



PATENTE DE INVENCION
ICI CASE Dd.24643(3)-SPAIN.

410753

F.E. 27-2-75

Int. Cl.:	C09B
<i>Memoria Descriptiva</i>	

Memoria

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 tri-
fendioxazina, los cuales proporcionan preferiblemente tona-
lidades azul-rojizas, pero también proporcionan tonalidades
5. rojas y negras.

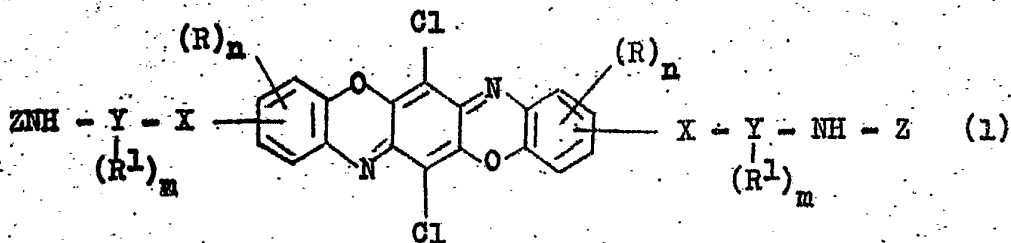
**POOR
QUALITY**

410753



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

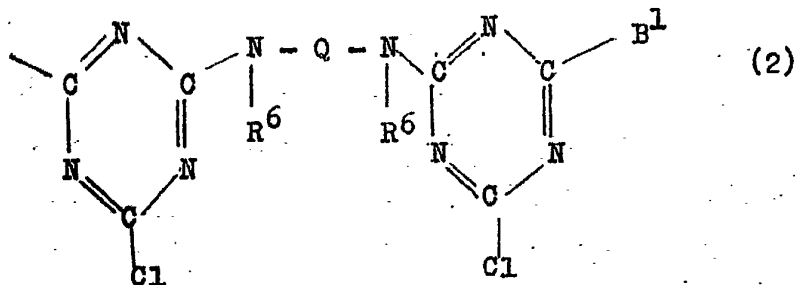
5.



10.

en la que R y R¹ son Cl, CH₃, OCH₃ ó SO₃H, siendo al menos uno de dichos radicales un grupo SO₃H; 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 de fórmula:

15.

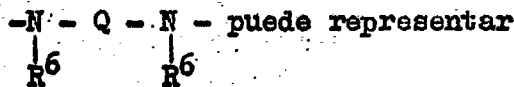


20.

25.

en la que B¹ representa Cl, OR⁷, NR⁶R⁷ ó SR⁷, cada R⁶ representa independientemente hidrógeno o un grupo alquilo que puede estar sustituido; R⁷ representa hidrógeno o un grupo alquilo o arilo que puede estar sustituido; Q representa un grupo alqueno, arileno o arileno sustituido o el grupo

30.



410753



1,4-piperazinileno.

Como ejemplos de grupos representados por Q, se mencionan:

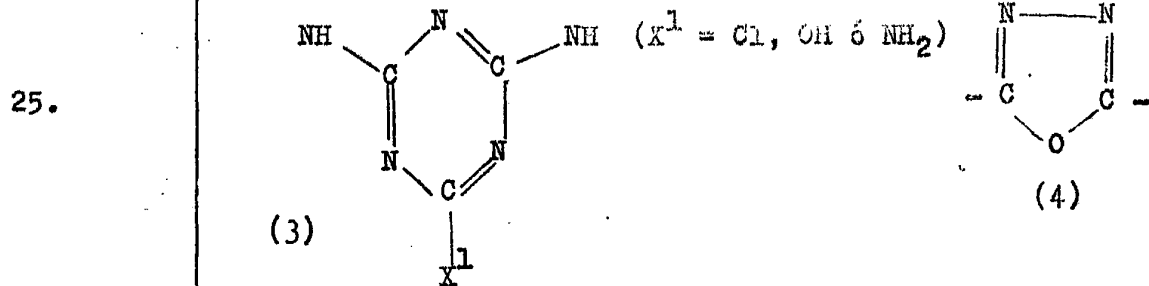
- 5. etileno, trimetileno, hexametileno,
- propileno, 2-hidroxi- y 2-sulfato-trimetileno,
- β -etilenaminoetileno,
- 1,3- y 1,4-fenileno,
- 4-sulfo- y 4,6-disulfo-1,3-fenileno,
- 2-sulfo- y 2,5-disulfo-1,4-fenileno,
- 10. 4,8-disulfo-2,6-naftileno,

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

- ácido estilbena-2,2'-disulfónico,
- ácidos difenilamina-2-sulfónico y 2,2'-disulfónico,
- ácidos difenilurea-2,2'- y 3,3'-disulfónico,
- 15. ácido difenilóxido-2,2'-disulfónico,
- ácido difenilmetano-3,3'-disulfónico,
- ácido difenoxietano-2,2'-disulfónico,
- ácidos difenil-2,2'- y 3,3'-disulfónico.

Como ejemplos de átomos o grupos representados por

- 20. X, pueden mencionarse O, S, CH₂, CO, CH=CH, NHCONH, NHCH₂CH₂NH, OCH₂CH₂O, N=N,



- 30. y, preferiblemente, NH.

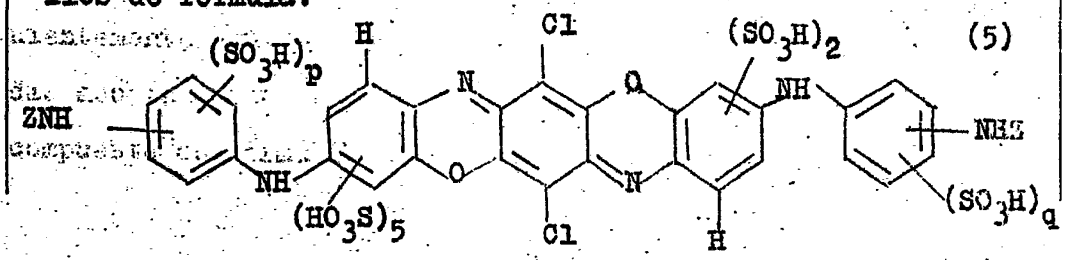


5.
10.
15.
20.
25.
30.

Como ejemplos de sustituyentes representados por "B", pueden mencionarse, por ejemplo, grupos amino primario e hidróxilo, así como grupos amino mono- o di-sustituídos, grupos hidróxilo eterificado y mercapto eterificado; en el caso de los grupos amino sustituídos, esta clase incluye, por ejemplo, grupos mono- y di-alquilamino en los cuales los grupos alquilo contienen preferiblemente hasta 4 átomos de carbono y que pueden contener también sustituyentes, por ejemplo, grupos hidróxilo o alcoxi, y grupos fenilamino y naftilamino conteniendo preferiblemente sustituyentes ácido sulfónico; en el caso de los grupos hidróxilo y mercapto eterificados, esta clase incluye, por ejemplo, grupos alcoxi y alquiltio con preferencia aquellos de bajo peso molecular, es decir, aquellos que tienen hasta 4 átomos de carbono, y grupos fenoxi, feniltio, naftoxi o naftiltio; como ejemplos particulares de todas estas clases, pueden mencionarse, por ejemplo:

Metilamino, etilamino, dimetilamino, -hidroxietilamino, di-(β -hidroxietil)-amino, β -cloroetilamino, ciclohexilamino, anilino, sulfofenilamino, disulfofenilamino, N-metilsulfofenilamino, N- β -hidroxietilsulfofenilamino, mono-, di- y tri-sulfonaftilamino, sulfo-o-tolilamino, carboxifenilamino y sulfocarboxifenilamino, N-(ω)-sulfometilfenilamino, metoxi, etoxi y butoxi, fenoxi, metilfenoxi y clorofenoxi y feniltio.

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



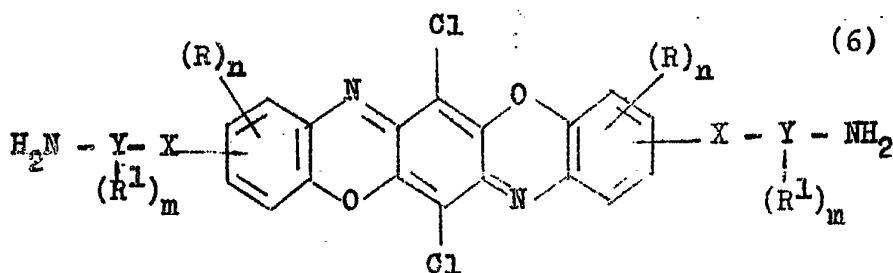
410753



en la que Z se define como anteriormente, (p + q) tiene el valor 2, 3 ó 4 y (r + s) tiene el valor 0, 1 ó 2.

El procedimiento de la invención para preparar los nuevos colorantes, comprende hacer reaccionar un compuesto diamino de fórmula:

5.



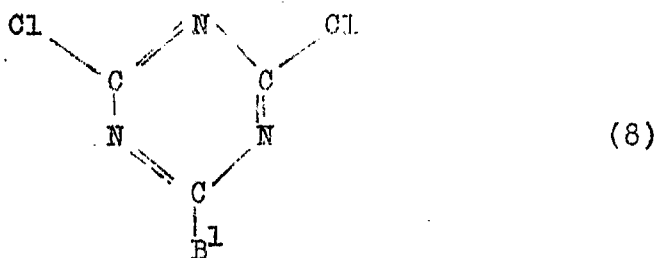
en la que los símbolos R, R¹, X, Y n se definen como anteriormente, con 2 moles de cloruro cianúrico, reaccionar el producto con 2 moles de una diamina de fórmula:

15.



y reaccionar el producto con 2 moles de un compuesto de fórmula:

20.



25.

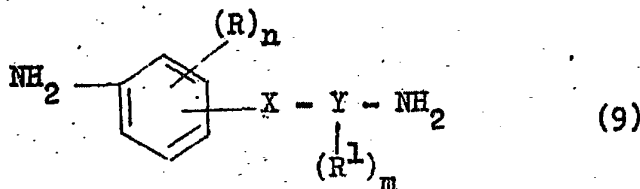
El procedimiento anterior puede realizarse convenientemente agitando los reactantes conjuntamente en un medio acuosa a una temperatura apropiada a la reactividad del compuesto de fórmula (8), la cual puede ser de 0-5°C en el ca-

30.



so de cloruro cianúrico y 30 - 50°C e incluso mayor cuando se utilizan compuestos dicloro-s-triazina de inferior reactividad. Normalmente, es preferible añadir un agente aceptor de ácido en el transcurso de la reacción para neutralizar el cloruro de hidrógeno formado y para mantener el pH entre los límites de 5 y 8.

Los compuestos de fórmula (6) pueden obtenerse haciendo reaccionar 2,3,5,6-tetracloro-1,4-benzoquinona con 2 moles de una diamina de fórmula:



en la que los símbolos R, R¹, 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 SO₃H. Como ejemplos de diaminas de fórmula (9) que pueden utilizarse para esta finalidad, se mencionan:

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

ácido 4,4'-diaminoestilbena-2,2'-disulfónico,

ácido 4,4'-diaminoazobenceno-2-sulfónico,

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-2'-sulfofenilamino)-6-hidroxi-s-triazina,

2,4-bis(4'-amino-3'-sulfofenilamino)-6-cloro-s-triazina,

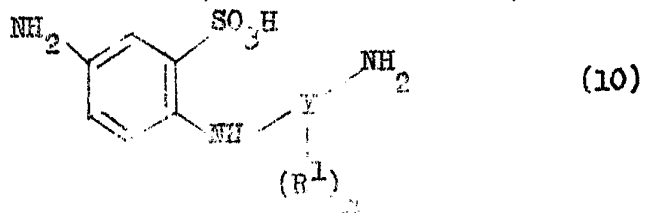
2-(4'-aminofenilamino)-4-(3"-amino-4"-sulforenilamino)-6-cloro-

410753



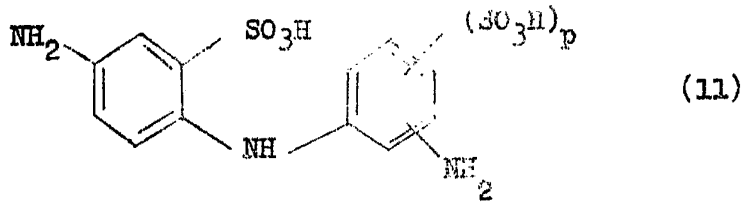
- s-triazina,
- ácido 4,4'-diamino-2'-clorodifenilamina-3',6-disulfónico,
- ácido 4,3'-diamino-2-clorodifenilamina-4',6-disulfónico,
- ácido 4,2'-diamino-2-clorodifenilamina-4',6-disulfónico,
- 5. ácido 4,4'-diaminodifenilamina-2-cloro-2'-metoxi-6,5'-disulfónico,
- ácido 4,4'-diamino-3-clorodifenilamina-2',5'-disulfónico,
- ácido 4,4'-diamino-2-clorodifenilamina-6-sulfónico,
- ácido 4,4'-diamino-3,3'-diclorodifenilurea-2,2'-disulfónico,
- 10. ácido 4,4'-diamino-3,3'-dimetoxidifenilurea-2,2'-disulfónico,
- ácido 4,4'-diaminodifeniléter-2,2'-disulfónico,
- y en particular, los compuestos de fórmula:

15.



20.

sobre todo,



25.

los cuales se obtienen fácilmente haciendo reaccionar ácido 4-nitroclorobenceno-2-sulfónico con una fenileno o naftalendiamina apropiadamente sustituida, en especial ácido m- ó p-fenilendiamina-monosulfónico, y reduciendo entonces el gru-

30.

410753



po: nitro.

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

5. 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,
10. ácido 2-amino-6-(4-aminofenilamino)naftaleno-2',4,8-trisulfónico,
ácido 4,4'-diamino-2-metoxidifenilamina-2',5-disulfónico,
ácido 4,4'-diamino-2-clorodifenilamina-2',5-disulfónico,
ácido 4,4'-diamino-3-metoxidifenilamina-2'-sulfónico,
15. 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: cloruro cianúrico, y los productos de condensación primaria de cloruro cianúrico con amoníaco, o un mercaptán orgánico, compuesto hidroxilo o una amina primaria o secundaria orgánica, por ejemplo:

20. 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,
25. mercaptobenzotiazol, tioacetamida, metil-, dimetil-, etil-, dietil-, n-propil, iso-propil-, butil-, hexil y ciclohexilaminas, toluidina, piperidina, morfolina, metoxietilamina, etanolamina, ácido aminoacético, ácidos anilina-2:4-, 2:5- y 3:5-disulfónico, ácidos ortanílico, metanílico y sulfanílico,
30. ácidos 2-, 3- y 4-aminobenzoico, ácidos 4- y 5-sulfo-2-

410753



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.

5. Como ejemplos de diaminas de fórmula (7), pueden mencionarse:
- etilen-, trimetilen- y hexametilendiaminas,
2-hidroxi- y 2-sulfato-trimetilendiaminas,
propilendiamina,
10. dietilentriamina,
m- y p-fenilendiaminas,
4-sulfo- y 4,6-disulfo-1,3-fenilendiaminas,
2-sulfo- y 2,5-disulfo-1,4-fenilendiaminas,
4,8-disulfo-2,6-diaminonaftaleno,
15. ácido 4,4'-diaminoestilbeno-2,2'-disulfónico,
ácido 4,4'-diaminodifenilamina-2-sulfónico y 2,2'-disulfónico,
ácidos 4,4'-diaminodifenilurea-2,2'- y 3,3'-disulfónico,
ácido 4,4'-diaminodifenilóxido-2,2'-disulfónico,
ácido 4,4'-diaminodifenilmetano-3,3'-disulfónico,
20. ácido 4,4'-diaminodifenoxietano-2,2'-disulfónico, y
ácidos 4,4'-diaminodifenil-2,2'- y 3,3'-disulfónico.

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, hidrogenofosfatos alcalinos, o diluyentes, por ejemplo, cloruro sódico o urea.

30. Los nuevos colorantes pueden emplearse como colorantes



tes reactivos para materiales textiles celulósicos, proporcionando tejidos 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 tejido 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 tejidos relativamente económicos.

5.

10.

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.

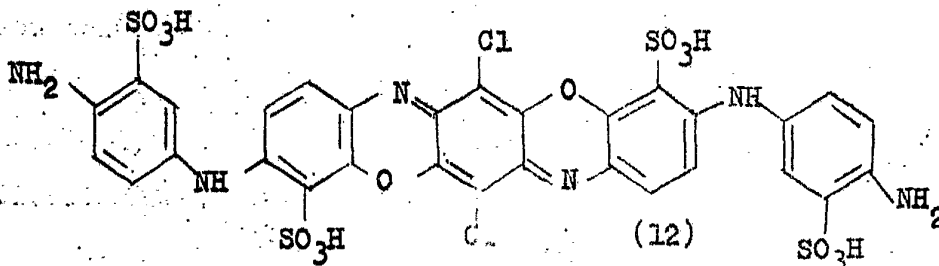
15.

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

20.

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:

25.



30.

410753



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.

5. (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.

Se añade una solución neutralizada de 5,4 partes de ácido 1,4-fenilendiamina-2,5-disulfónico en 40 partes de agua y la mezcla se agita durante 4 horas a 35-40°C, manteniendo el pH en 6-7 mediante la adición de una solución de carbonato sódico.

A continuación, se añade una solución de 8,5 partes de 2,4-dicloro-6-(2,5-disulfocanilino)-s-triazina en 100 partes de agua y la mezcla se agita a 40°C, manteniendo el pH en 6-6,5 por adición de una solución de hidróxido sódico. Se añade sal para precipitar el colorante, el cual se filtra y se seca.

El producto tiñe los materiales textiles celulósicos en tonalidades azul-rojizas brillantes.

25. EJEMPLO 2

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

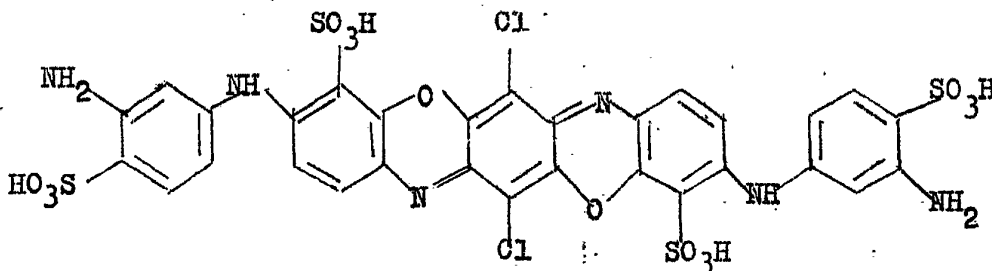
30.

410753



que el producto resultante tiene la fórmula:

5.



(13)

10.

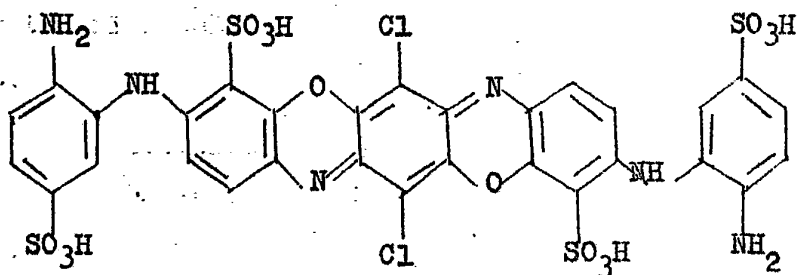
Cuando se condensa con cloruro cianúrico, ácido 1,4-fenilendiaminadisulfónico y 2,4-dicloro-6-(2',5'-disulfonilino)-5-triazina, de forma análoga a la descrita en el ejemplo 1B, se obtiene un producto que tiñe los materiales textiles celulósicos en tonalidades azul-rojizas brillantes.

EJEMPLO 3

15.

En lugar del ácido 4,4'-diaminodifenilamina-2,3'-disulfónico del ejemplo 1, parte A, se utiliza ácido 2,4'-diaminodifenilamina-2',5',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:

20.



(14)

25.

Cuando se condensa con cloruro cianúrico, ácido 1,4-fenilendiaminadisulfónico y 2,4-dicloro-6-(2',5'-disulfonilino)-s-triazina de forma análoga a la descrita en el

30.

410753

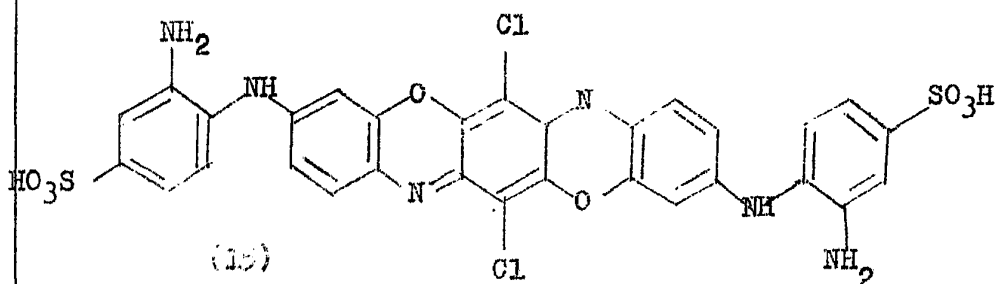


ejemplo 1 B, se obtiene un producto que tiñe también los materiales textiles celulósicos en tonalidades azul-rojizas brillantes.

EJEMPLO 4

5. 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:

10.



15.

20. Cuando se condensa con cloruro cianúrico, ácido 1,4-fenilendiaminadisulfónico y 2,4-dicloro-6-(2',5'-disulfonilino)-s-triozina 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.

EJEMPLO 5

25. 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 resul-

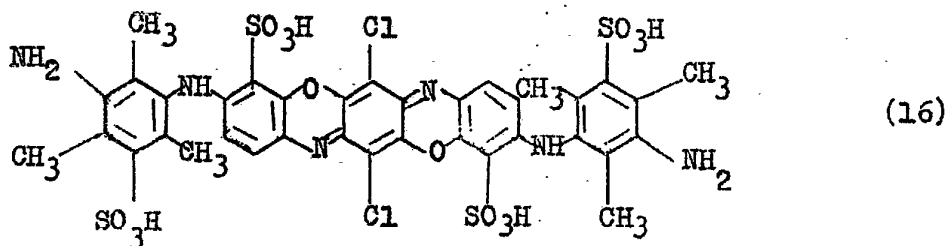
30.

410753



tante tiene la fórmula:

5.



10.

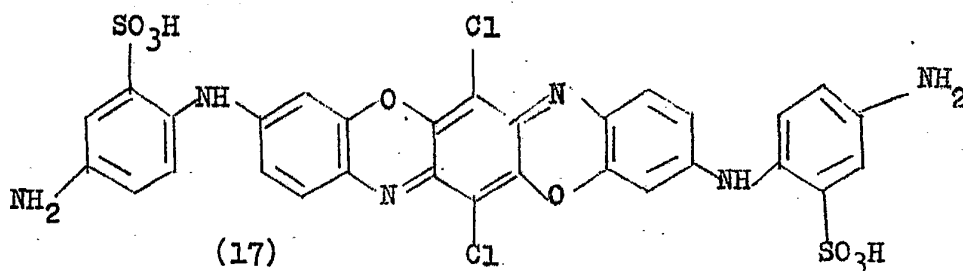
Cuando se condensa con cloruro cianúrico, ácido 1,4-fenilendiaminadisulfónico y 2,4-dicloro-6-(2',5'-disulfoanilino)-s-triazina de forma análoga a la descrita en el ejemplo 1 B, se obtiene un producto que tinte también los materiales textiles celulósicos en tonalidades azul-rojizas brillantes.

EJEMPLO 6

15.

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:

20.



25.

30.

Cuando se condensa con cloruro cianúrico, ácido 1,4-fenilendiaminadisulfónico y 2,4-dicloro-6-(2',5'-disulfoanilino)-s-triazina de forma análoga a la descrita en el



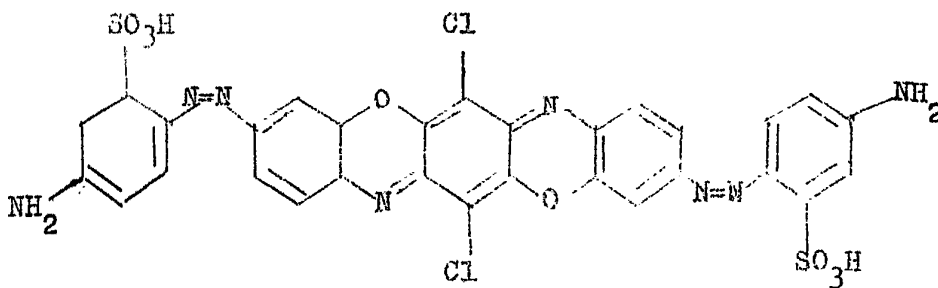
ejemplo 1 B, se obtiene un producto que tiñe la celulosa en tonalidades azul suave brillantes (es decir, más verdes que en el ejemplo 1).

EJEMPLO 7

5.

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:

10.



15.

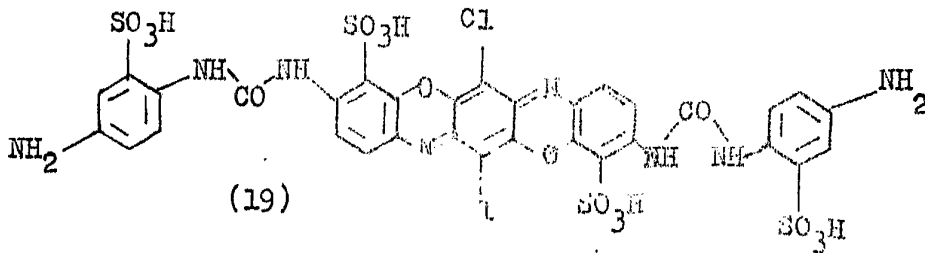
se condensa con cloruro cianúrico, ácido 1,4-fenilendiamina-disulfónico y 2,4-dicloro-6-(2',5'-disulfoanilino)-s-triazina, de forma análoga a la descrita en el ejemplo 1 B, para proporcionar un colorante que tiñe los materiales textiles celulósicos con tonalidades negras.

20.

EJEMPLO 8

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:

25.



30.

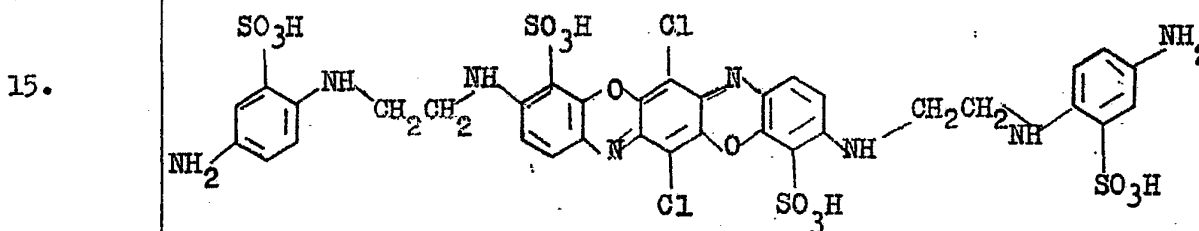
410753



5. se condensa con cloruro cianúrico, ácido 1,4-fenilendiamina-disulfónico y 2,4-dicloro-6-(2',5'-disulfoanilino)-s-triazina de forma análoga a la descrita en el ejemplo 1 B, para proporcionar un colorante que tiñe los materiales textiles celulósicos en tonalidades azul-rojizas.

EJEMPLO 9

10. En lugar del ácido 4,4'-diaminodifenilamina-2,3'-disulfónico 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 etilendiamina y reducción de los grupos nitro). El producto resultante, de fórmula probable:

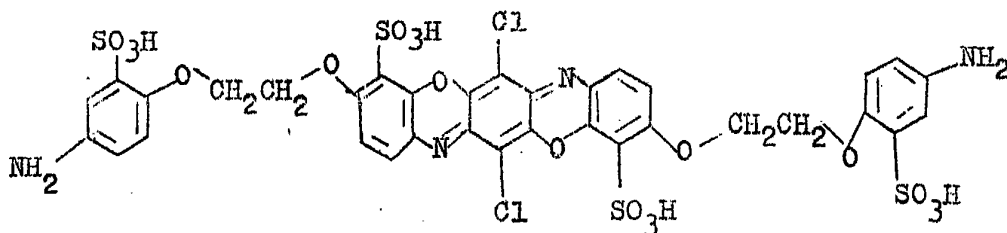


20. se condensa con cloruro cianúrico, ácido 1,4-fenilendiamina-disulfónico y 2,4-dicloro-6-(2',5'-disulfoanilino)-s-triazina, de forma similar a la descrita en el ejemplo 1 B, para proporcionar un colorante que tiñe los materiales textiles celulósicos en tonalidades azul-rojizas.

25. EJEMPLO 10

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:

410753



5.

se condensa con cloruro cianúrico, ácido 1,4-fenilendiamina-disulfónico y 2,4-dicloro-6-(2',5'-disulfoanilino)-s-triazina de forma análoga a la descrita en el ejemplo 1 B, para proporcionar un colorante que tinte los materiales textiles celulósicos en tonalidades rojas.

10.

La siguiente tabla describe un número de otros ejemplos que pueden obtenerse de forma similar, por reacción de la diaminotrifendioxazina de la columna 2 con cloruro cianúrico, el producto con el ácido fenilendiamina mono- o di-sulfónico de la columna 3 y el producto con la triazina de la columna 4.

15.

Ejemplo	Trifendioxazina de fórmula:	Diamina	Triazina	
20.	11	12	ácido 1,3-fenilendiamina-4-sulfónico	2-cloro-4-p-sulfoanilino
	12	14	"	2-cloro-4-amino
	13	18	"	2-cloro-4-m-sulfoanilino
	14	19	"	cloruro cianúrico
25.	15	20	"	2-cloro-4-(2',5'-disulfoanilino)
	16	13	ácido 1,4-fenilendiamina-2-sulfónico	"
	17	16	"	2-cloro-4-m-sulfoanilino
30.	18	16	"	2-cloro-4-amino

410753



Ejemplo	Trifendioxazina de fórmula	Diamina	Triazina	
5.	19	18	ácido 1,4-fenilendiamina-2-sulfónico	cloruro cianúrico
	20	20	"	2-cloro-4-p-sulfoanilino
	21	13	ácido 1,3-fenilendiamina-4,6-disulfónico	"
	22	15	"	cloruro cianúrico
10.	23	15	"	2-cloro-4-amino
	24	19	"	2-cloro-4-m-sulfoanilino
	25	21	"	2-cloro-4-(2',5'-disulfoanilino)
15.	26	14	ácido 1,4-fenilendiamina-2,5-disulfónico	cloruro cianúrico
	27	17	"	2-cloro-4-m-sulfoanilino
	28	17	"	2-cloro-4-amino
20.	29	21	"	2-cloro-4-p-sulfoanilino

EJEMPLO 30

25. 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 2400 partes de agua, a 40°C, agitándose entonces a 40°C durante 5 minutos.

30. 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 satura-

410753



do 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 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 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 %.
10. 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 adición de carbonato sódico 2N y se continúa la agitación bajo estas condiciones durante 4 horas. Se tamiza el exceso de cloruro cianúrico y la mezcla se hace reaccionar adicionalmente con 1,9 partes de ácido 1,4-fenilendiamina-2,5-disulfónico y 3 partes de 2,4-dicloro-6-(2',5'-disulfoanilino)-s-triazina, de forma similar al ejemplo 1.
15. El producto obtenido tiñe los materiales textiles celulósicos con tonalidades azul brillantes de buena solidez
- 20.
- 25.
- 30.



410753

a la luz y al lavado.

Alternativamente, el producto de reacción de cloruro cianúrico, puede hacerse reaccionar con las diaminas y otros compuestos de triazina indicados en los ejemplos 11 a 29, para dar una serie de colorantes de tonalidad y propiedades de solidez similares.

EJEMPLO 31

Se añaden 5 partes de acetato sódico a una solución neutra de 21,9 partes (0,061 moles) de ácido 4,3'-diaminodifenilamina-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.

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

El análisis elemental del producto, proporciona 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 %.

410753



5. Se hacen reaccionar 4,36 g de este producto con cloruro cianúrico, ácido 1,4-fenilendiaminadisulfónico y 2,4-dicloro-6-(2',5'-disulfoanilino)-s-triazina de forma similar al ejemplo 30. El producto tinte 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 30.

10. Alternativamente, el producto de reacción del cloruro cianúrico puede hacerse reaccionar con las diaminas y otros compuestos de triazina indicados en los ejemplos 11 a 29, para dar una serie de colorantes de tonalidad y propiedades de solidez similares.

N O T A

15. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el

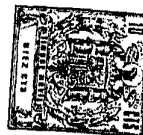
20. invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en Inglaterra, con fecha 18 de enero de 1.972, bajo el número 2344/72; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que

25. se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre:
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COLORANTES DE LA SERIE TRIFENDIOXAZINA; caracterizándose por lo siguiente:

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

MG

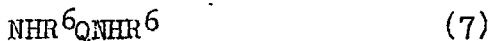
410753



- 5 ABR. 1973

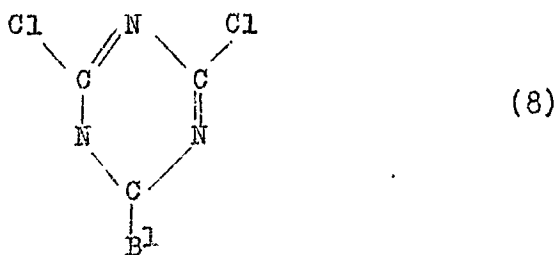
en la que los símbolos R, R¹, X, Y, m y n se definen como anteriormente, con dos moles de cloruro cianúrico; hacer reaccionar el producto resultante con dos moles de una diamina de fórmula

5.



y hacer reaccionar el producto resultante con dos moles de un compuesto de fórmula:

10.



15.

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

Esta Memoria consta de 23 hojas escritas a máquina por una sola cara.

20.

Madrid, - 5 ABR. 1973

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.-

J. GOMEZ ACEBO Y MODESTO
p. p. Firmado: L. Gasta Fernández

CMGE