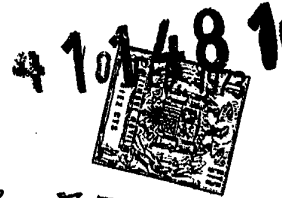


PATENTE DE INVENCION

ICI CASE Dd.24.751(1)-SPAIN.

411481



F.E. 20-3-75

Int. Cl.:	C09B

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COLORANTES AZINICOS
REACTIVOS.

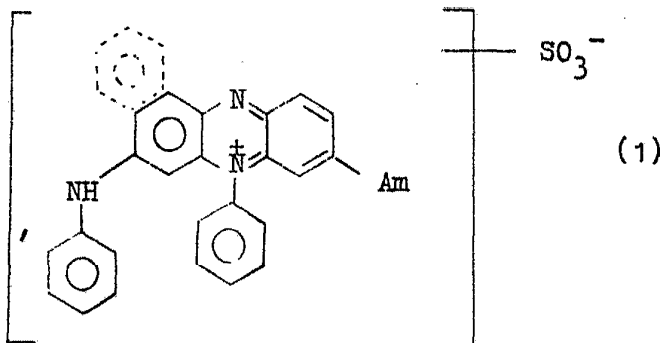
Solicitante: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad inglesa,
residente en Imperial Chemical House, Millbank,
Londres, S.W.1., Inglaterra.

Esta invención se relaciona con un procedimiento
para preparar nuevos colorantes reactivos solubles en agua,
en particular para preparar colorantes reactivos solubles
en agua de la serie azina.

5. De acuerdo con la invención, se proporcionan colo



rantes azínicos reactivos, de fórmula:



en la que Am representa un grupo anilino, di(alquilo inferior)-amino ó N(alquilo inferior)bencilamino, conteniendo por lo menos uno de los núcleos bencénicos colgantes un grupo NHQ en donde Q es un grupo reactivo con celulosa y conteniendo el colorante total por lo menos otro grupo más de ácido sulfónico.

5.

Por el término "grupo reactivo con celulosa" se quiere dar a entender un grupo que contiene un enlace insaturado o un sustituyente capaz de reaccionar con los grupos hidroxilo de la molécula de celulosa en presencia de una sustancia alcalina y unir la molécula de colorante mediante un enlace covalente.

10.

Como ejemplos de grupos reactivos con celulosa, pueden mencionarse los grupos vinilsulfona y los grupos sulfona alifáticos que contienen un átomo de halógeno o un grupo éster sulfato en posición β con respecto al átomo de azufre, por ejemplo, grupos β -cloroetil- ó β -sulfatoetilsulfona y β -sulfatoetilsulfonilamino, radicales acilo α, β -insaturados de ácidos carboxílicos alifáticos, por ejemplo, ácido acrílico, ácido α -cloroacrílico, ácido propiónico, ácido maléico y ácidos mono- y di-cloromaléico; asimismo los radicales acilo de ácidos que contienen un sustituyente que reaccione con la celulosa en presencia de un álcali, por ejemplo, el radical de un ácido alifático halogenado tal como ácido

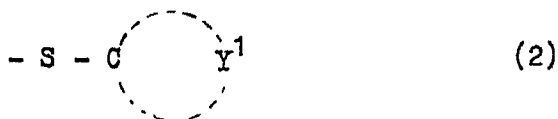
15.

20.

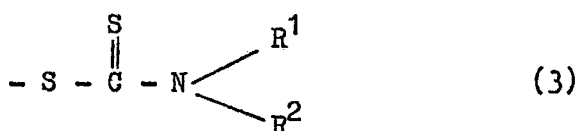
25.



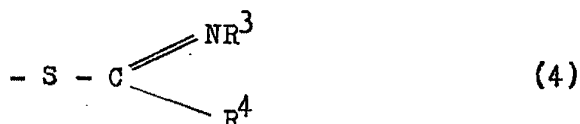
- cloroacético, ácidos β -cloro- y β -bromo-propiónico y ácidos α, β -dicloro- y dibromo-propiónico. Otros ejemplos de grupos reactivos con celulosa son tetrafluorciclobutilcarbonilo, trifluorciclobutenilcarbonilo, tetrafluorciclobutileténilcarbonilo, trifluorciclobuténileténilcarbonilo, y los radicales heterocíclicos que contienen 2 ó 3 átomos de nitrógeno en el anillo heterocíclico y por lo menos un sustituyente reactivo con celulosa en un átomo de carbono del anillo.
5. Como ejemplos de dichos radicales heterocíclicos, pueden mencionarse por ejemplo:
10. 2:3-dicloro-quinoxalina-5- ó -6-sulfonilo,
2:3-dicloro-quinoxalina-5- ó -6-carbonilo,
2:4-dicloro-quinazolina-6- ó -7-sulfonilo,
2:4:6-tricloro-quinazolina-7- ó -8-sulfonilo,
15. 2:4:7- ó 2:4:8-tricloro-quinazolina-6-sulfonilo,
2:4-dicloro-quinazolina-6-carbonilo,
1:4-dicloro-ftalazina-6-carbonilo,
4:5-dicloro-piridazon-1-ilo,
2:4-dicloro-pirimidina-5-carbonilo,
20. 4-(4':5'-dicloro-piridaz-6'-on-1'-il)benzoilo,
4-(4':5'-dicloro-piridaz-6'-on-1'-il)fenilsulfonilo,
5-cloro-2-metilsulfonil-6-metil-pirid-4-ilo,
2,4-difluor-5-cloropirimid-6-ilo,
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, preferiblemente, de cloro, un grupo ácido sulfónico, un grupo tiocianato, un grupo ariloxi o ariltio conteniendo un sustituyente electronegativo tal como sulfofenoxi, sulfofeniltio, nitrosulfofenoxi, disulfofenoxi y sulfonaftoxi, o un grupo de fórmula:
- 25.
- 30.



5. en la que Y^1 representa un grupo de átomos necesario para formar un anillo heterocíclico de 5 ó 6 miembros que puede llevar sustituyentes o formar parte de un sistema anular condensado; o un grupo amonio cuaternario o piridinio, o un grupo de fórmula:



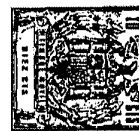
10. en la que R^1 y R^2 , que pueden ser iguales o diferentes, representan un grupo alquilo, cicloalquilo, arilo o aralquilo, o R^1 y R^2 junto con el átomo de nitrógeno, forman un anillo heterocíclico de 5 ó 6 miembros; o un grupo de fórmula:



15. en la que R^3 y R^4 , que pueden ser iguales o diferentes, representan 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.

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.

- Como ejemplos de dichos sustituyentes, pueden mencionarse, por ejemplo, grupos amino primario e hidroxilo, así como grupos amino mono- ó disustituídos, grupos hidroxilo eterificados y grupos mercapto eterificados; en el caso de
5. los grupos amino sustituídos, esta clase incluye, por ejemplo, grupos mono- y dialquilamino en los cuales los grupos alquilo contienen preferiblemente hasta 4 átomos de carbono y los cuales pueden contener también sustituyentes, por ejemplo, grupos
10. hidroxilo o alcoxi, y fenilamino, preferiblemente fenilamino sulfonado que puede estar sustituído además en el núcleo, por ejemplo, por CH_3 , OCH_3 , CO_2H ó Cl , o sobre el átomo de nitrógeno, por ejemplo, por CH_3 , C_2H_5 , hidroxietilo o sulfometilo, y grupos naftilamino, con preferencia naftilamino sulfonado,
15. conteniendo hasta 3 sustituyentes ácido sulfónico; en el caso de los grupos hidroxilo y mercapto eterificados, esta clase incluye, por ejemplo, grupos alcoxi y alquiltio, con preferencia aquellos de bajo peso molecular, es decir, con hasta 4 átomos de carbono, y los grupos fenoxi, feniltio, naftoxi o naftiltio; como ejemplos particulares de todas estas clases,
20. pueden mencionarse, por ejemplo: los grupos metilamino, etilamino, dimetilamino, β -hidroxietilamino, di-(β -hidroxietil)amino, β -cloroetilamino, ciclohexilamino, anilino, o-, m- y p-sulfoanilino, 2,4-, 2,5- y 3,5-disulfoanilino, N-metil-sulfoanilino, N- β -hidroxietilsulfoanilino, mono-, di- y
25. tri-sulfonaftilamino, 4- y 5-sulfo-o-tolilamino, o-, m- y p-carboxilanilino, 4- y 5-sulfo-2-carboxianilino, N- ω -sulfo-metilanilino, metoxi, etoxi y butoxi, fenoxi, p-sulfofenoxi, o-clorofenoxi y feniltio.
30. Dentro de la categoría de sustituyentes no reactivos



se encuentran los átomos de cloro o los grupos ciano, nitro, carboxi y carbalcoxi en la posición 5 de un radical pirimidilo.

Si se desea, el grupo reactivo con celulosa puede tomar la forma:



en donde Ht es un núcleo s-triazina que contiene un átomo de cloro o bromo reactivo con celulosa, Dm representa un residuo diamina que enlaza Ht y Q por los dos grupos amino, y Q se define como anteriormente.

10. Cuando el símbolo Q representa un anillo s-triazina que contiene un átomo de cloro y un sustituyente no reactivo, este último puede ser el residuo de una amina coloreada, por ejemplo, de la serie azo, antraquinona o ftalocianina, pero más especialmente un residuo de fórmula (1), de modo que el colorante total contenga dos grupos de fórmula (1) enlazados por un radical cloro-s-triazina o dos grupos de fórmula (1) enlazados a través de dos grupos cloro-s-triazina y un radical diamina.

20. El procedimiento de la invención para preparar los nuevos colorantes, comprende hacer reaccionar un compuesto de fenazina de fórmula (1) en la que Am se definen como anteriormente y por lo menos uno de los núcleos bencénicos colgantes contienen un grupo NH_2 , con sulfato de carbilo, el cloruro de ácido de un ácido carboxílico o sulfónico que contiene un grupo reactivo con celulosa, o un compuesto heterocíclico que
25. contiene un átomo de halógeno y por lo menos un sustituyente reactivo con celulosa unido a átomos de carbono del anillo, conteniendo conjuntamente los reactantes por lo menos dos grupos ácido sulfónico.

30. El proceso anterior puede efectuarse convenientemente



agitando los reactantes en un medio acuoso, opcionalmente en presencia de un disolvente orgánico soluble en agua, a una temperatura del orden de 0 a 100°C y manteniéndose preferiblemente un pH de 5 a 8.

5. Como ejemplos de cloruros de ácido o compuestos heterocíclicos que pueden emplearse, se mencionan, por ejemplo: haluros de ácido de ácidos alifáticos α, β -insaturados, tales como anhídrido cloromaléico, cloruro de propiolilo y cloruro de acrililoilo, los cloruros de ácido de ácidos alifáticos
10. halogenados, tales como cloruro de cloroacetilo, cloruro de sulfocloroacetilo, cloruro de β -bromo- y β -cloro-propionilo y cloruros de $\alpha: \beta$ -dicloro- y dibromo-propionilo, cloruro de 2,2,3,3-tetrafluorciclobutilcarbonilo, cloruro de β -(2,2,3,3-tetrafluorciclobutil)acrililoilo, cloruro de 2,3,3,-trifluorciclobut-1-enilcarbonilo, cloruro de β -(2,3,3-trifluorciclobut-1-enil)acrililoilo y 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 de cloro, en las posiciones orto con respecto a los átomos de nitrógeno, tales como:
15. cloruros de 2:3-dicloro-quinoxalina-5- y -6-carbonilo, 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,
20. 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,
25. 1-(4'-clorocarbonilfenil)-4:5-dicloro-6-piridazona,
- 30.

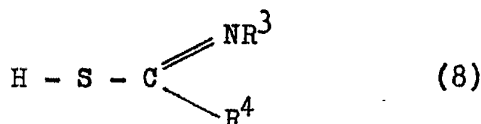
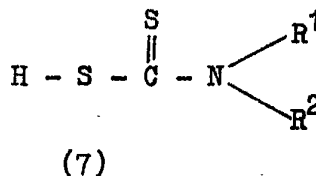
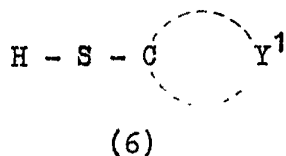


- 1-4'-clorosulfonilfenil-4:5-dicloro-6-piridazona,
 2:4:6-tribromo- y tricloro-pirimidinas,
 2:4:5:6-tetracloropirimidina,
 5-metil-2:4:6-tricloropirimidina,
 5. 5-nitro-2:4:6-tricloropirimidina,
 2:4-dicloro-5-nitro-6-metil-pirimidina,
 2:4-dicloro-5-nitropirimidina,
 2:4:6-tricloro-5-cianopirimidina,
 5-etoxicarbonil-2:4-dicloro-pirimidina,
 10. cloruro de 2:4-dicloropirimidina-5-carbonilo,
 4,5-dicloro-2-metilsulfonil-6-metilpirimidina,
 2,4,6-trifluor-5-cloropirimidina,
 bromuro cianúrico,
 cloruro cianúrico;
 15. los productos de condensación primaria de bromuro o cloruro
 cianúrico con amoniaco, un sulfito o tiocianato de metal al-
 calino o un mercaptán orgánico, compuesto hidroxilado o una amina
 primaria o secundaria orgánica, por ejemplo:
 metanol, etanol, iso-propanol, fenol, o-, m- y p-clorofeno-
 20. les, o-, m- y p-cresoles, o, m- y p-sulfofenoles, tiofenol,
 ácido tioglicólico, ácido dimetilditiocarbámico, mercapto-
 benzotiazol, tioacetamida, metil-, dimetil-, etil-, dietil-,
 n-propil-, iso-propil-, butil-, hexil- y ciclohexilaminas,
 toluidinas, piperidina, morfolina, metoxietilamina, etanol-
 25. amina, dietanolamina, ácido aminopacético, ácidos anilina-2,4-,
 2,5- y 3,5-disulfónico, ácidos ortanílico, metanílico y sul-
 fanílico, 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-
 30. naftaleno mono-, di- y tri-sulfónico, ácido amino- y N-metil-



amino-etanosulfónico; así como los productos de condensación secundaria de cloruro cianúrico con sulfitos de metal alcalino, tiocianatos de metal alcalino, fenoles y tiofenoles que contienen un sustituyente electronegativo, y compuestos de fórmulas:

5.



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

Los compuestos de fórmula (1) empleados en el proceso anterior, son en ciertos casos conocidos y en otros nuevos. Estos compuestos pueden obtenerse, en general, mediante uno de los siguientes métodos:

(a) por reacción de un ácido 1,3-dianilinaftaleno-8-sulfónico con una 4,4'-diaminodifenilamina conteniendo preferiblemente uno o dos grupos ácido sulfónico.

(b) por reacción de una 4-nitro-4'-aminodifenilamina ó 4-nitrofenil-4'-aminonaft-1'-ilamina conteniendo preferiblemente uno o dos grupos ácido sulfónico, con una anilina sulfonada y una N-(alquilo inferior)-N-(sulfobencil)anilina, en presencia de un agente oxidante y ulterior reducción del producto.

(c) por reacción de una β -fenilnaftilamina, preferiblemente sulfonada, con p-nitroso-di(alquilo inferior)anilina, tratamiento del producto con un bisulfito de metal alcalino para introducir un grupo ácido sulfónico y reacción del pro-

25.



ducto con un ácido fenilendiamina-sulfónico.

5. Los nuevos colorantes pueden utilizarse para teñir una diversidad de materiales, por ejemplo, materiales de poli-
amidas naturales y sintéticas, por ejemplo, lana y nylon, pero más particularmente materiales celulósicos naturales o artificiales, por ejemplo, algodón, lino y rayón de viscosa, los cuales son teñidos o estampados en presencia de un álcali, para dar tonalidades azules y azul-rojizas, brillantes, de excelente solidez al lavado.

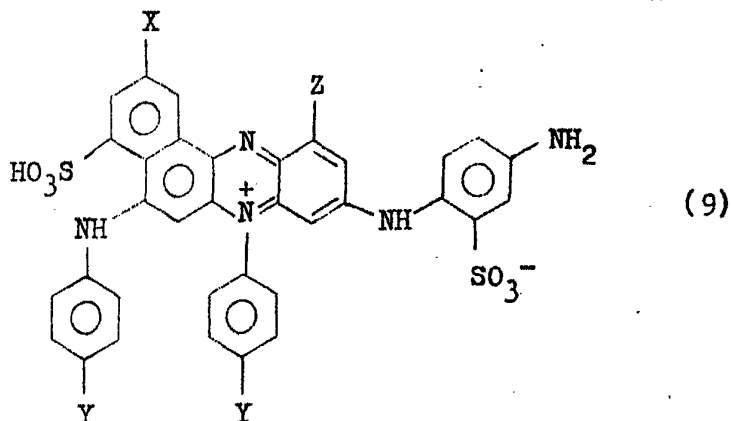
10. Los colorantes reactivos azules disponibles en el comercio están generalmente basados en el cromóforo de antraquinona o en un cromóforo azo cuprado. Los presentes colorantes exhiben una ventaja con respecto a los primeros ya que proporcionan una resistencia de color mucho más elevada sobre una base molar y poseen una solidez mucho mejor a la decoloración en húmedo.

La invención se ilustra por los siguientes ejemplos en los cuales las partes son en peso y la proporción p/v se expresa en gramos/litro.

20. EJEMPLO 1

25. Una mezcla de 15,6 partes de ácido 1,3-difenilamino-naftaleno-8-sulfónico, 11,4 partes de ácido 4,4'-diaminodifenilamina-2-sulfónico y 9,5 partes de carbonato de sodio, se agita en una mezcla de 100 partes de agua y 100 partes de alcohol etílico. A continuación, se añade una solución de 1,5 partes de sulfato cúprico pentahidratado en 10 partes de agua y 15 partes de solución amoniacal (densidad específica, 0,890) y a través de la mezcla se burbujea una corriente lenta de aire, agitándose la mezcla a 35-40°C durante 24 horas.

30. La aminofenazina precipitada, de fórmula probable:



en la que X, Y y Z representan todos ellos hidrógeno, se filtra, se lava con agua fría y se seca.

5. Se añade una solución neutra de 1,9 partes de ácido 1-aminobenceno-3-sulfónico en 50 partes de agua, a una suspensión de 1,9 partes de cloruro cianúrico en 100 partes de agua a 0-5°C. La mezcla se agita a 0-5°C durante 1 hora, manteniendo el pH en 6-7 por la adición de una solución 2N de carbonato sódico. A continuación, se añade la solución de ácido
10. 2,4-dicloro-s-triazinilaminobenceno-3-sulfónico a una suspensión de 6,6 partes de la aminofenazina en 500 partes de agua y la mezcla se agita a 35-40°C durante 6 horas, manteniendo el pH en 6-7 por la adición de una solución 2N de carbonato sódico.
15. La solución se tamiza entonces y los filtrados se salifican al 10 % p/v con cloruro sódico. El colorante precipitado se separa en una centrífuga a 2.000 rpm. Después de la decantación de los licores, el colorante se seca a 40°C.
20. Cuando se aplica a materiales textiles de algodón o viscosa, el colorante proporciona fuertes tonalidades azules brillantes que poseen buena solidez a los tratamientos de lavado y una solidez moderada a la luz.

En la siguiente Tabla, se muestran otros ejemplos



de la invención, obtenidos cuando un equivalente del compuesto de la columna II, donde los símbolos X, Y y Z se refieren a la fórmula (9), se condensa con un equivalente del agente acilante de la columna III. En la columna III, el símbolo

5. (dct) representa "-2,4-dicloro-s-triazina". La tonalidad obtenida sobre algodón, por todos los colorantes, es azul brillante.

Estos ejemplos caen dentro de una clase de colorantes que puede representarse por la fórmula (9) a excepción de que un átomo de hidrógeno del grupo NH_2 es reemplazado por el grupo Q reactivo con celulosa de la fórmula (1).

Ejemplo	Compuesto	Agente acilante
2	X, Y, Z = H	6-(3',5'-disulfoanilino)-(dct)
3	"	6-(2',5'-disulfoanilino)-(dct)
4	"	6-(p-sulfoanilino)-(dct)
5	"	6-(2'-metil-5'-sulfoanilino)-(dct)
6	"	6-(2'-carboxi-4'-sulfoanilino)-(dct)
7	"	6-(N-w-sulfometilanilino)-(dct)
8	"	6-(3',6',8'-trisulfonaft-2'-ilamino)-(dct)
9	"	6-(β -sulfoetilamino)-(dct)
10	"	6-(4'-sulfofenoxi)-(dct)
11	"	sulfato de carbilo
12	"	6-(4',8'-disulfonaft-2'-ilamino)-(dct)
13	"	6-(3',8'-disulfonaft-1'-ilamino)-(dct)
14	"	6-(6'-sulfonaft-2'-ilamino)-(dct)
15	"	6-(4'- β -sulfatoetilsulfonilanilino)-(dct)
16	"	6-(3'- β -sulfatoetilsulfonilanilino)-(dct)

411481



- 13 -

Ejemplo	Compuesto	Agente acilante
17	X, Y, Z = H	6-(5'-sulfonaf-2'-ilamino)-(dct)
18	"	6-(6'-sulfonaf-1'-ilamino)-(dct)
19	"	6-(7'-sulfonaf-1'-ilamino)-(dct)
20	X = SO ₃ H Y, Z = H	cloruro de 2,3-dicloroquinoxalina-5-carbonilo
21	"	cloruro de 2,3-dicloroquinoxalina-6-carbonilo
22	"	cloruro de 2,3-dicloroquinoxalina-5-sulfonilo
23	"	cloruro de 2,3-dicloroquinoxalina-6-sulfonilo
24	"	cloruro de 2,4-dicloroquinazolina-7-sulfonilo
25	"	cloruro de 2,4-dicloroquinazolina-6-carbonilo
26	"	cloruro de 1,4-dicloroftalazina-6-carbonilo
27	"	cloruro de (β-(4',5'-dicloropiridaz-3'-on-1'-il)propionilo
28	"	cloruro de 2,4-dicloropirimid-5-il-carbonilo
29	"	cloruro cianúrico
30	X = SO ₃ H Y = CH ₃ Z = H	cloruro de 4-(4',5'-dicloropiridaz-6'-on-1'-il)benzoilo
31	"	cloruro cianúrico
32	"	cloruro de 4-(4',5'-dicloropiridaz-6'-on-1'-il)fenilsulfonilo
33	X = SO ₃ H Y = CH ₃ Z = OCH ₃	2,4,6-trifluor-5-cloropirimidina
34	"	2,4,6-tricloropirimidina
35	X = SO ₃ H Y, Z = OCH ₃	2,4,5,6-tetracloropirimidina



Ejemplo	Compuesto	Agente acilante
36	X = SO ₃ H Y = OCH ₃ Z = CH ₃	5-ciano-2,4,6-tricloropirimidina
37	"	5-bromo-2,4,6-tricloropirimidina
38	"	2,4,6-tribromopirimidina
39	"	cloruro cianúrico
40	X, Y = H Z = SO ₃ H	cloruro cianúrico
41	"	4,5-dicloro-6-metil-2-metilsulfonil-pirimidina
42	"	cloruro de β-cloroetilsulfonil-endo-metileno-ciclohexano
43	"	cloruro de 2,2,3,3-tetrafluorciclobutano-carbonilo
44	"	cloruro de 2,3,3-trifluor-ciclobut-1-enocarbonilo
45	"	cloruro de β-(2',2',3',3'-tetrafluor-ciclobutil)-acrilóilo
46	"	cloruro de β-(2',3',3'-trifluorciclobut-1-enil)-acrilóilo
47	"	6-anilino-(dct)
48	"	6-(m-sulfoanilino)-(dct)
49	"	6-(p-sulfoanilino)-(dct)
50	"	6-(4'-sulfonaft-1'-il)-(dct)
51	"	6-(6'-sulfonaft-2'-il)-(dct)
52	"	6-(4',8'-disulfonaft-1'-il)-(dct)
53	"	6-(5',7'-disulfonaft-2'-il)-(dct)
54	X, Y = H Z = SO ₃ H	6-amino-(dct)
55	"	6-metilamino-(dct)
56	"	6-(2'-metil-4'-sulfoanilino)-(dct)
57	"	6-(3'-carboxianilino)-(dct)

411481



Ejemplo	Compuesto	Agente acilante
58	X = SO ₃ H Y, Z = ³ H	6-(3'-sulfoanilino)-(dct)
59	"	6-(5'-sulfonaft-1'-ilamino)-(dct)
60	"	6-(7'-sulfonaft-2'-ilamino)-(dct)
61	"	6-(4',8'-disulfonaft-2'-ilamino)-(dct)
62	"	6-β-hidroxietilamino-(dct)
63	"	6-(2'-metil-4'-sulfoanilino)-(dct)
64	"	6-(4'-carboxianilino)-(dct)
65	X = SO ₃ H Y = CH ₃ ³ Z = H ³	6-(6',8'-disulfonaft-2'-ilamino)-(dct)

EJEMPLO 66

Una mezcla de 27,5 partes de ácido 4-amino-4'-nitro-difenilamina-2'-sulfónico y 29,1 partes de N-etil-N-3'sulfobencilanilina, se agita en 750 partes de agua a pH 6-7 y 0°C. Se añade rápidamente una solución de 37,8 partes de dicromato sódico dihidratado en 200 partes de agua y 18,6 partes de ácido sulfúrico, a 0°C, y la mezcla se agita durante 15 minutos. Se añade una solución de 15,5 partes de ácido 4-amino-bencenosulfónico en 150 partes de agua a 10°C y pH 6-7. La mezcla se agita entonces a 15°C durante 15 minutos, se calienta a 40°C, se agita durante 15 minutos más, se calienta entonces rápidamente a 80°C y se añaden 5,5 partes de carbonato sódico. La mezcla se deja enfriar entonces a 70°C durante 10 minutos. Se añaden 25 partes de limaduras de alfileres y la mezcla se agita a 70-75°C durante 75 minutos.

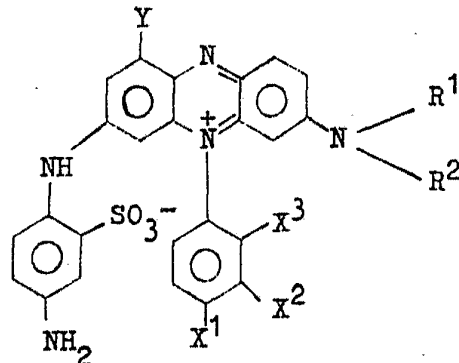
La mezcla se filtra a 70°C y el residuo se extracta

411481



con 1.500 partes de agua a 70°C, y se vuelve a filtrar. Los filtrados combinados se salifican a un 20 % p/v con cloruro sódico y se dejan enfriar. La aminofenazina precipitada, de fórmula probable:

5.



(10)

en la que $X^1 = \text{SO}_3\text{H}$,

$X^2, X^3, Y = \text{H}$,

$R^1 = \text{C}_2\text{H}_5$,

$R^2 = \text{m-sulfobencilo}$,

10.

se filtra, se lava con salmuera al 20 % y se seca a 40°C.

Se añade una solución de 7,4 partes de la aminofenazina en 200 partes de agua a 0-5°C y pH 6-7, a una suspensión de 2 partes de cloruro cianúrico en 150 partes de agua a 0-5°C. La mezcla se agita a 0-5°C durante 1 hora, manteniendo el pH en 6-7 por la adición de una solución 2N de carbonato sódico.

15.

La solución se tamiza y los filtrados se salifican al 10 % p/v con cloruro sódico. El colorante precipitado se filtra, se mezcla con 0,8 partes de una mezcla de 1 parte de hidrógenofosfato de disodio y 2 partes de dihidrógenofosfato de potasio, y se seca bajo vacío.

20.

Cuando se aplica a materiales textiles de algodón o viscosa, el colorante proporciona fuertes tonalidades azul-rojizas, brillantes, con buena solidez al lavado y con una solidez moderada a la luz.



411481

La siguiente Tabla describe otro número de colorantes de la invención obtenidos por condensación de un compuesto de fórmula (10), en la cual los significados de X^1 , X^2 , X^3 , Y, R^1 y R^2 se indican en la columna II, con el compuesto

5. mostrado en la columna III. El término (dct) representa de nuevo "2,4-dicloro-s-triazina".

Todos los productos proporcionan tonalidades azul-rojizas.

10. En general, los colorantes preferidos son aquellos obtenidos a partir de las aminas de fórmula (10) anterior, en la cual Y representa H, CH_3 ó OCH_3 , R^1 es un grupo alquilo con hasta 4 átomos de carbono, R^2 es un grupo bencilo o sulfobencilo, uno de los radicales X^1 , X^2 y X^3 es sulfo y los otros

15. son hidrógeno; estos colorantes poseen uno de los átomos de hidrógeno del grupo NH_2 reemplazado por el grupo reactivo con celulosa Q el cual tiene cualquiera de los significados establecidos anteriormente. Dichos colorantes poseen un elevado rendimiento de color, proporcionan tonalidades azul-rojizas muy brillantes, una solidez al lavado muy buena y una solidez

20. a la luz rezonablemente alta, poseyendo una resistencia mucho más elevada a la decoloración en húmedo que los colorantes azóicos cuprados de color similar.

Ejemplo	II	III
67	todos como en 66	6-(2',5'-disulfoanilino)-(dct)
68	$X^1 = H$, $X^2 = SO_3H$, otros como en 66	"
69	$X^1 = H$, $X^3 = SO_3H$, otros como en 66	"

411481



Ejemplo	II	III
70	$X^1 = H, X^3 = SO_3H,$ otros como en 66	Sulfato de carbilo
71	$X^1 = H, X^3 = SO_3H,$ $Y = CH_3; X^2, R^1, R^2$ como en 66	4,5-dicloro-6-metil-2-metilsulfonil- pirimidina
72	"	cloruro de 2,4-dicloropirimidina-5-car- bonilo
73	"	6-(3- β -sulfatoetilsulfonilanilino)-(dct)
74	$X^1 = H, X^3 = SO_3H,$ $Y = OCH_3; X^2, R^1, R^2$ como en 66	6-(N- ω -sulfometilanilino)-(dct)
75	"	cloruro de acrililo
76	"	2,4,6-trifluor-5-cloropirimidina
77	"	2,4,6-tricloropirimidina
78	$X^1 = H, X^3 = SO_3H,$ $Y = OCH_3; X^2, R^1, R^2$ como en 66	2,4,5,6-tetracloropirimidina
79	"	cloruro cianúrico
80	"	cloruro de 3,6-dicloropiridazina-4-car- bonilo
81	$X^1 = H, X^3 = SO_3H,$ $Y = OCH_3, R^2 = \text{ben-}$ cilo; R^1, X^2 como en 66	6-(4- β -sulfatoetilsulfonilanilino)-(dct)
82	$R^1, R^2 = CH_3; \text{otros}$ como en 66	6-(3',5'-disulfoanilino)-(dct)
83	$R^2 = C_2H_5; \text{otros}$ como en 66	6-(2'-carboxi-4'-sulfoanilino)-(dct)
84	$R^1, R^2 = CH_2CH_2OH;$ otros como en 66	6-(2'-metil-5'-sulfoanilino)-(dct)

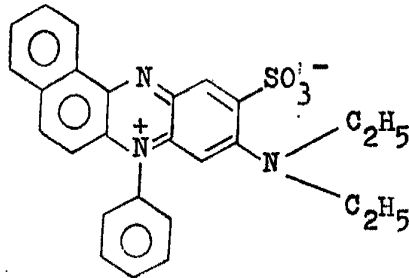


EJEMPLO 85

411481

5. Se agita y refluje una mezcla de 22 partes de fenil- β -naftilamina y 24,5 partes de la sal sódica de 3-sulfo-4-dietilaminoanilina en 250 partes de alcohol etílico y 250 partes de agua. Se añaden 45 partes de ácido acético seguido por una solución de 31 partes de dicromato sódico en 50 partes de agua. La mezcla se agita y refluje durante 15 minutos, se enfría a 20°C y se diluye con 100 partes de agua. La fenazina precipitada, de fórmula:

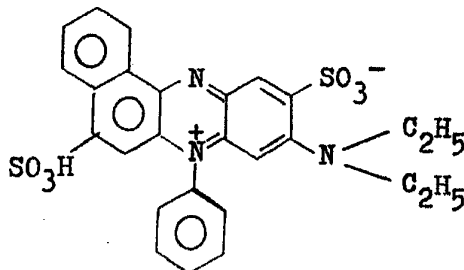
10.



(11)

se filtra y se seca.

15. Se agita a 70-80°C, una solución de 25 partes de sulfito sódico en 1.000 partes de agua, a pH 7,5, y se añaden, durante 1½ hora, 25 partes de la fenazina. Una vez completada la adición, la mezcla se agita a 75-80°C durante 5 horas más. La solución se tamiza y a los filtrados fríos se añaden 100 partes de cloruro sódico. La fenazina disulfonada, de fórmula:



(12)

se filtra y se seca.

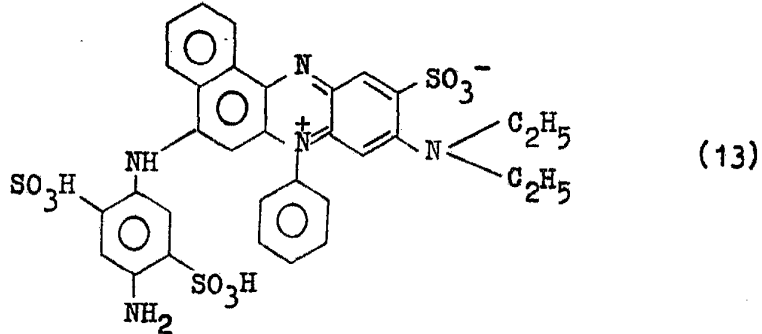
20.

Se agita y refluje durante 7 horas, una solución de 5,4 partes de la fenazina disulfonada y 4 partes de ácido 1,4-



411481

fenilendiamina-2,5-disulfónico en 100 partes de agua, a pH 7. La solución se enfría y se añaden 5 partes de cloruro sódico. La fenazina precipitada, de fórmula:



5. se filtra y se seca.

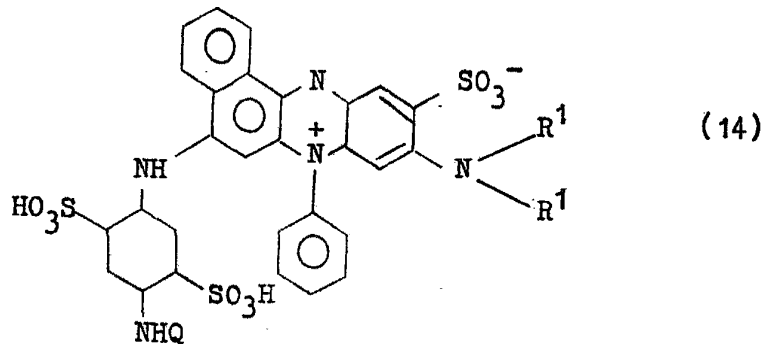
Una solución de 7,3 partes de la aminofenazina preparada anteriormente, en 400 partes de agua, a pH 7, se añade a una suspensión de 2 partes de cloruro cianúrico en 100 partes de agua. La mezcla se agita a 0-5°C durante 3 horas, manteniendo el pH en 6-7 por la adición simultánea de una solución 2N de carbonato sódico, según sea necesario. La solución se tamiza y los filtrados se salifican con 50 partes de cloruro sódico. El colorante precipitado se filtra, se mezcla íntimamente con 1 parte de hidrógenofosfato de disodio anhidro y 1,9 partes de dihidrógenofosfato de potasio anhidro, y se seca a una temperatura comprendida entre 20 y 30°C.

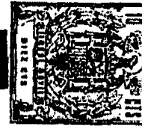
10.

15.

Cuando se aplica a materiales textiles celulósicos, el colorante obtenido proporciona tonalidades azules que son sólidas a los tratamientos en húmedo. Este colorante es representativo de una clase de colorantes de fórmula:

20.





en la que R¹ es un grupo alquilo con hasta 4 átomos de carbono.

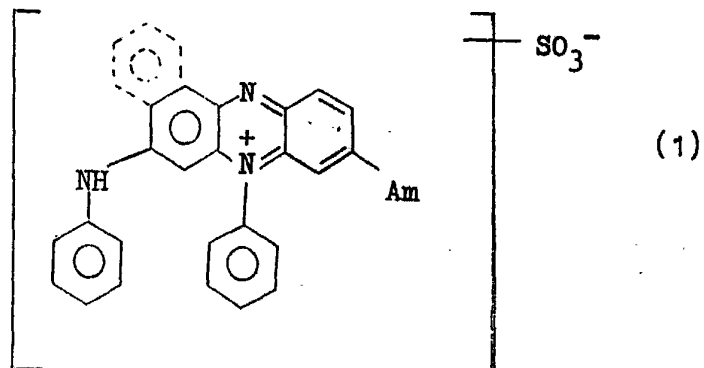
NOTA

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse

5. 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 6.499/72 de 11 de febrero de 1972, acogiéndose

10. 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 OBTENCION DE COLORANTES AZINICOS REACTIVOS; caracterizándose por lo siguiente:

15. 1.- Procedimiento para la obtención de colorantes azínicos reactivos, de fórmula:



20. en la que Am representa un grupo anilino, di(alquilo inferior)-amino ó N(alquilo inferior)encilamino, conteniendo como mínimo uno de los núcleos bencénicos colgantes un grupo NHQ en donde Q es un grupo reactivo con celulosa y conteniendo el colorante total por lo menos un grupo más ácido sulfónico; caracterizado porque comprende hacer reaccionar un compuesto de

Ry



5. fenazina de fórmula (1) en la que Am se define como anteriormente y por lo menos uno de los núcleos bencénicos colgantes contiene un grupo NH_2 , con sulfato de carbilo, el cloruro de ácido de un ácido carboxílico o sulfónico que contiene un grupo reactivo con celulosa, o un compuesto heterocíclico que contiene un átomo de halógeno y por lo menos un sustituyente reactivo con celulosa enlazado a átomos de carbono del anillo, conteniendo los reactantes conjuntamente por lo menos dos grupos acidosulfónico.

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

Esta Memoria consta de 22 hojas escritas a máquina por una sola cara.

10 FEB. 1973

15.

Madrid,

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

L. GÓMEZ ACEBO Y. MOJER
P. F. FERNÁNDEZ L. GÓMEZ FERNÁNDEZ

Gómez Acebo y Mojer

Bg