

30



PATENTE DE INVENCION

ICI CASE D.24567(3)-SPAIN.

409605

Int. Cl.²: C09B, D21C // D06P

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COLORANTES
REACTIVOS CON CELULOSA.

=====

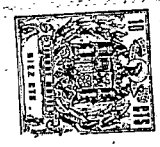
Solicitante: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad inglesa,
residente en Imperial Chemical House, Millbank,
Londres, S.W.1., Inglaterra.

=====

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

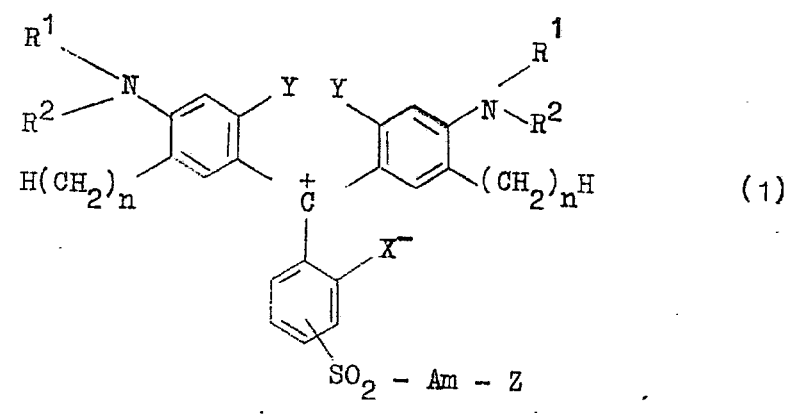
**POOR
QUALITY**



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 átomo de oxígeno, 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 enlazado al nitrógeno o a uno de los dos átomos de nitrógeno, y Z es un grupo 2-cloro-4-amino-s-triazina-6-ilo en el cual el grupo amino puede estar sustituido.

15.

20.

Los grupos alquilo representados por R¹ y R² en la fórmula (1) pueden ser de cualquier longitud pero con prefe-

409605

- 3 -



rencia se eligen aquellos que contienen hasta 4 átomos de carbono, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo y n-butilo.

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 .

Como ejemplos de grupos amino sobre el núcleo triazina pueden mencionarse, por ejemplo, los grupos amino primario así como los grupos amino mono- o disustituidos, por ejemplo, grupos mono- y dialquilamino en los cuales los grupos alquilo contienen preferiblemente hasta 4 átomos de carbono, y que pueden contener también sustituyentes, por ejemplo, grupos hidroxilo o alcoxi, y grupos fenilamino y naftilamino conteniendo preferiblemente sustituyentes ácido sulfónico; de todos estos grupos, pueden mencionarse:

Metilamino,

etilamino,

dimetilamino,

β -hidroxietilamino,

di-(β -hidroxietil)-amino,

β -cloroetilamino,

ciclohexilamino,

anilino,

sulfofenilamino,

disulfofenilamino,

N-metilsulfofenilamino,

N- β -hidroxietilsulfofenilamino,

mono-, di- y tri-sulfonaftilamino,



- n-butilo y γ -hidroxipropilo, y Q^1 es un radical alifático o aromático, por ejemplo, un radical alquileo, poli(alquilenimino) o dialquilóxido, por ejemplo, etileno, propileno, tri-, tetra- 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.

- Una clase especial de los nuevos colorantes, son aquellos en los cuales el grupo reactivo toma la forma de la fórmula (2), siendo el radical R un segundo residuo trifenilmetano o xanteno enlazado a través de un radical $-SO_2Am-$ como en la fórmula (1).

- 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.

- El procedimiento de la invención para preparar los nuevos colorantes, comprende hacer reaccionar un colorante reactivo con celulosa de fórmula (1) en la cual Z es un grupo dicloro-s-triazina, con amoníaco o una amina.

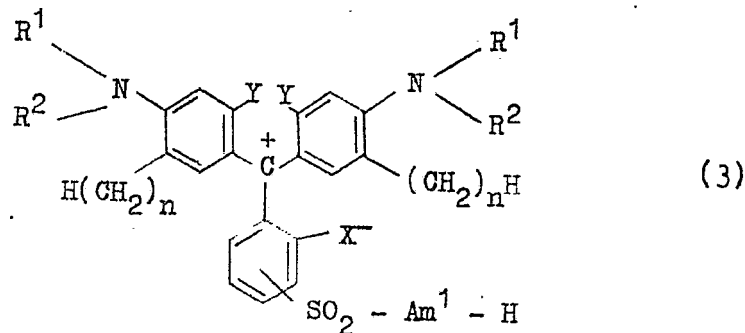
- La reacción puede efectuarse agitando conjuntamente los reactantes en un medio acuoso a una temperatura adecuada que, en general, estará comprendida entre 30-95°C, y manteniend



do el pH en un valor apropiado mediante la adición de un agente aceptor de ácido. Si se desea, puede emplearse un exceso del amoniaco o amina para actuar como agente aceptor de ácido. Por el contrario, puede usarse convenientemente, como agente aceptor de ácido, carbonato sódico o hidróxido sódico.

5.

Los colorantes reactivos con celulosa empleados en el procedimiento anterior pueden obtenerse por reacción de un compuesto de fórmula:



10.

en la que los símbolos R^1 , R^2 , K^- , Y y n se definen como anteriormente y Am^1 representa $-NH-$ ó el radical de una diamina, con cloruro cianúrico.

15.

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

20.

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

25.

colorantes reaccionan con la celulosa y dan lugar a tonali-

409605

- 7 -

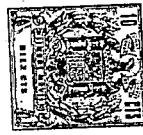


- dades rojo-amarillento a rojo-azulado brillantes de excelente solidez al lavado y de una dolidez a la luz sorprendentemente alta. En adición, la mayoría de los nuevos colorantes proporcionan tonalidades que fluorescen cuando se exponen a la luz ultravioleta. Esta propiedad puede utilizarse con ventaja 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 abri-
llantamiento de alta sustantividad para ampliar la gama de tonalidades obtenible bajo la influencia de la luz ultravioleta.

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

EJEMPLO 1

- Se añaden 5 partes del colorante anhidro CI Acid Red 52 a 80 partes de ácido clorosulfónico en una proporción tal que la temperatura no se eleva por encima de 10°C. La solución se calienta entonces a 70°C y se agita durante 17 horas, enfriándose luego y vertiéndose 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 de 4,5 partes de ácido 1,4-fenilendiamina-2-sulfónico en 150 partes de agua a un pH

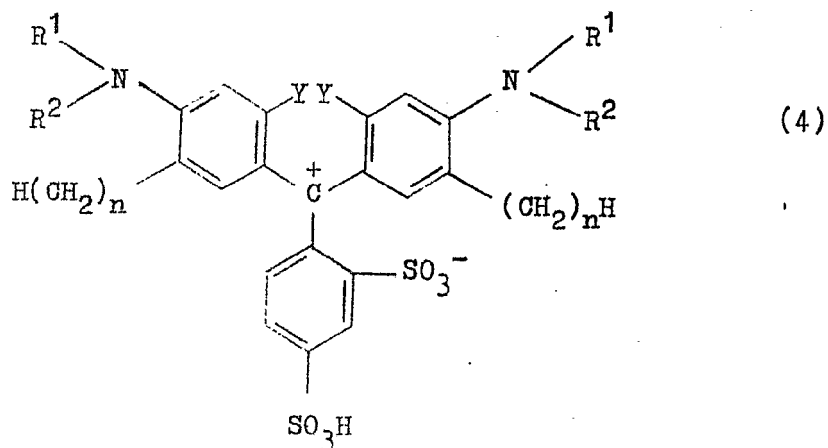


- de 7 y a 20°C. La mezcla se agita a temperatura ambiente, pH 6-7, durante 2 horas, obteniéndose una solución clara. Se añade sal para dar una concentración de 150 g/l y se filtra el precipitado. La torta del filtro se disuelve en 100 partes
5. de agua a pH 6-7, se enfría la solución a 0-5°C y se añade 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, pH 6-7, se filtra y se añade una solución de 1,6 partes de ácido p-aminobenzóico
10. en 50 partes de agua. 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 carbonato sódico, según sea necesario. El colorante se precipita por la adición de cloruro sódico, se filtra y se seca.
15. Cuando se aplica a textiles celulósicos, en presencia de un agente aceptor de ácido, el colorante proporciona brillantes tonalidades malva-azuladas con buena solidez al lavado.
- En lugar del ácido p-aminobenzóico, empleado anteriormente, puede usarse una cantidad equivalente de cualquiera de los siguientes productos.
- 20.
- | | |
|-------------------------------------|-----------|
| Acido N-metilmetanílico | Ejemplo 2 |
| Acido m-aminobenzóico | Ejemplo 3 |
| Acido 2-naftilamina-4,8-disulfónico | Ejemplo 4 |
| 25. Acido anilina-3,5-disulfónico | Ejemplo 5 |
| Acido 2-aminotolueno-5-sulfónico | Ejemplo 6 |
| 3-β-sulfatoetilsulfonilanilina | Ejemplo 7 |
| 4-β-sulfatoetilsulfonilanilina | Ejemplo 8 |
| Fenol | Ejemplo 9 |
30. obteniéndose un colorante de tonalidad similar. Sobre texti-



les celulósicos, el colorante tiene buena solidez a los tratamientos en húmedo.

En la siguiente tabla se proporcionan otros ejemplos, cuando los compuestos de fórmula (4) que tienen los significados dados anteriormente para R^1 , R^2 , Y y n, se convierten al cloruro de monosulfonilo y se hace reaccionar con un mol de la diamina de la columna III, se acila con cloruro cianúrico y el producto se condensa finalmente con el compuesto de la columna IV.



409605



409605



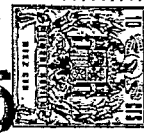
Ejemplo	II	III	IV	Tonalidad sobre celulosa
10	$R^1 = CH_3CH_2, R^2 = CH_3, Y + Z = -O-, n = 0$	ácido 1,4-fenilendiamina-2-sulfónico	ácido metanfílico	Rojo-azulada brillante
11	"	"	ácido sulfanílico	"
12	"	ácido 1,3-fenilendiamina-4-sulfónico	ácido 2-amino tolueno-4-sulfónico	"
13	"	"	ácido 5-sulfon-antranílico	"
14	"	"	amoníaco	"
15	$R^1 = R^2 = C_2H_5, Y + Z = O, n = 0$	N- β -hidroxi-etil-etilendiamina	ácido metanfílico	"
16	"	Etilendiamina	"	"
17	$R^1 = H, R^2 = C_2H_5, Y = H, n = 1$	ácido 1,4-fenilendiamina-2-sulfónico	amoníaco	Rosa
18	"	N- β -hidroxi-etil-etilendiamina	ácido metanfílico	"
19	"	ácido 1,3-fenilendiamina-4-sulfónico	ácido anilina-2,5-disulfónico	"
20	"	ácido 1,4-fenilendiamina-2-sulfónico	ácido 2-naftilamina-7-sulfónico	"
21	"	"	anilina-N- ω -metano-sulfonato	"
22	"	"	2,4-dicloro-6-(4'-amino-2',5'-disulfon-anilino)-s-triazina	"
23	"	"	ácido sulfanílico	"
24	"	"	ácido 2-amino tolueno-4-sulfónico	"
25	"	"	ácido 2-amino-5-sulfobenzóico	"

409605

- 10 -

Ejemplo	II	III
10	$R^1 = \text{CH}_3\text{CH}_2, R^2 = \text{CH}_3, Y + Y = -O-, n = 0$	ácido diamin.
11	"	
12	"	ácido diamin.
13	"	
14	"	
15	$R^1 = R^2 = \text{C}_2\text{H}_5, Y + Y = O, n = 0$	N- β - etiler
16	"	Etiler
17	$R^1 = \text{H}, R^2 = \text{C}_2\text{H}_5, Y = \text{H}, n = 1$	ácido diamin
18	"	N- β - etiler
19	"	ácido diamin
20	"	ácido diamin
21	"	"
22	"	"
23	"	"
24	"	"
25	"	"

409605



III	IV	Tonalidad sobre celulosa
ácido 1,4-fenilen diamina-2-sulfónico	ácido metanfílico	Rojo-azulada brillante
"	ácido sulfanílico	"
ácido 1,3-fenilen diamina-4-sulfónico	ácido 2-aminotolueno- 4-sulfónico	"
"	ácido 5-sulfo- antranílico	"
"	amoníaco	"
N-β-hidroxi etil etilendiamina	ácido metanfílico	"
Etilendiamina	"	"
ácido 1,4-fenilen diamina-2-sulfónico	amoníaco	Rosa
N-β-hidroxi etil- etilendiamina	ácido metanfílico	"
ácido 1,3-fenilen diamina-4-sulfónico	ácido anilina-2,5- disulfónico	"
ácido 1,4-fenilen diamina-2-sulfónico	ácido 2-naftilamina- 7-sulfónico	"
"	anilina-N-ω-metano- sulfonato	"
"	2,4-dicloro-6-(4'- amino-2',5'-disulfo- anilino)-s-triazina	"
"	ácido sulfanílico	"
"	ácido 2-aminotolueno- 4-sulfónico	"
"	ácido 2-amino-5-sul- fobenzóico	"

409605

- 11 -



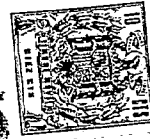
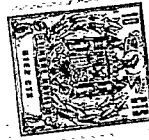
409605

Ejemplo	II	III	IV	Tonalidad sobre celulosa
26	$R^1 = H, R^2 = C_2H_5, Y = H, n = 1$	ácido 1,4-fenilendiamina-2-sulfónico	ácido fenol-4-sulfónico	Rosa
27	"	"	ácido 2-naftilamina-6-sulfónico	"
28	"	"	ácido 2-naftilamina-5,7-disulfónico	"
29	"	"	ácido 1-naftilamina-3,6,8-trisulfónico	"
30	$R^1 = R^2 = CH_3, Y + Y = -O-, n = 0$	N- β -hidroxietilendiamina	ácido metanílico	Rojo-azulada brillante
31	$R^1 = R^2 = n\text{-propilo}, Y + Y = -O-, n = 0$	"	"	Rojo-azulada
32	$R^1 = H, R^2 = C_2H_5, Y + Y = -O-, n = 0$	ácido 1,4-fenilendiamina-2-sulfónico	"	Rojo-amari-llenta
33	$R^1 = H, R^2 = CH_3, Y + Y = -O-, n = 1$	"	"	"
34	$R^1 + R^2 = -(CH_2)_4-, Y + Y = -O-, n = 0$	"	"	Rojo-azulada
35	$R^1 + R^2 = -(CH_2)_5-, Y + Y = -O-, n = 0$	"	"	"
36	$R^1 + R^2 = -C_2H_4OC_2H_4-, Y + Y = -O-, n = 0$	"	"	"
37	$R^1 = H, R^2 = 4\text{-nitrofenilo}, Y + Y = -O-, n = 0$	"	"	Rojo
38	$R^1 = H, R^2 = 3\text{-nitrofenilo}, Y + Y = -O-, n = 0$	"	"	Violeta
39	$R^1 = H, R^2 = 4\text{-clorofenilo}, Y + Y = -O-, n = 0$	"	"	Violeta
40	$R^1 = H, R^2 = 4\text{-bromofenilo}, Y + Y = -O-, n = 0$	"	"	"
41	$R^1 = H, R^2 = 4\text{-trifluorometilfenilo}, Y + Y = -O-, n = 0$	"	"	"
42	$R^1 = H, R^2 = 3,5\text{-diclorofenilo}, Y + Y = -O-, n = 0$	"	"	"

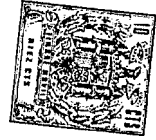
409605

Ejemplo	II	III
26	$R^1 = H, R^2 = C_2H_5, Y = H, n = 1$	ácido diam
27	"	
28	"	
29	"	
30	$R^1 = R^2 = CH_3, Y + Y = -O-, n = 0$	N- β etil
31	$R^1 = R^2 = n\text{-propilo}, Y + Y = -O-, n = 0$	ácido diam
32	$R^1 = H, R^2 = C_2H_5, Y + Y = -O-, n = 0$	
33	$R^1 = H, R^2 = CH_3, Y + Y = -O-, n = 1$	
34	$R^1 + R^2 = -(CH_2)_4-, Y + Y = -O-, n = 0$	
35	$R^1 + R^2 = -(CH_2)_5-, Y + Y = -O-, n = 0$	
36	$R^1 + R^2 = -C_2H_4OC_2H_4-, Y+Y = -O-, n = 0$	
37	$R^1 = H, R^2 = 4\text{-nitrofenilo}, Y + Y = -O-, n = 0$	
38	$R^1 = H, R^2 = 3\text{-nitrofenilo}, Y + Y = -O-, n = 0$	
39	$R^1 = H, R^2 = 4\text{-clorofenilo}, Y + Y = -O-, n = 0$	
40	$R^1 = H, R^2 = 4\text{-bromofenilo}, Y+Y = -O-, n = 0$	
41	$R^1 = H, R^2 = 4\text{-trifluormetilfenilo},$	
	$Y + Y = -O-, n = 0$	
42	$R^1 = H, R^2 = 3,5\text{-diclorofenilo},$	
	$Y + Y = -O-, n = 0$	

409605



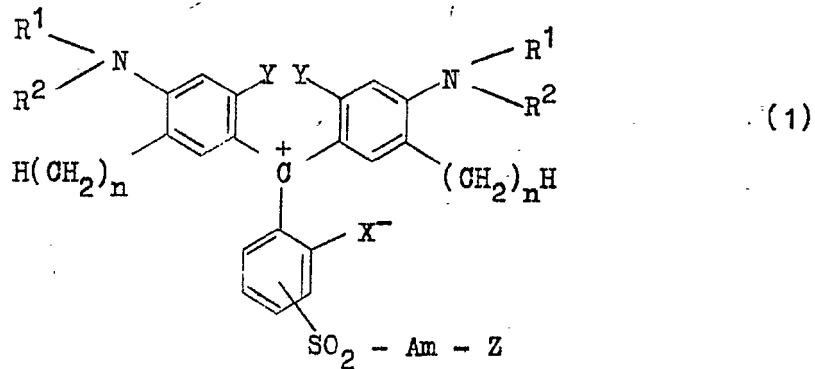
III	IV	Tonalidad sobre celulosa
ácido 1,4-fenilendiamina-2-sulfónico	ácido fenol-4-sulfónico	Rosa
"	ácido 2-naftilamina-6-sulfónico	"
"	ácido 2-naftilamina-5,7-disulfónico	"
"	ácido 1-naftilamina-3,6,8-trisulfónico	"
N-β-hidroxi-etilendiamina	ácido metanfílico	Rojo-azulada brillante
ácido 1,4-fenilendiamina-2-sulfónico	"	Rojo-azulada
"	"	Rojo-amari-
"	"	lenta
"	"	"
"	"	Rojo-azulada
"	"	"
"	"	Rojo
"	"	Violeta
"	"	Violeta
"	"	"
"	"	"
"	"	"
"	"	"
"	"	"
"	"	"
"	"	"
"	"	"
"	"	"
"	"	"
"	"	"
"	"	"
"	"	"



N O T A

5. 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 1.971, 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:

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



20. 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 forman, conjuntamente 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 representan conjuntamente un

M



5. átomo de oxígeno, X^- representa SO_3^- o puede ser CO_2^- en el caso de que Y, Y sea -O-, Am es el grupo NH o un radical amina o diamina que tiene el grupo SO_2 unido al átomo de nitrógeno o a uno de los dos átomos de nitrógeno, y Z representa un núcleo s-triazina sustituido por un átomo de cloro y un grupo amino o amino sustituido; caracterizado porque comprende hacer reaccionar un colorante como anteriormente se ha definido, pero en el cual Z es un grupo dicloro-s-triazina, con amoniaco o una amina.

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 13 hojas escritas a máquina por una sola cara.

30 MAR. 1973

15.

Madrid,

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

L. GOMEZ ACEBO Y MODELO
p. p. Firmado L. GOMEZ ACEBO Y MODELO