



PATENTE DE INVENCION

ICI CASE DA.24751(2)-SPAIN.

A1 411.482 760501 C 09 B 62/00

411482

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.

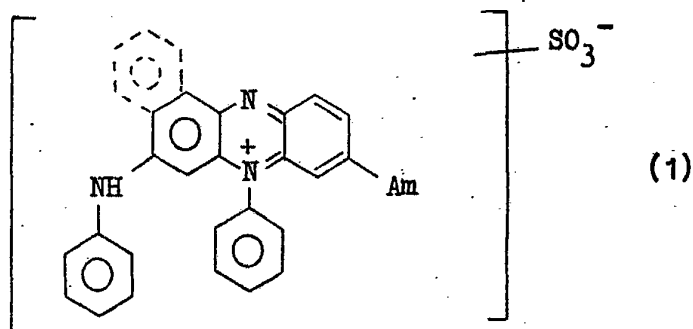
=====

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

5. De acuerdo con la invención, se proporciona un



procedimiento para la preparación de colorantes azínicos reactivos, de fórmula:



5. en la que Am representa un grupo anilino, di(alquilo inferior)-amino o N(alquilo inferior)bencilamino, conteniendo por lo menos uno de los núcleos bencénicos colgantes un grupo NHQ en donde Q es un núcleo s-triazina sustituido por un átomo de cloro o bromo y un grupo amino o amino sustituido, conteniendo el colorante total por lo menos un grupo ácido sulfónico
10. adicional; que comprende hacer reaccionar un compuesto de fe-nazina 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<sub>2</sub>, con cloruro cianúrico o bromuro cianúrico para introducir un grupo dicloro- o dibromo-s-triazina, y
15. hacer reaccionar el producto resultante con amoniaco o una amina.

- Este procedimiento puede ser realizado convenientemente agitando los reactantes en un medio acuoso, opcionalmente en presencia de un disolvente orgánico soluble en agua,
20. siendo realizada la primera etapa a 0-10°C y la segunda a 30-60°C y manteniendo preferiblemente el pH en un valor de 5-8 añadiendo un agente aceptor de ácido para neutralizar el haluro de hidrógeno formado durante la reacción. Los agentes aceptores de ácido adecuados son los hidróxidos, carbonatos y bicarbonatos de metales alcalinos, o un exceso de amoniaco o
- 25.



amina alifática en el caso de que se utilice uno de estos reactantes.

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

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

10. (b) por reacción de una 4-nitro-4'-aminodifenilamina, ó 4-nitrofenil-4'-aminonaft-1'-ilamina conteniendo uno o dos grupos ácido sulfónico, con una anilina sustituida y una N-(alquilo inferior)-N-(sulfobencil)anilina, en presencia de un agente oxidante, reduciendo entonces el producto.

15. (c) por reacción de una  $\beta$ -fenilnaftilamina, con preferencia 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 producto con un ácido fenilendiamina sulfónico.

20. Como aminas que pueden ser empleadas, se mencionan, por ejemplo, las aminas alifáticas, tales como metilamina, dimetilamina, etilamina, dietilamina, n-propilamina, isopropilamina, butilamina, hexilamina, metoxietilamina, etanolamina, dietanolamina, ácido aminoacético, ácido 2-amino-etanosulfónico,  $\beta$ -sulfatoetilamina y ácido N-metilaminoetanosulfónico;

25. cicloalquilaminas, por ejemplo ciclohexilamina; aminas heterocíclicas, por ejemplo morfolina y piperidina, y aminas aromáticas de la serie bencénica o naftalénica, por ejemplo ácidos anilina-2,4-, 2,5- y 3,5-disulfónico, ácidos ortanílico, meta-

30. nílico 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-hidroxibenzoico, ácidos aminonaftaleno mono-, di- y tri-sulfónicos y ácidos N-metilaniлина sulfónicos.

5. Igualmente, mediante el empleo de una diamina en la proporción de 1 mol de diamina a 2 moles del colorante de dicloro-s-triazina, el producto obtenido es del tipo mencionado anteriormente en donde el colorante total contiene dos grupos de fórmula (1) enlazados a través de dos grupos cloro-s-triazina y un radical diamina. A este respecto, pueden emplearse, por ejemplo, cualquiera de los siguientes compuestos:

10. piperazina,

diaminas alifáticas, por ejemplo, alquilendiaminas y otros compuestos  $\alpha, \omega$ -diaminoalifáticos, por ejemplo, etilendiamina,

15. 1,2- y 1,3-propilendiaminas,  
1,6-hexilendiamina,  
triethylentetramina,  
di-( $\beta$ -aminoetil)eter,  
diaminas aromáticas de las series bencénicas y naftalénicas,  
20. más especialmente aquellas que contienen 1 ó 2 grupos  $\text{SO}_3\text{H}$ ,  
por ejemplo:

m- y p-fenilendiaminas,

ácidos 1,3-fenilendiamina-4-sulfónico y 4,6-disulfónico,  
ácidos 1,4-fenilendiamina-2-sulfónico y 2,5-disulfónico,  
25. ácidos 2,6-naftilendiamina-4-sulfónico y 4,8-disulfónico,  
ácidos 1,5-naftilendiamina-2- y -4-sulfónico y 3,7-disulfónico,  
ácidos 4,4'-diaminodifenil-2-sulfónico y 2,2'-disulfónico,  
ácido 4,4'-diaminoestilbeno-2,2'-disulfónico,  
ácidos 4,4'-diaminodifenilurea-2,2'- y 3,3'-disulfónico,  
30. ácido 4,4'-diaminodifenilamina-2,2'-disulfónico,



ácido 4,4'-diaminodifenoxietano-2,2'-disulfónico,  
ácido 4,4'-diaminodifenilmetano-2,2'-disulfónico,  
ácidos 4,4'-diaminoazobenceno-2-sulfónico y 2,2'-disulfónico,  
ácidos N-metil y N-etil-1,4-fenilendiamina-2-sulfónico,  
5. N-(β-hidroxi)etilendiamina.

Los nuevos colorantes pueden emplearse para teñir diversos materiales, por ejemplo materiales de poliamidas naturales y sintéticas, por ejemplo lana y nylon, pero más particularmente materiales celulósicos naturales o artificiales, por ejemplo algodón, lino y rayón de viscosa, cuyos materiales son teñidos o estampados en presencia de álcali, para obtener tonalidades azules y azul-rojizas, brillantes, de excelente solidez al lavado.

Los colorantes azules reactivos disponibles en el comercio están basados generalmente en el cromóforo antraquinona o en un cromóforo azoico 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 proporcionan también una ventaja contra los últimos ya que poseen una solidez superior al decoloramiento en húmedo.

La invención se ilustra por los siguientes ejemplos, en los cuales las partes se expresan en peso y la relación p/v es en gramos/litro.

EJEMPLO 1

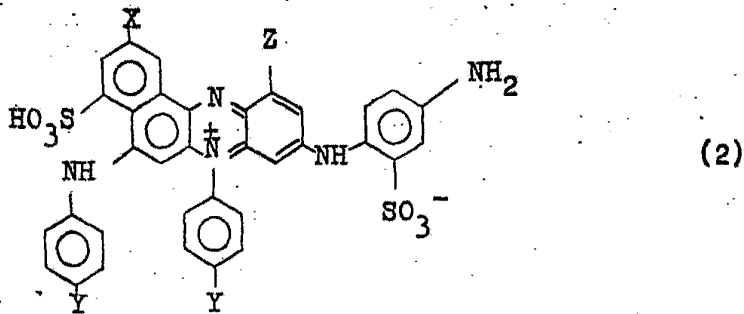
Una mezcla de 15,6 partes de ácido 1,3-difenilamino-naftaleno-8-sulfónico, 11,4 partes de ácido 4,4'-diaminodifenilamina-2-sulfónico y 9,5 partes de carbonato sódico, se agita en una mezcla de 100 partes de agua y 100 partes de alcohol etílico. Se añade entonces una solución de 1,5 partes



de sulfato cúprico pentahidratado en 10 partes de agua y 15 partes de solución amoniacal (densidad específica, 0,890) y se burbujea una corriente lenta de aire a través de la mezcla, agitándose esta última a 35-40°C durante 24 horas.

5.

La aminofenazina precipitada de fórmula probable:



10.

en la que X, Y y Z representan hidrógeno, se filtra, se lava con agua fría y se suspende en 500 partes de agua.

10.

Se añade una suspensión de 10 partes de cloruro cianúrico en 500 partes de agua a 0-5°C. La mezcla se agita a 0-5°C durante 1 hora, manteniendo el pH en 6-7 mediante adición de una solución 2N de carbonato sódico. Se añade entonces una solución de 10 partes de ácido anilina-3-sulfónico y la mezcla se agita a 35-40°C durante 6 horas, manteniendo el pH en 6-7 mediante la adición de una solución 2N de carbonato sódico. 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 2000 r.p.m. Después de la decantación de los licores, el colorante se seca a 40°C.

15.

20.

20.

Quando 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.

EJEMPLO 2

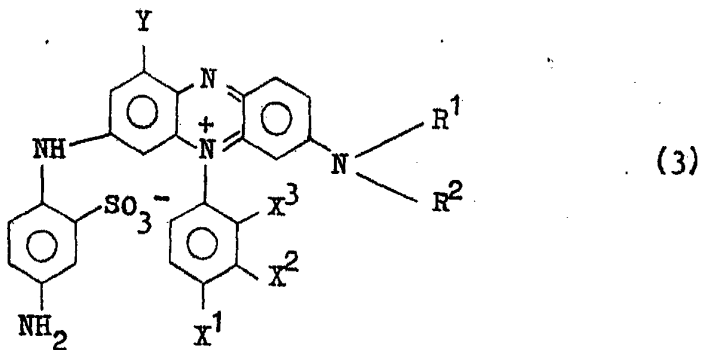
25.

Una mezcla de 27,5 partes de ácido 4-amino-4'-nitro-difenilamina-2'-sulfónico y 29,1 partes de N-etil-N-3'-sulfo-



bencilanilina, 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-aminobenzenosulfónico en 150 partes de agua, a 10°C y pH 6-7. La mezcla se agita 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 extrae con 1500 partes de agua a 70°C, volviéndose a filtrar. Los filtrados combinados se salifican al 20 % p/v con cloruro sódico y se dejan enfriar. La aminofenacina precipitada, de fórmula probable:



en la que

$X^1 = SO_3H,$   
 $X^2, X^3, Y = H,$   
 $R^1 = C_2H_5,$   
 $R^2 = m\text{-sulfo}bencilo,$

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

Se añade una solución de 7,4 partes de la aminofena-

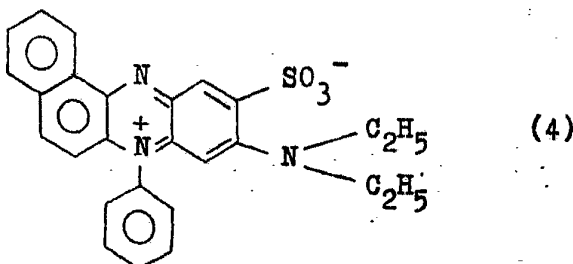


5. cina en 200 partes de agua, a 0-5°C y pH 6-7, a una suspensión de 2 partes de cloruro cianúrico en 150 partes de agua, a 0-5°C. La mezcla se agita a 0-5°C, durante 1 hora, manteniendo el pH en 6-7 mediante la adición de una solución 2N de carbonato sódico. La solución se tamiza y los filtrados se salifican al 10 % p/v con cloruro sódico. El colorante precipitado se filtra, se añade una solución neutralizada de 2,6 partes de ácido anilina-3,5-disulfónico en 50 partes de agua y la mezcla se agita a 35°C y pH 6-8 durante 6 horas. El producto se precipita con sal, se filtra y se seca.
- 10.

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

15. EJEMPLO 3

- Se agita y refluje una mezcla de 22 partes de fenil-( $\beta$ -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:
- 20.



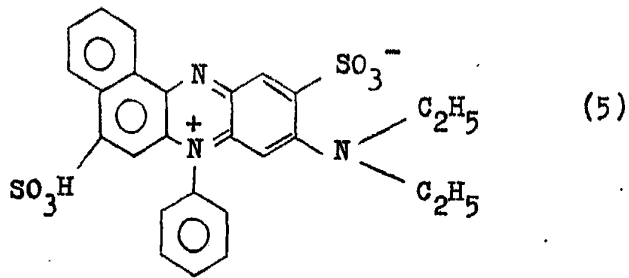
25. se filtra y se seca.

Se agita a 70-80°C, una solución de 25 partes de



sulfito sódico en 1000 partes de agua a pH 7,5 y se añaden 25 partes de la fenazina, durante 1½ hora. Una vez completada la adición, la mezcla se agita a 75-80°C durante 5 horas más. La solución se tamiza y se añaden 100 partes de cloruro sódico a los filtrados fríos. La fenazina disulfonada, de fórmula:

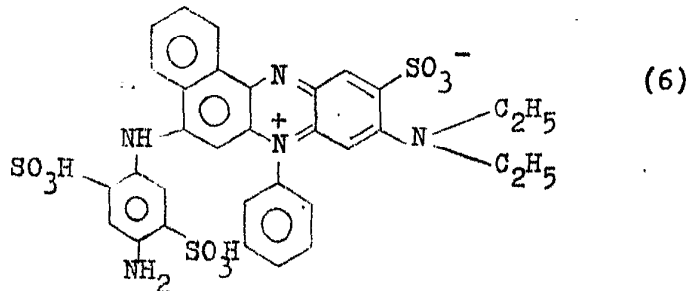
5.



se filtra y se seca.

Se agita y refluje durante 7 horas, una solución de 5,4 partes de la fenazina disulfonada y 4,0 partes de ácido 1,4-fenilendiamina-2,5-disulfónico en 100 partes de agua, a pH 7,0. La solución se enfría y se añaden 5 partes de cloruro sódico. La fenazina precipitada, de fórmula:

10.



se filtra y se seca.

15.

Una solución de 7,3 partes de la aminofenazina, preparada como antes se ha indicado, en 400 partes de agua, a pH 7,0, se añade a una suspensión de 2,0 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 mediante adición simultánea de una solución 2N de carbonato sódico, según sea necesario. Se tamiza la solución y los filtrados se salifican con 50 partes de cloruro sódico. Se filtra el colorante pre-

20.



5. precipitado, se añaden 1,1 partes de anilina y la mezola se agita a 35-40°C, durante 6 horas, manteniendo el pH en 6-7 mediante adición simultánea, según sea necesario, de una solución 2N de carbonato sódico. El colorante es precipitado mediante la adición de cloruro sódico, filtrado y secado a 40°C.

Cuando se aplica a materiales textiles celulósicos, el colorante proporciona tonalidades azules brillantes que poseen buena solidez al lavado y una solidez moderada a la luz.

15. Los ejemplos de la siguiente Tabla se obtienen de forma similar a los ejemplos 1, 2 ó 3, condensando una aminofenazina con cloruro cianúrico y el producto con amoniaco o una amina. La aminofenazina se define en la columna II con referencia a una de las fórmulas utilizadas en los ejemplos anteriores; aquellas basadas en la fórmula (2) y en la fórmula (6) son de una tonalidad azul brillante y las basadas en las aminas de fórmula (3) son de una tonalidad rojo-azulada brillante.

Ejemplo	II	III
4	fórmula (2), X, Y, Z = H	ácido m-aminobenceno-sulfónico
20. 5	"	3,5-disulfoanilina
6	"	2,5-disulfoanilina
7	"	ácido sulfanílico
8	"	2-metil-5-sulfoanilina
9	"	ácido 2-amino-5-sulfobenzóico
25. 10	"	N-w-sulfometilanilina
11	"	ácido 2-naftilamina-3,6,8-trisulfónico
12	"	β-sulfoetilamina



Ejemplo	II	III
	fórmula (2), X, Y, Z = H	ácido 2-naftilamina-4,8-disulfónico
	"	ácido 1-naftilamina-3,8-disulfónico
	"	ácido 2-naftilamina-6-sulfónico
5.	"	4-β-sulfatoetilsulfonil-anilina
	"	3-β-sulfatoetilsulfonil-anilina
	fórmula (2), X, Y, Z = H	ácido 2-naftilamina-5-sulfónico
	"	ácido 1-naftilamina-6-sulfónico
	"	ácido 1-naftilamina-7-sulfónico
10.	fórmula (2), X, Y = H; Z = SO <sub>3</sub> H	m-sulfoanilina
	"	p-sulfoanilina
	"	ácido 1-naftilamina-4-sulfónico
	"	ácido 1-naftilamina-4,8-disulfónico
	"	ácido 2-naftilamina-5,7-disulfónico
15.	"	amoníaco
	"	metilamina
	"	2-metil-4-sulfoanilina
	"	ácido m-aminobenzóico
	fórmula (2), X = SO <sub>3</sub> H; Y, Z = H	m-sulfoanilina
20.	"	ácido 1-naftilamina-5-sulfónico
	"	ácido 2-naftilamina-7-sulfónico



Ejemplo	II	III
	33 fórmula (2), X = SO <sub>3</sub> H; Y, Z = H	β-hidroxi-etilamina
	34 "	ácido p-aminobenzóico
5.	35 fórmula (2), X = SO <sub>3</sub> H, Y = CH <sub>3</sub> , Z = H	ácido 2-naftilamina-6,8-disulfónico
	36 fórmula (3), X <sup>1</sup> = SO <sub>3</sub> H; X <sup>2</sup> , X <sup>3</sup> , Y = H; R <sup>1</sup> = C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ; R <sup>2</sup> = M-sulfobencilo	ácido 2-amino-5-sulfobenzóico
10.	37 "	ácido anilina-2,5-disulfónico
	38 fórmula (3), X <sup>1</sup> = H, X <sup>2</sup> = SO <sub>3</sub> H, X <sup>3</sup> , Y, R <sup>1</sup> , R <sup>2</sup> como en 119	"
15.	39 fórmula (3), X <sup>1</sup> = H, X <sup>3</sup> = SO <sub>3</sub> H, X <sup>2</sup> , Y, R <sup>1</sup> , R <sup>2</sup> como en 119	"
	40 fórmula (3), X <sup>1</sup> = H, X <sup>3</sup> = SO <sub>3</sub> H, Y = CH <sub>3</sub> ; X <sup>2</sup> , R <sup>1</sup> , R <sup>2</sup> como en 119	3-(β-sulfatoetilsulfonil-anilina
20.	41 fórmula (3), X <sup>1</sup> = H, X <sup>3</sup> = SO <sub>3</sub> H, Y = OCH <sub>3</sub> ; X <sup>2</sup> , R <sup>1</sup> , R <sup>2</sup> como en 119	N-ω-sulfometilanilina
	42 fórmula (3), X <sup>1</sup> = H, X <sup>3</sup> = SO <sub>3</sub> H, Y = OCH <sub>3</sub> , R <sup>2</sup> = bencilo, R <sup>1</sup> = C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> , X <sup>2</sup> = H	4-(β-sulfatoetilsulfonil-anilina
25.	43 fórmula (3), R <sup>1</sup> , R <sup>2</sup> = CH <sub>3</sub> ; X <sup>1</sup> , X <sup>2</sup> , X <sup>3</sup> , Y como en 119	ácido anilina-3,5-disulfónico
30.		



Ejemplo	II	III
44	fórmula (3), $R^2 = C_2H_5$ ; $R^1, X^1, X^2, X^3, Y$ como en 119	ácido 2-amino-5-sulfo- benzóico
5. 45	fórmula (3), $R^1, R^2 =$ $CH_2CH_2OH$ ; $X^1, X^2, X^3, Y$ como en 119	2-metil-5-sulfoanilina
46	fórmula (6)	m-sulfoanilina
47	"	ácido sulfanílico
48	"	ácido 2-aminotolueno-4- sulfónico
10. 49	"	ácido 2-amino-5-sulfo- benzóico
50	"	amoníaco

EJEMPLO 51

15. En lugar del ácido anilina-3,5-disulfónico empleado en el ejemplo 2, se añade una solución de 2 partes de ácido 4,4'-diaminodifenilurea-2,2'-disulfónico en 50 partes de agua, a pH 7,0, y la mezcla se agita a 35-40°C, durante 8 horas, manteniendo el pH en 6-7 mediante la adición simultánea, según sea necesario, de una solución 2N de carbonato sódico. El colorante se precipita mediante la adición de cloruro potásico, se filtra y se seca a 40°C.

20. Cuando se aplica a materiales textiles de algodón, proporciona tonalidades rojo-azuladas con buena solidez al lavado y solidez moderada a la luz.

25. Se obtiene un colorante similar si, en lugar de las 2 partes del ácido 4,4'-diaminodifenilamina-2,2'-disulfónico empleado en el ejemplo anterior, se utiliza una cantidad equivalente de cualquiera de las siguientes diaminas:



ácido 4,4'-diaminoestilbena-2,2'-disulfónico	Ejemplo 52
ácido 5,5'-diaminodifenilurea-2,2'-disulfónico	Ejemplo 53
ácido 4,4'-diaminodifenoxietano-2,2'-disulfónico	Ejemplo 54
ácido bencidina-2,2'-disulfónico	Ejemplo 55

5.

N O T A  
=====

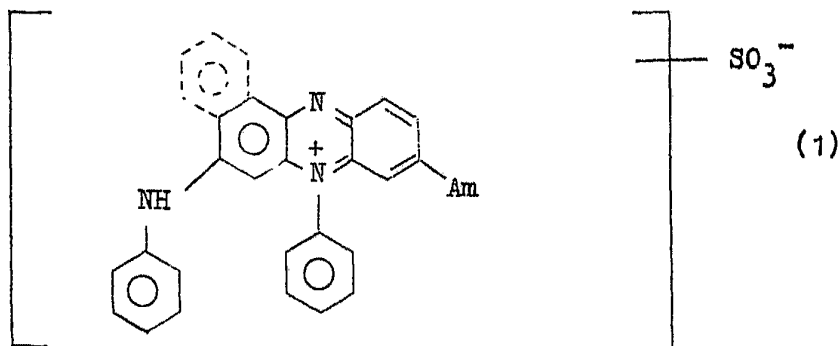
Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Inglaterra con el nº 6499/72 de 11 de febrero 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 OBTENCION DE COLORANTES AZINICOS REACTIVOS; caracterizándose por lo siguiente:

10.

15.

20.

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



en la que Am representa un grupo anilino, di(alquilo inferior)amino o N(alquilo inferior)benzilamino, conteniendo por lo menos uno de los núcleos bencénicos colgantes un grupo NHQ, en

*Pg*



- donde Q es un núcleo s-triazina sustituido por un átomo de cloro o de bromo y un grupo amino o amino sustituido, y conteniendo el colorante total por lo menos un grupo ácido sulfónico adicional; caracterizado porque comprende hacer reaccionar
5. un compuesto de 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  $\text{NH}_2$ , con cloruro o bromuro cianúrico, para introducir un grupo dicloro- ó dibromo-s-triazina; y hacer reaccionar el producto con amoniaco o una amina; con-
10. teniendo conjuntamente los reactantes por lo menos dos grupos ácido sulfónico.

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

15. Esta Memoria consta de 15 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 23 JUN. 1975

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

L. GOMEZ ACEBS Y MODET

p. p. Firmados L. Garcia Fernández

*Ra*