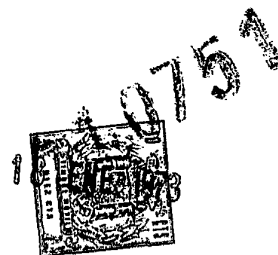


PATENTE DE INVENCION

ICI CASE Dd.24684(1)-SPAIN.

410751



F.C. 27-2-75

Int. Cl.:	C09B
-----------	------

*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COLORANTES  
DE LA SERIE TRIFENDIOXAZINA.

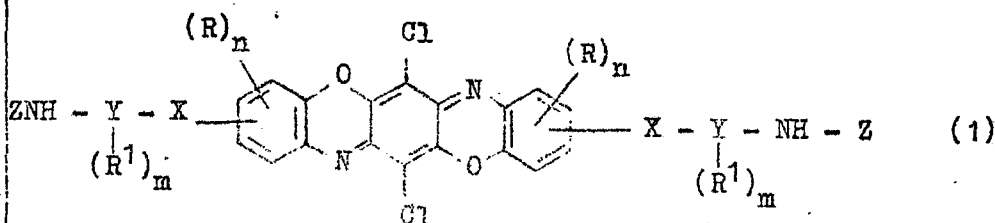
*Solicitante:* IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad inglesa,  
residente en Imperial Chemical House, Millbank,  
Londres, S.W.1., Inglaterra.

Esta invención se relaciona con un procedimiento para preparar nuevos colorantes reactivos de la serie trifendioxazina, los cuales proporcionan preferiblemente tonalidades azul-rojizas, pero también proporcionan tonalidades rojas y negras.

5.

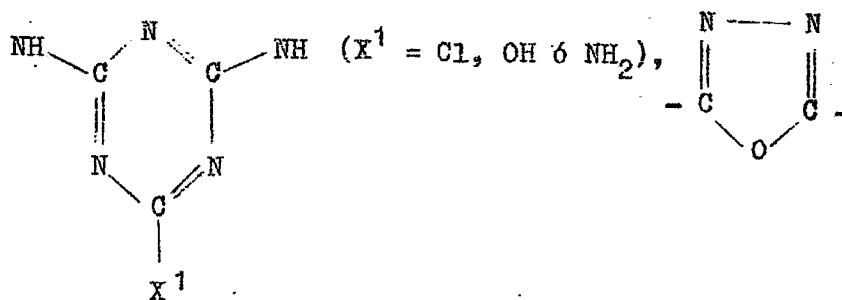


De acuerdo con la invención, se proporcionan colorantes de fórmula:



5. en la que R y R<sup>1</sup> son Cl, CH<sub>3</sub>, OCH<sub>3</sub> ó SO<sub>3</sub>H, siendo al menos uno de dichos radicales un grupo SO<sub>3</sub>H; n es 0-3; m es 1-4; X es un enlace directo o un átomo o grupo de enlace; Y es un núcleo bencénico o naftalénico; y Z es un radical que contiene un núcleo cíclico reactivo con celulosa unido directamente o a través de un enlace CO ó SO<sub>2</sub> al grupo NH.

10. Como ejemplos de átomos o grupos representados por X, pueden mencionarse O, S, CH<sub>2</sub>, CO, CH=CH, NHCONH, NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O, N=N,



y, preferiblemente, NH.

15. El radical Z puede ser cualquier radical homocíclico, heterocíclico u homocíclico-heterocíclico mixto, el cual está unido directamente o a través de un grupo CO al grupo NH, y que contiene como mínimo un sustituyente reactivo con celulosa enlazado al núcleo. Como ejemplos de estos radicales,

20. pueden mencionarse:



- 2,2,3,3,-tetrafluorciclobutilcarbonilo,  
 2,3,3-trifluorciclobutenilcarbonilo,  
 2,2,3,3,-tetrafluorciclobutilacrililo,  
 2:3-dicloro-quinoxalina-5- ó -6-sulfonilo,  
 5. 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,  
 2:4-dicloro-quinazolina-6-carbonilo,  
 10. 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,  
 2-metil-sulfonil-5-cloro-6-metil-pirimid-4-ilo,  
 15. 4(4':5'-dicloro-piridaz-6'-on-1'-il)benzolo,  
 4-(4':5'-dicloro-piridaz-6'-on-1'-il)-fenilsulfonilo  
 y, más particularmente, los radicales s-triazin-2-ilo y pirimidin-2-ilo o 4-ilo que contienen, sobre el menos una de las restantes posiciones 2, 4 y 6, un átomo de bromo o, preferiblemente, 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.



(2)

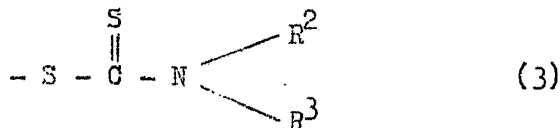
en la que  $Y^1$  representa un grupo de átomos necesario para formar un anillo heterocíclico de 5 ó 6 miembros el cual puede llevar sustituyentes o formar parte de un sistema de

410751

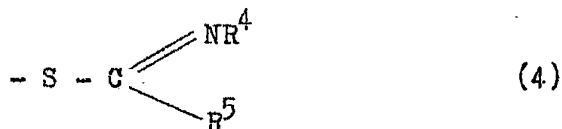
- 4 -



anillos fusionados; o un grupo amonio cuaternario o piridinio; o un grupo de fórmula:



5. en la que  $R^2$  y  $R^3$  que pueden ser iguales o diferentes, representan independientemente un grupo alquilo, cicloalquilo, arilo o aralquilo, o  $R^2$  y  $R^3$  junto con el átomo de nitrógeno forman un anillo heterocíclico de 5 ó 6 miembros, o un grupo de fórmula:



10. en la que  $R^4$  y  $R^5$  que pueden ser iguales o diferentes, representan cada uno, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, arilo o aralquilo.

15. En los 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 átomos de carbono restantes.

20. 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 se rompe bajo las condiciones utilizadas para la aplicación del colorante reactivo.

25. Como ejemplos de dichos sustituyentes, pueden mencionarse, por ejemplo, grupos amino primario e hidroxilo, así como grupos amino mono- ó di-sustituídos, grupos hidroxilo eterificado y mercapto eterificado; en el caso de los grupos



410751

- 6 -



en la que A<sup>1</sup> representa Cl, Br ó SO<sub>3</sub>H; B<sup>1</sup> representa Cl, Br, SO<sub>3</sub>H, OR<sup>7</sup>, NR<sup>6</sup>R<sup>7</sup> ó SR<sup>7</sup>; cada R<sup>6</sup> representa independientemente hidrógeno o un grupo alquilo que puede estar sustituido; R<sup>7</sup> representa hidrógeno o un grupo alquilo o arilo que puede estar sustituido; Q representa un grupo alquileno, arileno o arileno sustituido o el grupo -N - Q - N - puede representar

$$\begin{array}{c} | \\ R^6 \\ | \end{array} \quad \begin{array}{c} | \\ R^6 \\ | \end{array}$$

1,4-piperazinileno.

5.

Como ejemplos representados por Q, se mencionan:

etileno, trimetileno, hexametileno,

10.

propileno, 2-hidroxi- y 2-sulfato-trimetileno,

$\beta$ -etilenaminoetileno,

1,3- y 1,4-fenileno,

4-sulfo- y 4,6-disulfo-1,3-fenileno,

2-sulfo- y 2,5-disulfo-1,4-fenileno,

15.

4,8-disulfo-2,6-naftileno,

así como radicales 4,4' divalentes de los siguientes:

ácido estilbenc-2,2'-disulfónico,

ácidos difenilamina-2-sulfónico y 2,2'-disulfónico,

ácidos difenilurea-2,2'- y 3,3'-disulfónico

20.

ácido difeniloxido-2,2'-disulfónico,

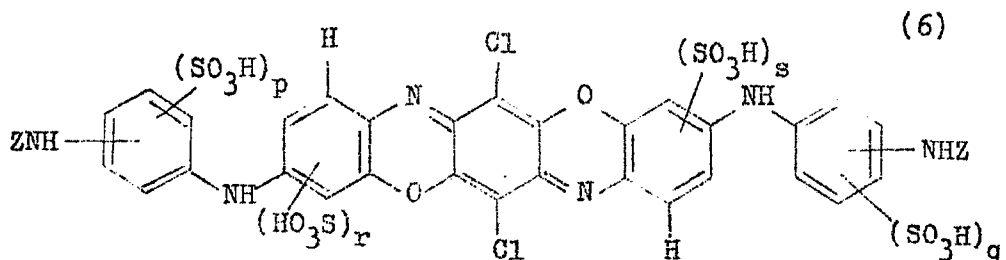
ácido difenilmetano-3,3'-disulfónico,

ácido difenoxietano-2,2'-disulfónico,

ácidos difenil-2,2'- y 3,3'-disulfónico.

25.

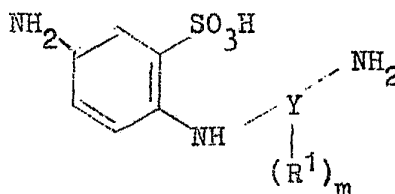
Los colorantes preferidos de fórmula (1), son aquellos de fórmula:







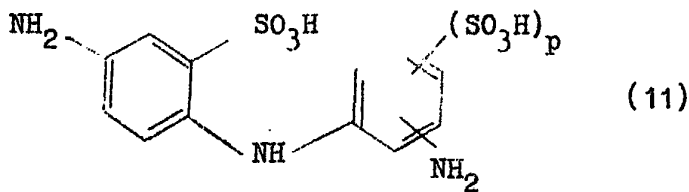
- en la que los símbolos R, R<sup>1</sup>, X, Y, m y n se definen como anteriormente, y calentando la dianilida resultante en oleum para llevar a cabo el cierre de anillo. Durante este proceso, pueden introducirse más grupos SO<sub>3</sub>H. Como ejemplos de diaminas de fórmula (9) que pueden utilizarse para esta finalidad, se mencionan:
5. ácidos benzidina-2,2'- y 3,3'-disulfónico,  
 ácido 4,4'-diaminoestilbeno-2,2'-disulfónico,  
 ácido 4,4'-diaminoazobenceno-2-sulfónico,
10. ácidos 4,4'-diaminodifenilurea-2,2'- y 3,3'-disulfónico,  
 1,2-bis(4'-amino-2'-sulfofenoxi)etano,  
 1,2-bis(4'-amino-2'-sulfofenilamino)etano,  
 2,4-bis(4'-amino-3'-sulfofenilamino)-6-hidroxi-s-triazina,  
 2,4-bis(4'-amino-3'-sulfofenilamino)-6-cloro-s-triazina,
15. 2-(4'-aminofenilamino)-4-(3"-amino-4"-sulfofenilamino)-6-cloro-s-triazina,  
 ácido 4,4'-diamino-2'-clorodifenilamina-3',6-disulfónico,  
 ácido 4,3'-diamino-2-clorodifenilamina-4',6-disulfónico,  
 ácido 4,2'-diamino-2-clorodifenilamina-4',6-disulfónico,
20. ácido 4,4'-diaminodifenilamina-2-cloro-2'-metoxi-6,5'-disulfónico,  
 ácido 4,4'-diamino-3-clorodifenilamina-2',5-disulfónico,  
 ácido 4,4'-diamino-2-clorodifenilamina-6-sulfónico,  
 ácido 4,4'-diamino-3,3'-diclorodifenilurea-2,2'-disulfónico,  
 ácido 4,4'-diamino-3,3'-dimetoxidifenilurea-2,2'-disulfónico,
25. ácido 4,4'-diaminodifeniléter-2,2'-disulfónico,  
 y en particular, los compuestos de fórmula:



(10)



sobre todo,



los cuales se obtienen facilmente haciendo reaccionar ácido 4-nitroclorobenceno-2-sulfónico con una fenilen o naftalenediamina apropiadamente sustituida, en especial ácido m- ó

5. p-fenilendiamina-monosulfónico, y reduciendo entonces el grupo nitro.

Como casos específicos de compuestos de fórmulas (10) y (11), pueden mencionarse:

10. ácido 4,4'-diaminodifenilamina-2,3'-disulfónico,  
 ácido 4,4'-diaminodifenilamina-2-sulfónico,  
 ácido 3',4'-diaminodifenilamina-2,4'-disulfónico,  
 ácido 2',4'-diaminodifenilamina-2,5'-disulfónico,  
 ácido 3',4'-diaminodifenilamina-2',4',6'-trimetil-2,5'-disulfónico,
15. ácido 2-amino-6-(4'-aminofenilamino)naftaleno-2',4,8-trisulfónico,  
 ácido 1-amino-5-(4'-aminofenilamino)naftaleno-2',4,8-trisulfónico,  
 ácido 4,4'-diamino-2-metoxidifenilamina-2',5-disulfónico,
20. ácido 4,4'-diamino-2-clorodifenilamina-2',5-disulfónico,  
 ácido 4,4'-diamino-3-metoxidifenilamina-2'-sulfónico,  
 ácido 4,4'-diamino-3-clorodifenilamina-2'-sulfónico,

Como ejemplos de compuestos de fórmula (8) que pueden utilizarse en el proceso de la invención, se mencionan:

25. cloruro de 2,2,3,3-tetrafluorciclobutilcarbonilo  
 cloruro de 2,2,3,3-tetrafluorciclobutilacrililo,  
 cloruro de 2,3,3-trifluorciclobut-1-enilcarbonilo,

410751

- 10 -

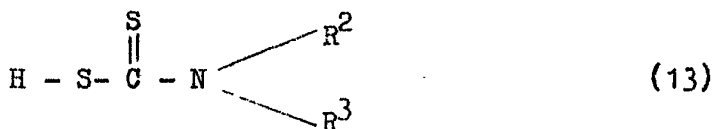


- así como los compuestos heterocíclicos que contienen como mínimo dos átomos de nitrógeno en el anillo heterocíclico y que contienen 2 ó más átomos de halógeno, en especial de cloro, al menos uno de los cuales se encuentra en posición orto con respecto a uno de los átomos de nitrógeno, por ejemplo:
5. cloruros de 2:3-dicloro-quinoxalina-5- y -6-carbonilo,  
cloruros de 2:3-dicloro-quinoxalina-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,
10. 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  $\beta$ -(4:5-dicloro-piridaz-6-onil-1-)propionilo,
15. 1-(4'-clorocarbonilfenil)-4:5-dicloro-6-piridazona,  
1-(4'-clorosulfonilfenil)-4:5-dicloro-6-piridazona,  
2:4:6-tribromo y tricloro-pirimidinas,  
2:4:6-trifluor-5-cloropirimidina,  
2:4:5:6-tetracloropirimidina,
20. 2-metilsulfonil-4,5-dicloro-6-metilpirimidina,  
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,
25. 2:4:6-tricloro-5-cianopirimidina,  
5-etoxicarbonil-2:4-dicloropirimidina,  
cloruro de 2:4-dicloropirimidina-5-carbonilo  
bromuro cianúrico,  
cloruro cianúrico,
30. así como los productos de condensación primaria de bromuro

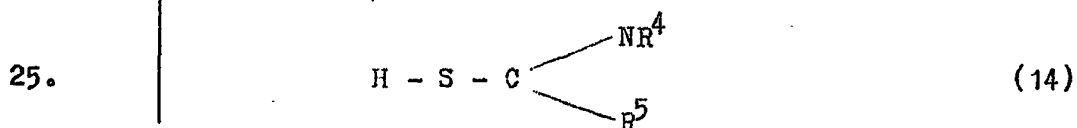


cianúrico o cloruro cianúrico con amoniaco, un sulfito o tiocianato de metal alcalino o un mercaptán orgánico, compuesto hidroxil o una amina primaria o secundaria orgánica, por ejemplo:

5. Metanol, etanol, iso-propanol, fenol, o-, m- y p-clorofenoles, o-, m- y p-cresoles, o-, m- y p-sulfofenoles, tiofenol, ácido tioglicólico, ácido di-metilditiocarbámico, mercaptobenzotiazol, tioacetamida, metil-, dimetil-, etil-, dietil-, n-propil, iso-propil-, butil-, hexil y ciclohexil-aminas, toluidina, piperidina, morfolina, metoxietilamina, etanolamina, ácido aminoacético, ácidos anilina-2:4-, 2:5- y 3:5-disulfónico, ácidos ortanílico, metanílico y sulfanílico, ácidos 2-, 3- y 4-aminobenzóico, ácidos 4- y 5-sulfo-2-aminobenzóico, 4- y 5-sulfo-o-toluidinas, ácido 5-amino-2-hidroxibenzóico, ácido 2-amino-etanosulfónico, ácidos amino-naftaleno mono- y disulfónico y ácido N-metilaminoetano-sulfónico;
- también, los productos de condensación secundaria de cloruro cianúrico con:
20. sulfitos de metales alcalinos, tiocianatos de metales alcalinos, fenoles y tiofenoles, conteniendo un sustituyente electronegativo, y compuestos de fórmula:



y





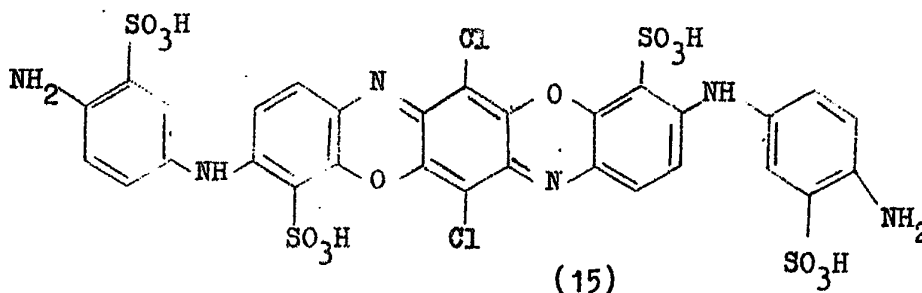
en donde  $Y^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  y  $R^5$  se definen como anteriormente.

- Los nuevos colorantes pueden aislarse del medio en el cual se han preparado mediante los métodos convencionales utilizados para el aislamiento de colorantes reactivos solubles en agua, por ejemplo, mediante salificación seguido por filtración secado o mediante secado por aspersion de la mezcla de reacción. Si se desea, pueden añadirse estabilizadores, por ejemplo, hidrógenofosfatos alcalinos, o diluyentes, por ejemplo, cloruro sódico o urea.
- 5.
10. Los nuevos colorantes pueden emplearse como colorantes reactivos para materiales textiles celulósicos, proporcionando teñidos de tonalidad azul rojiza brillante o de tonalidad roja o negra, de excelente solidez al lavado y a la luz, cuando se aplican en combinación con agentes aceptores de ácido. Dichos colorantes son particularmente adecuados para el teñido por agotamiento. Debido a su elevada fuerza tintorea, la cantidad de colorante utilizada para conseguir tonalidades muy profundas es pequeña, lo cual se traduce en unos teñidos relativamente económicos.
- 15.
20. La invención se ilustra por los siguientes ejemplos, en los cuales las partes se expresan en peso:
- EJEMPLO 1
- (A) Acido 3,10-bis-(4'-amino-3'-sulfoanilino)-6,13-dicloro-trifendioxazina-4,11-disulfónico.
25. Una solución neutra de 7,2 partes de ácido 4,4'-diaminodifenilamina-2,3'-disulfónico y 2,5 partes de 2,3,5,6-tetraclorobenzo-1,4-quinona en 50 partes de agua, se agita a 50°C durante 6 horas, manteniendo el pH en 6-7 por la adición de una solución de hidróxido sódico. La solución se enfría entonces y se añaden 15 partes de sal. El producto separado
- 30.



se filtra, se lava con salmuera al 25 % y se seca a 80°C.

Se añaden 10 partes de este producto a 100 partes de oleum al 20 % y la mezcla se agita a 20°C durante 2 horas, añadiéndose entonces a 1.000 partes de hielo y agua. El precipitado se filtra, se lava con salmuera saturada y se seca a 80°C. Se cree, que el producto resultante tiene la fórmula:



El ácido 4,4'-diaminodifenilamina-2,3'-disulfónico empleado puede obtenerse condensado el ácido 4-nitroclorobenceno-2-sulfónico con ácido 1,4-fenilendiamina-2-sulfónico y reduciendo el compuesto nitroamino resultante.

(B) Preparación del colorante

Una solución neutra de 8,9 partes del producto de (A) en 150 partes de agua se añade a una suspensión de 4,0 partes de cloruro cianúrico en una mezcla de 160 partes de agua y 40 partes de acetona, a 0-5°C, y la mezcla se agita durante 4 horas a 0-5°C, manteniendo el pH en 6-7 por la adición de solución de hidróxido sódico, tras lo cual se filtra. Al filtrado se añaden 90 partes de sal y el precipitado se filtra, se lava con salmuera al 30 % y se seca a temperatura ambiente.

El producto obtenido tiñe los materiales textiles celulósicos en tonalidades azul-rojizas brillantes de buena solidez a la luz.

Se obtienen colorantes que proporcionan una tonalidad similar en el caso de que el cloruro cianúrico utilizado

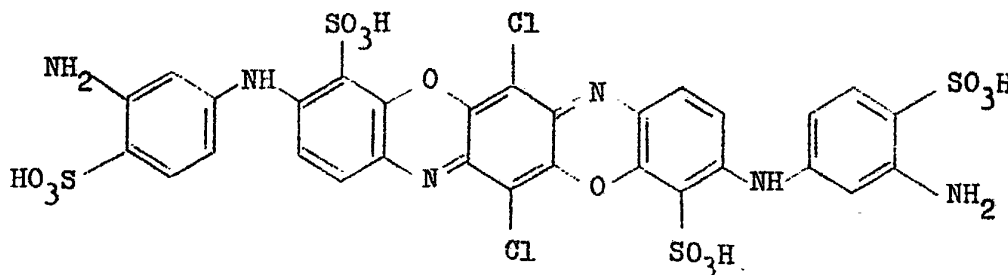


en la parte (B) sea reemplazado por una cantidad equivalente de cualquiera de los siguientes compuestos:

<u>Ejemplo</u>	<u>Reactante</u>
2	2,4-dicloro-6-(m-sulfoanilino)-s-triazina
5. 3	2,3-dicloroquinoxalina-6-sulfonilo (cloruro)
4	2,4-dicloro-6-metoxi-s-triazina
5	2,4,5,6-tetracloropirimidina
6	2,4-dicloro-6-amino-s-triazina
7	2,4-dicloro-6-β-etoxietoxi-s-triazina
10. 8	2,4-dicloro-6-metilamino-s-triazina
9	2,4-dicloro-6-N-sulfometilanilino-s-triazina
10	2,4-dicloro-6-(4',8'-disulfonaft-2-ilamino)-s-triazina
11	ácido 2-(2',4'-dicloro-s-triazinilamino)-4-(2'-cloro-4'-p-sulfoanilino-s-triazinilamino)benzenosulfónico
15. 12	ácido 2-(2',4'-dicloro-s-triazinilamino)-5-(2'-cloro-4'-(2'',5''-disulfoanilino)-s-triazinilamino)benzeno-1,4-disulfónico.

### EJEMPLO 13

25. En lugar del ácido 4,4'-diaminodifenilamina-2,3'-disulfónico del ejemplo 1, parte A, se utiliza el ácido 3',4'-diaminodifenilamina-2,4'-disulfónico (obtenido por condensación de ácido 4-nitroclorobenceno-2-sulfónico con ácido m-fenilendiamina-sulfónico y reduciendo el grupo nitro). Se cree que el producto resultante tiene la fórmula:





Quando se condensa con cloruro cianúrico, de forma análoga a la descrita en el ejemplo 1B, se obtiene un producto que tiñe los materiales textiles celulósicos en tonalidades azul-rojizas brillantes. Se obtienen colorantes similares en el caso de reemplazar el cloruro cianúrico por una cantidad equivalente de cualquiera de los siguientes compuestos:

5.

<u>Ejemplo</u>	<u>Reactante</u>
14	2,4-dicloro-6-(m-sulfoanilino)-s-triazina
15	cloruro de 3,6-dicloropiridazina-4-carbonilo
10. 16	2,4-dicloro-6-metoxi-s-triazina
17	2,4,6-tricloropirimidina
18	2,4-dicloro-6-amino-s-triazina
19	2,4-dicloro-6-n-butoxi-s-triazina
20	2,4-dicloro-6-dimetilamino-s-triazina
15. 21	2,4-dicloro-6-N-metil-m-sulfoanilino-s-triazina
22	2,4-dicloro-6-(1',5'-disulfonaft-2'-ilamino)-s-triazina
23	ácido 2-(2',4'-dicloro-s-triazinilamino)-4-(2'-cloro-4'-p-sulfoanilino-s-triazinilamino) benceno-1,5-disulfónico
20. 24	ácido 2-(2',4'-dicloro-s-triazinilamino)-5-(2'-cloro-4'-(2'',5''-disulfoanilino)-s-triazinilamino)-bencenosulfónico.

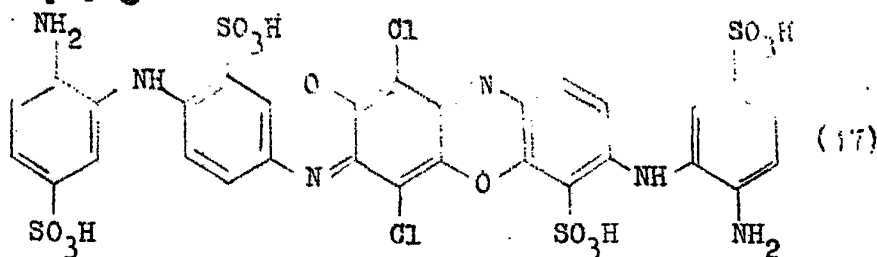
#### EJEMPLO 25

En lugar del ácido 4,4'-diaminodifenilamina-2,3'-disulfónico del ejemplo 1, parte A, se utiliza ácido 2,4'-diaminodifenilamina-2',5'-disulfónico (obtenido por condensación de ácido 4-nitroclorobenceno-2-sulfónico con ácido 1,2-diaminobenceno-4-sulfónico y reduciendo el grupo nitro). Se cree que el producto resultante tiene la fórmula:

25.



410751



5. Cuando se condensa con cloruro cianúrico de forma análoga a la descrita en el ejemplo 1 B, se obtiene un producto que tiñe también los materiales textiles celulósicos en tonalidades azul-rojizas brillantes. Se obtienen colorantes similares en el caso de que el cloruro cianúrico se reemplace por una cantidad equivalente de cualquiera de los siguientes compuestos:

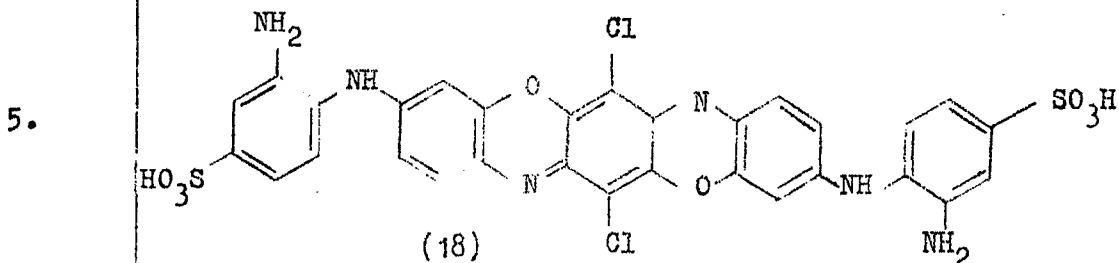
	<u>Ejemplo</u>	<u>Reactante</u>
10.	26	2,4-dicloro-6-(m-sulfoanilino)-s-triazina
	27	cloruro de 2,4-dicloropirimidina-5-carbonilo
	28	2,4-dicloro-6-metoxi-s-triazina
	29	cloruro de 2,3-dicloroquinoxalina-6-carbonilo
	30	2,4-dicloro-6-amino-s-triazina
15.	31	2,4-dicloro-6-isopropoxi-s-triazina
	32	2,4-dicloro-6-etilamino-s-triazina
	33	2,4-dicloro-6-o-sulfoanilino-s-triazina
	34	2,4-dicloro-6-(3',6',8'-trisulfonaft-2'-ilamino)-s-triazina
20.	35	ácido 2,5-bis-(2',4'-dicloro-s-triazinilamino)-benceno-1,4-disulfónico
	36	ácido 2-(2',4'-dicloro-s-triazinilamino)-4-(2'-cloro-4'-amino-s-triazinilamino)bencenosulfónico.

EJEMPLO 37

25. En lugar del ácido 4,4'-diaminodifenilamina-2,3'-disulfónico del Ejemplo 1 A, se utilizan 5,6 partes de ácido



2,4'-difenilamina-4-sulfónico (obtenido por condensación de ácido 2-nitroclorobenceno-4-sulfónico con p-fenilendiamina y reducción del grupo nitro). Se cree que el producto resultante tiene la fórmula:



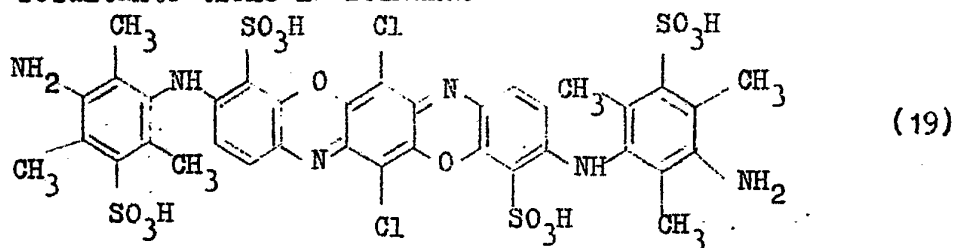
Quando se condensa con cloruro cianúrico de forma análoga a la descrita en el ejemplo 1 B, se obtiene un producto que tinte también los materiales textiles celulósicos en tonalidades azul-rojizas brillantes.

10. Se obtienen colorantes similares en el caso de que el cloruro cianúrico sea reemplazado por una cantidad equivalente de cualquiera de los siguientes compuestos:

<u>Ejemplo</u>	<u>Reactante</u>
38	2,4-dicloro-6-amino-s-triazina
15. 39	cloruro de 1,4-dicloroftalazina-6-carbonilo
40	2,4-dicloro-6-m-sulfoanilino-s-triazina
41	2,4,6-tricloro-5-cianopirimidina
42	2,4-dicloro-6-metoxi-s-triazina
43	2,4-dicloro-6-β-hidroxi-etilamino-s-triazina
20. 44	2,4-dicloro-6-fenoxi-s-triazina
45	2,4-dicloro-6-(3',5'-disulfoanilino)-s-triazina
46	2,4-dicloro-6-(4'-sulfo-2'-carboxianilino)-s-triazina
47	ácido 2,4-bis-(2',4'-dicloro-s-triazinilamino)-benceno-1,5-disulfónico
25. 48	ácido 2-(2',4'-dicloro-s-triazinilamino)-4-(2'-cloro-4'-amino-s-triazinilamino)benceno-1,5-disulfónico.

EJEMPLO 49

5. En lugar del ácido 4,4'-diaminodifenilamina-2,3'-disulfónico del ejemplo 1 A, se utilizan 8 partes de ácido 3,4'-diamino-2,4,6-trimetildifenilamina-2',5-disulfónico (obtenido por condensación de ácido 4-nitroclorobenceno-2-sulfónico con ácido 1,3-diamino-2,4,6-trimetilbenceno-5-sulfónico y reducción del grupo nitro). Se cree que el producto resultante tiene la fórmula:



10. Cuando se condensa con cloruro cianúrico de forma análoga a la descrita en el ejemplo 1 B, se obtiene un producto que tinte también a los materiales textiles celulósicos en tonalidades azul-rojizas brillantes.

15. Se obtienen colorantes similares en el caso de que el cloruro cianúrico se reemplace por una cantidad equivalente de cualquiera de los siguientes compuestos:

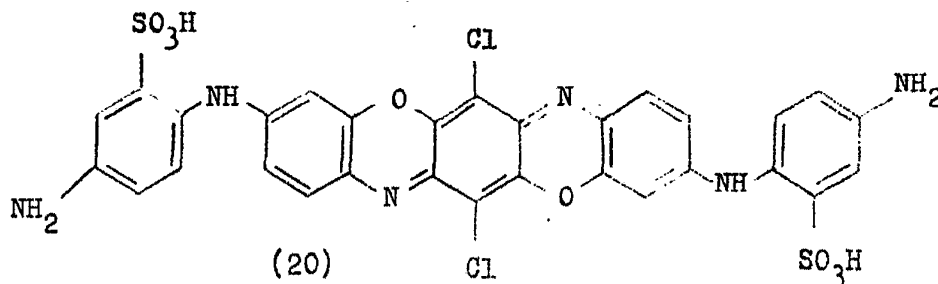
<u>Ejemplo</u>	<u>Reactante</u>
50	2,4-dicloro-6-metoxi-s-triazina
51	1-(4'-clorocarbonilfenil)-4,5-dicloro-6-piridazona
20. 52	2,4-dicloro-6-(m-sulfoanilino)-s-triazina
53	2,4,6-trifluor-5-cloropirimidina
54	2,4-dicloro-6-amino-s-triazina
55	2,4-dicloro-6-p-sulfofenoxi-s-triazina
56	2,4-dicloro-6-di-(β-hidroxi-etil)amino-s-triazina
25. 57	2,4-dicloro-6-(2'-metil-5'-sulfoanilino)-s-triazina



<u>Ejemplo</u>	<u>Reactante</u>
58	2,4-dicloro-6-(3',6'-disulfonaft-1'-ilamino)-s-triazina
5. 59	ácido 2-(2',4'-dicloro-s-triazinilamino)-5-(2'-cloro-4'-m-sulfoanilino-s-triazinilamino) bencenosulfónico
60	ácido 2-(2',4'-dicloro-s-triazinilamino)-5-(2'-cloro-4'-amino-s-triazinilamino) bencenosulfónico.

EJEMPLO 61

10. En lugar del ácido 4,4'-diaminodifenilamina-2,3'-disulfónico del ejemplo 1 A, se emplean 5,6 partes de ácido 4,4'-diaminodifenilamina-2-sulfónico (obtenido por condensación de ácido 4-nitroclorobenceno-2-sulfónico con p-fenilendiamina y reducción del grupo nitro). Se cree que el producto resultante tiene la fórmula:
- 15.



20. Cuando se condensa con cloruro cianúrico de forma análoga a la descrita en el ejemplo 1 B, se obtiene un producto que tinte la celulosa en tonalidades azul suave brillantes (es decir, más verdes que en el ejemplo 1).

Se obtienen colorantes similares en el caso de que el cloruro cianúrico sea reemplazado por una cantidad equivalente de cualquiera de los siguientes compuestos:

<u>Ejemplo</u>	<u>Reactante</u>
25. 62	2,4-dicloro-6-(m-sulfoanilino)-s-triazina
63	2,4,6-tribromopirimidina
64	2,4-dicloro-6-metoxi-s-triazina
65	2-metilsulfonil-4,5-dicloro-6-metilpirimidina

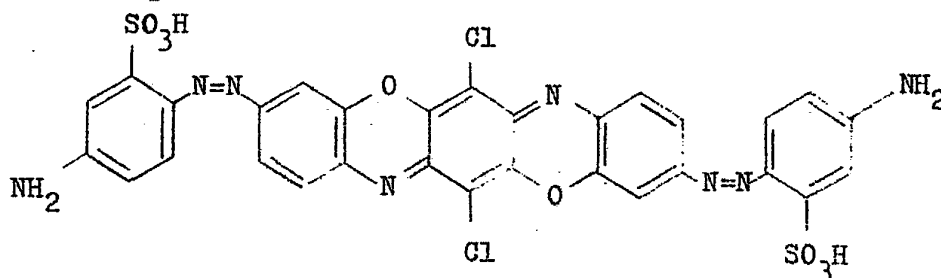
# 410751-



	<u>Ejemplo</u>	<u>Reactante</u>
	66	2,4-dicloro-6-amino-s-triazina
	67	2,4-dicloro-6-β-(β'-hidroxi-etilamino)etilamino-s-triazina
5.	68	2,4-dicloro-6-etoxi-s-triazina
	69	2,4-dicloro-6-(N-metil-p-sulfoanilino)-s-triazina
	70	2,4-dicloro-6-(o-carboxianilino)-s-triazina
10.	71	ácido 2-(2',4'-dicloro-s-triazinilamino)-5-(2'-cloro-4'-m-sulfoanilino-s-triazinilamino) benceno-1,4-disulfónico
	72	ácido 2-(2',4'-dicloro-s-triazinilamino)-5-(2'-cloro-4'-amino-s-triazinilamino) benceno-1,4-disulfónico.

### EJEMPLO 73

15. En lugar del ácido 4,4'-diaminodifenilamina-2,3'-disulfónico del ejemplo 1 A, se utiliza ácido 4,4'-diaminoazobenceno-s-sulfónico (5,8 partes). El producto resultante, de fórmula probable:



20. se condensa con cloruro cianúrico de forma similar a la descrita en el ejemplo 1 B, para proporcionar un colorante que tiñe los materiales textiles celulósicos con tonalidades negras.

25. Se obtienen colorantes similares en el caso de que el cloruro cianúrico sea reemplazado por una cantidad equivalente de cualquiera de los siguientes compuestos:

<u>Ejemplo</u>	<u>Reactante</u>
74	2,4-dicloro-6-metoxi-s-triazina



410751

Ejemplo

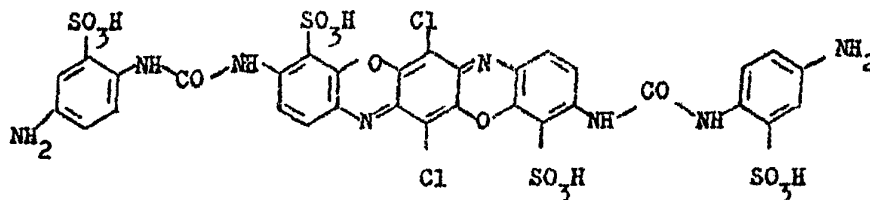
Reactante

- 75 cloruro de 2,4-dicloroquinazolina-6-carbonilo
- 76 2,4-dicloro-6-amino-s-triazina
- 77 5-metil-2,4,6-tricloropirimidina
- 5. 78 2,4-dicloro-6-m-sulfoanilino-s-triazina
- 79 2,4-dicloro-6-p-clorofenoxi-s-triazina
- 80 2,4-dicloro-6-β-sulfatoetilamino-s-triazina
- 81 2,4-dicloro-6-p-sulfoanilino-s-triazina
- 10. 82 2,4-dicloro-6-(2'-carboxi-5'-sulfoanilino)-s-triazina
- 83 ácido 2-(2',4'-dicloro-s-triazinilamino)-4-(2'-cloro-4'-m-sulfoanilino-s-triazinilamino)benzenosulfónico
- 15. 84 ácido 2,5-bis-(2',4'-dicloro-s-triazinilamino)benzenosulfónico

EJEMPLO 85

En lugar del ácido 4,4'-diaminodifenilamina-2,3'-disulfónico del ejemplo 1 A, se emplean 8 partes del ácido 4,4'-diaminodifenilurea-2,2'-disulfónico. El producto resultante, de fórmula probable:

20.



(22)

se condensa con cloruro cianúrico de forma análoga a la descrita en el ejemplo 1 B, para proporcionar un colorante que tinte los materiales textiles celulósicos en tonalidades azul-rojizas.

25.

Se obtienen colorantes similares en el caso de que el cloruro cianúrico se reemplace por una cantidad equivalente de cualquiera de los siguientes compuestos:

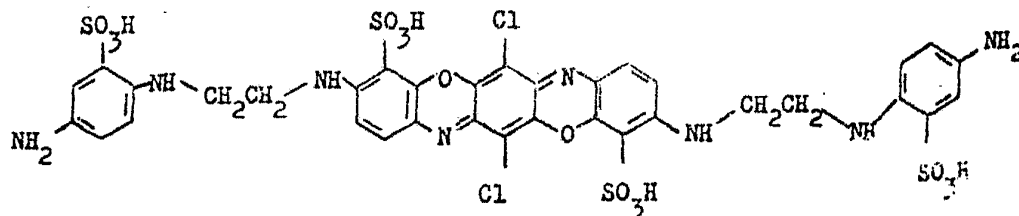


**410751**

<u>Ejemplo</u>	<u>Reactante</u>
86	2,4-dicloro-6-amino-s-triazina .
87	cloruro de 2,4-dicloroquinazolina-6-sulfonilo
88	2,4-dicloro-6-m-sulfoanilino-s-triazina
5. 89	cloruro de $\beta$ -(4,5-dicloropiridaz-6-on-1-il)propio- nilo
90	2,4-dicloro-6-metoxi-s-triazina
91	2,4-dicloro-6-m-sulfofenoxi-s-triazina
92	2,4-dicloro-6-N-metil- $\beta$ -sulfatoetilamino-s-triazina
93	2,4-dicloro-6-(2',5'-disulfoanilino)-s-triazina
10. 94	2,4-dicloro-6-(m-carboxianilino)-s-triazina
95	ácido 2-(2',4'-dicloro-s-triazinilamino)-4-(2'- cloro-4'-m-sulfoanilino-s-triazinilamino)benceno- 1,5-disulfónico
15. 96	ácido 2,4-bis-(2',4'-dicloro-s-triazinilamino)ben- cenosulfónico.

EJEMPLO 97

En lugar del ácido 4,4'-diaminodifenilamina-2,3'-di-  
sulfónico del ejemplo 1 A, se emplean 8 partes de 1,2-bis-(4'-  
amino-2'-sulfofenilamino)etano (obtenido por condensación de  
2 moles de ácido 4-nitroclorobenceno-2-sulfónico con etileno-  
diamina y reducción de los grupos nitro). El producto resultante,  
de fórmula probable:



(23)

se condensa con cloruro cianúrico de forma similar a la descri-  
ta en el ejemplo 1 B, para proporcionar un colorante que tinte  
los materiales textiles celulósicos en tonalidades azul azules.  
zas.

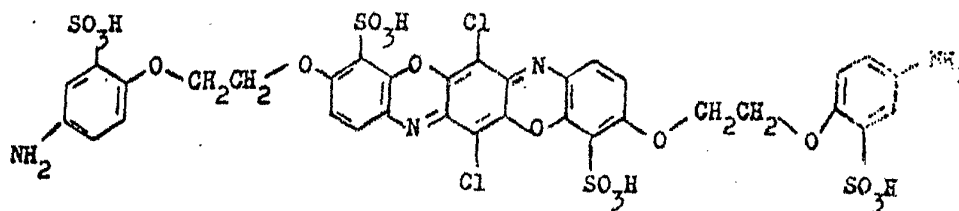


Se obtienen colorantes similares en el caso de que el cloruro cianúrico sea reemplazado por una cantidad equivalente de cualquiera de los siguientes compuestos:

<u>Ejemplo</u>	<u>Reactante</u>
5.	98 2,4-dicloro-6-m-sulfoanilino-s-triazina
	99 cloruro de 2,4-dicloroquinazolina-6-sulfonilo
	100 2,4-dicloro-6-metoxi-s-triazina
	101 2,4,6-tricloropirimidina
	102 2,4-dicloro-6-amino-s-triazina
10.	103 2,4-dicloro-6-β-metoxietoxi-s-triazina
	104 2,4-dicloro-6-ciclohexilamino-s-triazina
	105 2,4-dicloro-6-(2',4'-disulfoanilino)-s-triazina
	106 2,4-dicloro-6-(m-β-sulfatoetilsulfoanilino)-s-triazina
15.	107 ácido 2-(2',4'-dicloro-s-triazinilamino)-4-(2'-cloro-4'-(2'',5''-disulfoanilino)-s-triazinilamino)benzenosulfónico
	108 ácido 2-(2',4'-dicloro-s-triazinilamino)-5-(2'-cloro-4'-p-sulfoanilino-s-triazinilamino)benzenosulfónico.
20.	

#### EJEMPLO 109

En lugar del ácido 4,4'-diaminodifenilamina-2,3'-disulfónico del ejemplo 1 A, se utilizan 8 partes de 1,2-bis-(4'-amino-2'-sulfofenoxi)etano. El producto resultante, de fórmula probable:



(24)

se condensa con cloruro cianúrico de forma análoga a la descrita en el ejemplo 1 B, para proporcionar un colorante que

410751



tíñe los materiales textiles celulásicos en tonalidades rojas.

Se obtienen colorantes similares en el caso de que el cloruro cianúrico sea reemplazado por una cantidad equivalente de cualquiera de los siguientes compuestos:

5.	<u>Ejemplo</u>	<u>Reactante</u>
	110	2,4-dicloro-6-metoxi-s-triazina
	111	cloruro de 2,2,3,3-tetrafluorciclobutilacrililoilo
	112	2,4-dicloro-6-amino-s-triazina
	113	2,4,6-tricloropirimidina
10.	114	2,4-dicloro-6-m-sulfoanilino-s-triazina
	115	2,4-dicloro-6-isobutoxi-s-triazina
	116	2,4-dicloro-6-n-butilamino-s-triazina
	117	2,4-dicloro-6-anilino-s-triazina
	118	2,4-dicloro-6-(5'-sulfonaf-t-1-ilamino)-s-triazina
15.	119	ácido 2-(2',4'-dicloro-s-triazinilamino)-4-(2'-cloro-4'-(2'',5''-disulfoanilino)-s-triazinilamino)-benceno-1,5-disulfónico
	120	ácido 2-(2',4'-dicloro-s-triazinilamino)-5-(2'-cloro-4'-p-sulfoanilino-s-triazinilamino)-benceno-1,4-disulfónico.

EJEMPLO 121

20. Se añaden 340 partes (0,947 moles) de ácido 4,4'-diaminodifenilamina-2,3'-disulfónico a una lechada de 145 partes (3,60 moles) de óxido de magnesio en 2.400 partes de agua, a 40°C, agitándose entonces a 40°C durante 5 minutos. Se añaden 119,5 partes (0,486 moles) de cloranilo junto con 50 partes de etanol. La mezcla se agita a 50°C durante 1½ hora, se tamiza luego y se salifica al 20 % p/v con cloruro potásico. Se añaden 70 partes de ácido clorhídrico de 36°Tw y el precipitado se filtra, se lava con cloruro potásico saturado y se seca bajo vacío a 70°C. Este producto se agita con 4.000 partes de ácido clorhídrico 2N, durante 3 horas, tras lo cual se
- 25.
- 30.



filtra, se lava con 1.000 partes de ácido clorhídrico 2 N y se seca a 80°C.

5. Se añaden 6,24 partes de este producto a 46,5 partes de oleum al 34,7 % manteniendo la temperatura por debajo de 20°C, tras lo cual la mezcla se agita vigorosamente a 40 ± 1°C durante 30 minutos. La mezcla se distribuye en 300 partes de hielo, se salifica entonces al 7 % p/v con cloruro potásico. El precipitado se filtra y se lava hasta estar libre de ácido con cloruro de potasio saturado. La torta se enlecha
10. en cloruro potásico saturado, se filtra y se vuelve a enlechar en etanol. Se añade agua hasta un 20 % p/v y el producto se filtra, se lava con acetona y se seca a 60°C. El análisis elemental del producto proporciona C 27,1 %; N 6,1 %; Cl 5,9 %; S 9,3 %. Para un contenido en humedad del 21,2 %,  $C_{30}H_{16}O_{14}N_6S_4Cl_2K_4$  requiere C 27,3; N 6,4; Cl 5,4; S 9,7 %.
15. Se añade una solución neutra de 4 partes (0,003 moles) de este producto en 80 partes de agua, a una suspensión de 1,4 partes (0,0076 moles) de cloruro cianúrico en una mezcla de 30 partes de acetona y 100 partes de agua a una temperatura inferior a 5°C. El pH se mantiene en 6-7 mediante la
20. adición de carbonato sódico 2N y se continúa la agitación bajo estas condiciones durante 4 horas. Se tamiza el exceso de cloruro cianúrico y se añade sal hasta una concentración de 30 % p/v. El precipitado se filtra y se lava con salmuera saturada,
25. secándose entonces a temperatura ambiente bajo vacío.
- El producto obtenido tinte los materiales textiles celulósicos con tonalidades azul brillantes de buena solidez a la luz y al lavado.
30. Se obtienen colorantes de tonalidad similar en el caso de que el cloruro cianúrico se reemplace por una cantidad



equivalente de cualquiera de los siguientes reactantes, ajustándose la temperatura para que la reacción tenga lugar durante 4 horas.

Ejemplo

- |     |        |   |
|-----|--------|---|
| 5.  | 121/1  | cloruro de 2,2,3,3-tetrafluorciclobutilcarbonilo                |
|     | 121/2  | cloruro de $\beta$ -(2',2',3',3'-tetrafluorciclobutil)-acrililo |
|     | 121/3  | 4-cloro-6-metil-2-metilsulfonilpirimidina                       |
|     | 121/4  | 4,5-dicloro-6-metil-2-metilsulfonilpirimidina                   |
| 10. | 121/5  | cloruro de 2,3-dicloroquinoxalina-6-carbonilo                   |
|     | 121/6  | cloruro de $\beta$ -(4,5-dicloropiridazon-6-il)-1-propionilo    |
|     | 121/7  | 6-metil-2,4-bis(metilsulfonil)pirimidina                        |
|     | 121/8  | 5-cloro-6-metil-2,4-bis(metilsulfonil)pirimidina                |
|     | 121/9  | 2,4,5,6-tetracloropirimidina                                    |
| 15. | 121/10 | 2,4,6-tricloropirimidina  |
|     | 121/11 | 2,4,6-trifluor-5-cloropirimidina                                |
|     | 121/12 | cloruro de 2,4-dicloropirimidina-5-carbonilo                    |
|     | 121/13 | 2,4-dicloro-6-(N-sulfometil-anilino)-s-triazina                 |
|     | 121/14 | 2,4-dicloro-6-(N-sulfometil-m-toluidino)-s-triazina             |
| 20. | 121/15 | 2,4-dicloro-6-(N-sulfometil-o-anisidino)-s-triazina             |
|     | 121/16 | 2,4-dicloro-6-(N-sulfometil-o-fenetidino)-s-triazina            |
|     | 121/17 | 2,4-dicloro-6-(N-sulfometil-p-anisidino)-s-triazina             |
|     | 121/18 | 2,4-dicloro-6-(m-sulfoanilino)-s-triazina                       |
| 25. | 121/19 | cloruro de 2,3-dicloroquinoxalina-6-sulfonilo                   |
|     | 121/20 | 2,4-dicloro-6-metoxi-s-triazina                                 |
|     | 121/21 | 2,4-dicloro-6-( $\beta$ -etoxietoxi)-s-triazina                 |
|     | 121/22 | 2,4-dicloro-6-(4',8'-disulfonaft-2-ilamino)-s-triazina          |
|     | 121/23 | 2,4-dicloro-6-(3',5'-disulfoanilino)-s-triazina                 |
| 30. | 121/24 | 2,4-dicloro-6-(2',5'-disulfoanilino)-s-triazina                 |



410751

Ejemplo

121/25 2,4-dicloro-6-(3',6',8'-trisulfonaft-1-ilamino)-s-triazina

Reactantes del tipo:

Acido 4- $\sqrt{2}$ '-cloro-4'-(A)-s-triazin-6'-ilamino $\sqrt{2}$ -2-(2',4'-dicloro-s-triazin-6'-ilamino) bencenosulfónico

5.

Ejemplo

A

121/26 3"-sulfoanilino

121/27 (2",5"-disulfoanilino)

121/28 metoxi

10.

121/29 (4"-sulfofenoxi)

121/30 4'-fenoxi

121/31 4'-amino

121/32 (3",5"-disulfoanilino)

121/33 (4"-sulfoanilino)

15.

121/34 ácido 2,4-bis-(2',4'-dicloro-s-triazin-6'-ilamino)-bencenosulfónico

121/35 ácido 2,5-bis-(2',4'-dicloro-s-triazin-6'-ilamino)-bencenosulfónico

121/36 ácido 2,4-bis-(2',4'-dicloro-s-triazin-6'-ilamino)-benceno-1,5-disulfónico

20.

121/37 ácido 2,5-bis-(2',4'-dicloro-s-triazin-6'-ilamino)-benceno-1,4-disulfónico

Reactantes del tipo:

Acido 5- $\sqrt{2}$ '-cloro-4'-(A)-s-triazin-6'-ilamino $\sqrt{2}$ -2-(2',4'-dicloro-s-triazin-6'-ilamino) bencenosulfónico

Ejemplo

A

25.

121/38 3"-sulfoanilino

121/39 (4"-sulfoanilino)

121/40 (2",5"-disulfoanilino)

121/41 metoxi

121/42 (4"-sulfofenoxi)

410751



<u>Ejemplo</u>	<u>A</u>
121/43	fenoxi
121/44	amino
121/45	(3",5"-disulfoanilino)

5. Reactantes del tipo

Acido 5-(2'-cloro-4'-A-s-triazin-6'-ilamino)-2-(2',4'-dicloro-s-triazin-6'-ilamino) benceno-1,4-disulfónico

<u>Ejemplo</u>	<u>A</u>
121/46	3"-sulfoanilino
121/47	4"-sulfoanilino
121/48	2",5"-disulfoanilino
121/49	metoxi
121/50	4"-sulfofenoxi
121/51	fenoxi

10.

121/52	amino
121/53	3",5"-disulfoanilino

15.

Reactantes del tipo:

Acido 4-(2'-cloro-4'-A-s-triazinilamino)-2-(2',4'-dicloro-s-triazin-6'-ilamino) benceno-1,5-disulfónico

20.

<u>Ejemplo</u>	<u>A</u>
121/54	3"-sulfoanilino
121/55	4"-sulfoanilino
121/56	2",5"-disulfoanilino
121/57	metoxi
121/58	4"-sulfofenoxi
121/59	fenoxi
121/60	amino
121/61	3",5"-disulfoanilino

25.

Reactantes del tipo:

30.

N-(2'-cloro-4'-B-s-triazin-6'-il)-N'-(2',4'-dicloro-s-triazin-



410751

6'-il)-1,2-diaminoetano

Ejemplo

B

121/62 2',5'-disulfoanilino

121/63 3',5'-disulfoanilino

5. 121/64 3',6',8'-trisulfonaft-1'-ilamino

Reactantes del tipo:

N-(2'-cloro-4'-B-s-triazin-6'-il)-N'-(2',4'-dicloro-s-triazin-6'-il)-1,3-diamino-2-sulfatopropano

Ejemplo

B

10. 121/65 2',5'-disulfoanilino

121/66 3',5'-disulfoanilino

121/67 3',6',8'-trisulfonaft-1'-ilamino

EJEMPLO 122

15. Se añaden 5 partes de acetato sódico a una solución neutra de 21,9 partes (0,061 moles) de ácido 4,3'-diamino-difenilamina-2,4'-disulfónico en 500 partes de agua. Se añaden 7,45 partes (0,03 moles) de cloranil y 80 partes de etanol y la mezcla se agita a 65-70°C durante 1½ hora. La mezcla se enfría a temperatura ambiente y se añaden 40 partes de ácido clorhídrico (densidad específica 1,18) seguido por 400 partes de etanol. El producto se filtra y se lava con etanol, a continuación con acetona y se seca a 80°C.

20. Se añaden 5 partes de este producto a 134 partes de oleum al 20 %, durante 5 minutos, manteniendo la temperatura por debajo de 20°C. La mezcla se agita a 20-25°C durante 2½ horas, vertiéndose entonces en 500 partes de agua. Se añaden 50 partes de cloruro potásico y el precipitado se filtra y se lava con cloruro potásico saturado. La torta se redisuelve en 350 partes de agua a pH 7,0 y se tamiza. Se añaden 500 partes de solución saturada de acetato potásico y se filtra el preci-

25.

30.

410751



pitado. La torta se enlecha con etanol, se filtra y se seca luego a 80°C.

5. El análisis elemental del producto, proporciones C = 24,8; N = 5,85; Cl = 4,9; S = 11,95 %. Permitiendo un contenido en humedad del 17,0 %  $C_{30}H_{16}O_{18.2}N_6S_{5.4}Cl_{2K}5.4$  requiere C = 24,8; N = 5,8; Cl = 4,9; S = 11,9 %.

10. Se hacen reaccionar 4,36 g de este producto con cloruro cianúrico de forma similar al ejemplo 121. El producto tiñe los materiales textiles celulósicos con tonalidades azul brillantes de tonalidad más roja, con una solidez a la luz similar y con una traza inferior de solidez al lavado a la del producto del ejemplo 121.

15. La sustitución del cloruro cianúrico en el ejemplo anterior por cualquiera de los reactantes indicados bajo 121/1 a 121/67, proporciona cierto número de colorantes similares todos ellos en tonalidad y propiedades de solidez.

N O T A

20. 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 2344/72 de 18 de enero de 1972, 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 DE LA SERIE TRIFENDIOXAZINA; caracterizándose por lo siguiente:

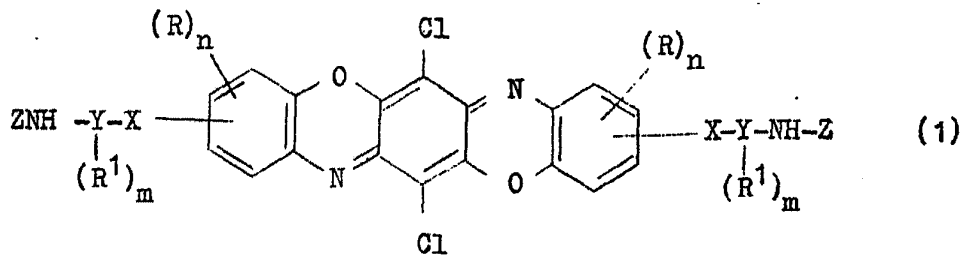
25.

30.

MG

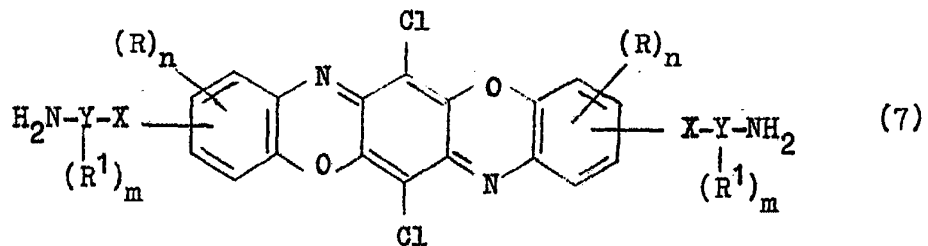


1.- Procedimiento para la obtención de colorantes de la serie trifendioxazina, de fórmula:



5. en la que R y R<sup>1</sup> son Cl, CH<sub>3</sub>, OCH<sub>3</sub> ó SO<sub>3</sub>H, siendo al menos uno de dichos radicales el grupo SO<sub>3</sub>H, n es 0-3, m es 1-4, X es un enlace directo o un átomo o grupo de enlace, Y es un núcleo bencénico o naftalénico, y Z es un radical que contiene un núcleo cíclico reactivo con celulosa enlazado directamente o a través de un enlace CO ó SO<sub>2</sub> al grupo NH; caracterizado porque comprende hacer reaccionar un compuesto diamino de fórmula:

10.



en la que los símbolos R, R<sup>1</sup>, X, Y, m y n se definen como anteriormente, con 2 moles de un compuesto de fórmula:



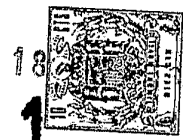
en la que el símbolo Z se define como anteriormente.

2.- Procedimiento para la obtención de colorantes de la serie trifendioxazina, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

*mC*

- 32 -

410751



Esta Memoria consta de 32 hojas escritas a máquina  
por una sola cara.

Madrid,

18 ENE. 1973

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

L. GOMEZ ACEBO Y MODET  
p. p. Firmado: L. Gótz Fernández

11/6