4-dicloro-6-(2'-metil-5'-sulfofenilamino)-s-triazina	"
51	"	2,4-dicloro-6-(2'-carboxi-4'-sulfofenilamino)-s-triazina	"
52	"	2,4-dicloro-6-(4'-sulfofenoxi)-s-triazina	"
53	"	2,4-dicloro-6-metoxi-s-triazina	"
54	"	2,4-dicloro-6-(6'-sulfonaf-2'-ilamino)-s-triazina	"
55	"	2,4-dicloro-6-(5',7'-disulfonaf-2'-ilamino)-s-triazina	"
56	"	2,4-dicloro-6-(3',6',8'-trisulfonaf-1'-ilamino)-s-triazina	"



EJEMPLO 57

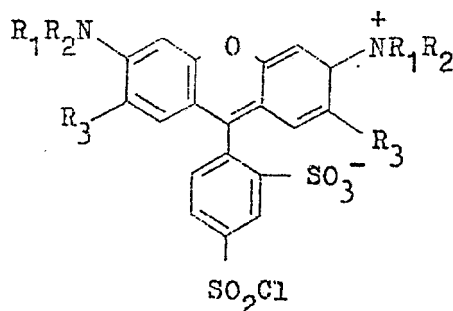
Reemplazando en el ejemplo 1 el Acid Red 52 por un peso equivalente del colorante ácido 3,6-bis-N,N-dimetil-amino-9-(2',4'-disulfofenil)xanteno, se proporciona, mediante un método similar, un colorante que, cuando se aplica a celulosa en presencia de un agente aceptor de ácido, tiñe las fibras en tonalidades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

5.

10.

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 el producto de condensación de cantidades equimolares de la diamina indicada en la columna III, y el agente indicado en la columna IV.

15.

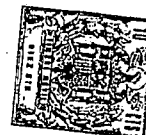


(13)

Ejemplo	II	III	IV	Tonalidad sobre celulosa
58	$R_1=R_2 = nCH_3CH_2CH_2-$ $R_3=H$	Acido 2,5-di aminobenceno sulfónico	2,4-dicloro-6- m-sulfofenil- amino-s-triazina	rojo- azulada
59	$R_1=CH_3CH_2-$ $R_2 = R_3 = H$	"	"	rojo- amarillenta



Ejemplo	II	III	IV	Tonalidad sobre celulosa
60	$R_1 = R_3 = \text{CH}_3-$	Acido 2,5-diamino-bencenosulfónico	2,4-dicloro-6-m-sulfofenil-amino-s-triazina	rojo-amarillenta
61	$R_1, R_2 = -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ $R_3 = \text{H}$	"	"	rojo-azulada
62	$R_1, R_2 = -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ $R_3 = \text{H}$	"	"	"
63	$R_1, R_2 = -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ $R_3 = \text{H}$	"	"	roja
64	$R_2 = 4\text{-nitrofenilo}$ $R_1 = R_3 = \text{H}$	"	"	violeta
65	$R_2 = 3\text{-nitrofenilo}$ $R_1 = R_3 = \text{H}$	"	"	"
66	$R_2 = 4\text{-clorofenilo}$ $R_1 = R_3 = \text{H}$	"	"	"
67	$R_2 = 4\text{-bromofenilo}$ $R_1 = R_3 = \text{H}$	"	"	"
68	$R_2 = 4\text{-trifluorometil fenilo}$ $R_1 = R_3 = \text{H}$	"	"	"
69	$R_2 = 3,5\text{-diclorofenilo}$ $R_1 = R_3 = \text{H}$	"	"	"

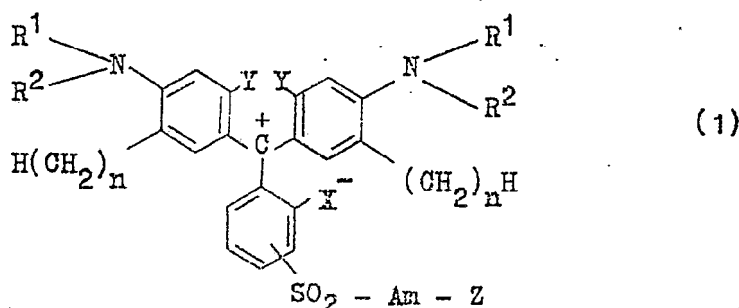


N O T A

=====

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 por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales 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 OBTENCIÓN DE COLORANTES REACTIVOS CON CELULOSA; caracterizándose por lo siguiente:

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

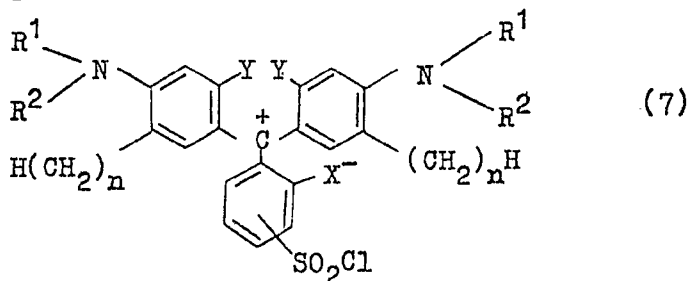


en la que R¹ representa hidrógeno o un grupo alquilo y R² representa un grupo alquilo, arilo o arilo sustituido, o R¹ y R² junto con el átomo de nitrógeno forman un anillo heterocíclico de 5 ó 6 miembros, cada n representa independientemente 0 ó 1, cada Y representa independientemente hidrógeno, un grupo metilo o los dos representan conjuntamente un átomo de oxígeno, X⁻ representa SO₃⁻ o pueda ser CO₂⁻ en el caso de que Y, Y sea -O-, Am es un radical amina o diamina que tiene



el grupo SO₂ unido al átomo de nitrógeno o a uno de los dos átomos de nitrógeno, y Z es un grupo reactivo con celulosa unido a un átomo de carbono o nitrógeno del radical Am; caracterizado porque se hace reaccionar un compuesto de fórmula:

5.



con una amina o diamina de fórmula:



en cuyas fórmulas, R¹, R², X⁻, Y, Z, Am y n se definen como anteriormente.

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 24 hojas escritas a máquina por una sola cara.

15.

30 MAR. 1973

Madrid,

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

L. GOMEZ ACEBO Y MUÑOZ
 P. Elmador L. Gago Ferrández