

PATENTE DE INVENCION

=====  
ICI CASE Dd.24767/25144(1)-SPAIN.

411.803



Int. Cl.<sup>a</sup>: C09B

## Memoria Descriptiva

sobre:

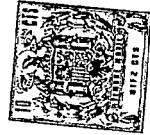
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COLORANTES  
REACTIVOS DE LA SERIE TRIFENILMETANO O XANTENO.

**ANULADO**

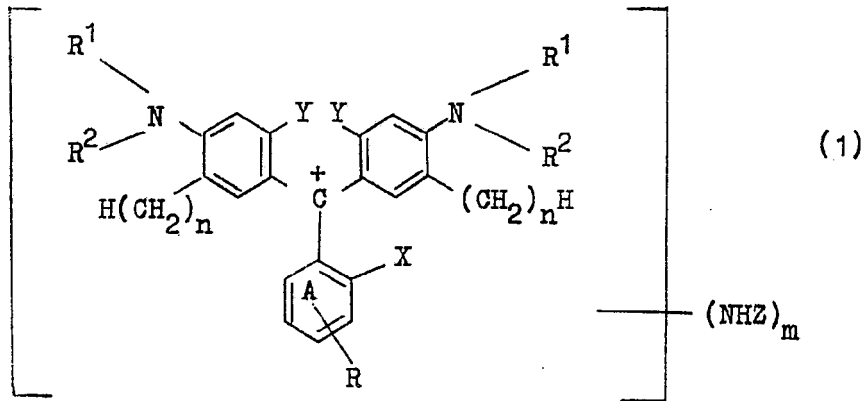
*Solicitante:* IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad inglesa,  
residente en Imperial Chemical House, Millbank,  
Londres, S.W.1., Inglaterra.

=====  
Esta invención se relaciona con un procedimiento para preparar nuevos colorantes reactivos, más particularmente para preparar nuevos colorantes reactivos de la serie trifenilmetano o xanteno.

5. De acuerdo con la invención, se proporcionan los



colorantes de fórmula:



en la que Y representa H, CH<sub>3</sub> o los dos radicales Y representan conjuntamente un átomo de oxígeno; cada n es 0 ó 1; X representa H, Cl, ó SO<sub>3</sub><sup>-</sup>; R representa H, SO<sub>3</sub>H, NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup> ó NHZ;

5. R<sup>1</sup> representa hidrógeno, alquilo inferior opcionalmente sustituido o bencilo opcionalmente sustituido; R<sup>2</sup> representa alquilo inferior opcionalmente sustituido, bencilo opcionalmente sustituido o fenilo opcionalmente sustituido; m es 1 ó 2;

10. Z es el radical acilo de un ácido carboxílico o un radical heterocíclico, conteniendo Z un sustituyente reactivo con celulosa, siendo el grupo NHZ el grupo R ó estando unido dicho grupo NHZ a un átomo de carbono de R<sup>2</sup>; y conteniendo el colorante total por lo menos dos grupos ácido sulfónico.

15. El término "alquilo inferior" se utiliza en esta Memoria para representar un grupo alquilo con 1 a 4 átomos de carbono. Como ejemplos de sustituyentes que pueden estar presentes en el grupo alquilo, pueden mencionarse: metoxi, OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, OH, OSO<sub>3</sub>H, CN, CO<sub>2</sub>H, CONH<sub>2</sub> y los grupos de fórmula NHZ.

20. Como ejemplos de sustituyentes que pueden estar presentes en los grupos bencilo, representados por R<sup>1</sup> y/o R<sup>2</sup>, pueden mencionarse SO<sub>3</sub>H y los grupos de fórmula NHZ.

Como ejemplos de sustituyentes que pueden estar presentes en un núcleo fenilo representado por R<sup>2</sup>, se mencionan



$\text{SO}_3\text{H}$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{OCH}_3$ ,  $\text{Cl}$  y  $\text{NH}_2$ .

Por el término "sustituyente reactivo con celulosa" se quiere dar a entender 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 de unir la molécula de colorante mediante un enlace covalente.

5.

Como ejemplos de grupos representados por Z, pueden mencionarse los radicales acilo  $\alpha$ ,  $\beta$ -insaturados de ácidos carboxílicos alifáticos, por ejemplo, ácido acrílico, ácido  $\alpha$ -cloroacrílico, ácido propiónico, ácido maléico y ácidos mono- y dicloro-maléico; también, los radicales acilo de los ácidos que contienen un sustituyente que reacciona con celulosa en presencia de un álcali, por ejemplo, el radical de un ácido alifático halogenado, tal como ácido cloroacético, ácidos  $\beta$ -cloro- y  $\beta$ -bromo-propiónico y ácidos  $\alpha$ ,  $\beta$ -dicloro- y dibromo-propiónico. Otros ejemplos de grupos reactivos con celulosa o poliamidas son los grupos tetrafluorciclobutilcarbonilo, trifluorciclobutenilcarbonilo, tetrafluorciclobutileténilcarbonilo, trifluorciclobuténileténilcarbonílico, y radicales heterocíclicos que contienen 2 ó 3 átomos de nitrógeno en el anillo heterocíclico y por lo menos un sustituyente reactivo con celulosa sobre un átomo de carbono del anillo.

10.

15.

20.

Como ejemplos de tales radicales heterocíclicos, pueden mencionarse:

25.

2:3-dicloro-quinoxalina-5- ó -6-carbonilo,

2:4-dicloro-quinazolina-6-carbonilo,

1:4-dicloro-ftalazina-6-carbonilo,

4:5-dicloro-piridazon-1-ilo,

2:4-dicloro-pirimidina-5-carbonilo,

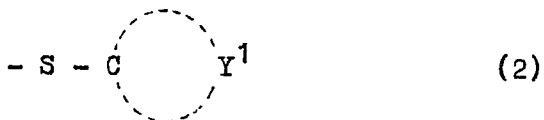
30.

3-(4':5'-dicloro-piridaz-6'-on-1'-il)benzoilo,

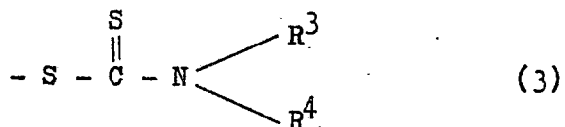


5-cloro-2-metilsulfonil-6-metil-pirid-4-ilo,  
2,4-difluor-5-cloropirimid-6-ilo,

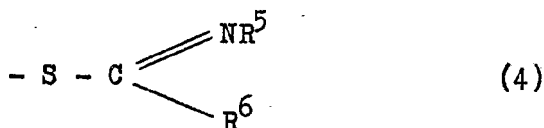
5. y, más particularmente, los radicales s-triazin-2-ilo y pirimidin-2-ilo ó -4-ilo que contienen, por lo menos sobre una de las restantes posiciones 2,4 y 6, un átomo de bromo o, con preferencia, de cloro, un grupo ácido sulfónico, un grupo tiocianato, un grupo ariloxi o ariltio que contiene un sustituyente electronegativo, tal como sulfofenoxi, sulfofeniltio, nitrosulfofenoxi, disulfofenoxi y sulfonaftoxi, o un grupo de fórmula:
- 10.



- en donde  $Y^1$  representa un grupo de átomos necesarios para formar un anillo heterocíclico de 5 ó 6 miembros que puede llevar sustituyentes o formar parte de un sistema anular fusionado; o un grupo de amonio cuaternario, por ejemplo, un grupo piridinio; o un grupo de fórmula:
- 15.



- en la que  $R^3$  y  $R^4$  representan cada uno el mismo o distinto grupo alquilo, cicloalquilo, arilo o aralquilo, o  $R^3$  y  $R^4$  junto con el átomo de nitrógeno forman un anillo heterocíclico de 5 ó 6 miembros; o un grupo de fórmula:
- 20.



en la que  $R^5$  y  $R^6$ , que pueden ser iguales o diferentes, representan cada uno 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.

5.

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 es interrumpido bajo las condiciones utilizadas para la aplicación del colorante reactivo.

10.

Como ejemplos de dichos sustituyentes, pueden mencionarse, por ejemplo, los grupos amino primario e hidroxilo, así como los grupos amino mono- o disustituídos, grupos hidroxilo eterificado y mercapto eterificado; en el caso de los grupos amino sustituido, esta clase incluye, por ejemplo, grupos mono- y dialquilamino en los cuales los grupos alquilo contienen preferiblemente hasta 4 átomos de carbono, y que pueden contener también sustituyentes, por ejemplo, grupos hidroxilo o alcoxi, y grupos fenilamino, preferiblemente grupos fenilamino sulfonados que pueden estar sustituidos además en el núcleo, por ejemplo, por  $\text{CH}_3$ ,  $\text{OCH}_3$ ,  $\text{CO}_2\text{H}$  ó  $\text{Cl}$ , o sobre el átomo de N, por ejemplo, por metilo, etilo, hidroxietilo o sulfometilo, y grupos naftilamino preferiblemente sulfonados conteniendo hasta 3 grupos  $\text{SO}_3\text{H}$ ; en el caso de los grupos hidroxilo y mercapto eterificados, esta clase incluye, por ejemplo, grupos alcoxi y alquiltio, preferiblemente aquellos de bajo peso molecular, es decir, aquellos que tienen hasta 4 átomos de carbono, y los grupos fenoxi, feniltio, naftoxi o naftiltio; como ejemplos particulares de todas estas clases, pueden mencionarse:

15.

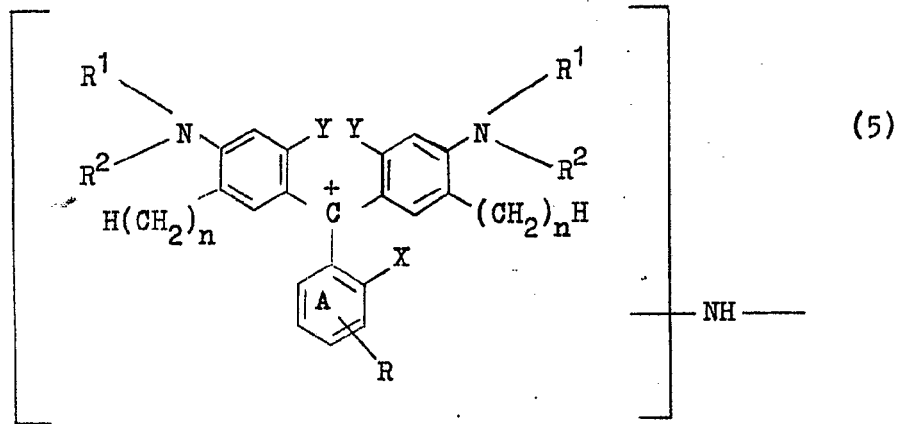
20.

25.

30.



- Metilamino,  
etilamino,  
dimetilamino,  
 $\beta$ -hidroxi etilamino,  
5. di-( $\beta$ -hidroxi etil)-amino,  
 $\beta$ -cloroetilamino,  
ciclohexilamino,  
anilino,  
o-, m- y p-sulfofenilamino,  
10. 2,4-, 2,5- y 3,5-disulfofenilamino,  
N-metilsulfofenilamino,  
N- $\beta$ -hidroxi etilsulfofenilamino,  
mono-, di- y tri-sulfonaftilamino,  
4- y 5-sulfo-o-tolilamino,  
15. 2-carboxifenilamino y 5-sulfo-2-carboxifenilamino,  
N- $\omega$ -sulfometilfenilamino,  
metoxi, etoxi y butoxi,  
fenoxi, p-sulfofenoxi y clorofenoxi, y  
feniltio.  
20. Dentro de la categoría de los sustituyentes no reactivos, entran los átomos de cloro o los grupos ciano, nitro, carboxi y carbalcoxi en la posición 5 de un radical pirimidilo.  
25. Cuando el símbolo Z representa un anillo s-triazina que contiene un átomo de cloro o de bromo 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:



que tiene el grupo NH unido, a través de R, al núcleo bencénico A, de modo que el colorante, en total, consiste en dos radicales de fórmula (5) enlazados mediante un núcleo cloro-ó bromo-s-triazina.

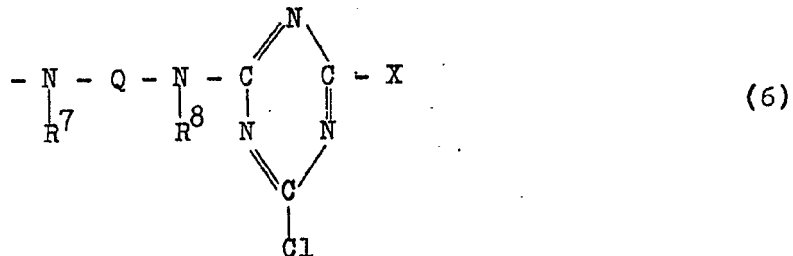
5.

Una clase relacionada de colorantes, son aquellos que tienen dos grupos de fórmula (5) enlazados a través de dos grupos cloro-ó bromo-s-triazina y un radical diamina.

10.

Adicionalmente, un sustituyente no reactivo puede contener una agrupación reactiva; dentro de esta categoría entran, por ejemplo, los grupos anilino o naftilamino sustituidos mediante un grupo  $\beta$ -sulfatoetilsulfonilo,  $\beta$ -sulfatoetilsulfonilamino ó  $\beta$ -cloroetilsulfonilo, o más especialmente radicales diamina de fórmula:

15.



en la cual  $\text{R}^7$  y  $\text{R}^8$  representan independientemente hidrógeno o radicales alquilo o hidroxialquilo que tienen hasta 4 átomos de carbono y Q representa un grupo de enlace alifático o aromático, o bien  $\text{N} - \text{Q} - \text{N} -$  representa el radical N,N'-piperazi-



nileno, y X representa Cl, OCH<sub>3</sub>, NH<sub>2</sub> ó un radical anilino o anilino sulfonado que puede estar sustituido adicionalmente por Cl, CH<sub>3</sub>, OCH<sub>3</sub> ó CO<sub>2</sub>H, o un radical naftilemino sulfonado.

5. Como ejemplos de radicales representados por Q en la fórmula (6) se mencionan los radicales alquileo, poli(alquilenimina) o dialcóxido, por ejemplo:

etileno,

propileno,

tri-, tetra- y hexa-metileno,

10. -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>NHC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-

-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(NHC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-

-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-

15. o un radical aromático divalente de la serie bencénica o naptalénica que contiene preferiblemente uno o dos grupos SO<sub>3</sub>H, por ejemplo un radical mono- ó di-sulfo-m-fenileno, mono- ó di-sulfo-p-fenileno ó disulfonaftileno, o un radical divalente de las series estilbeno, difenilóxido, difenilmetano, difenilurea, difenoxietano o difenilamina, conteniendo preferiblemente uno o dos grupos SO<sub>3</sub>H.

20. El procedimiento de la invención para preparar los nuevos colorantes, comprende hacer reaccionar un compuesto de fórmula (1) en la que Z representa hidrógeno y los otros símbolos se definen como anteriormente, con el cloruro de ácido de un ácido carboxílico que contiene un grupo reactivo con celulosa o un compuesto heterocíclico que contiene un átomo de

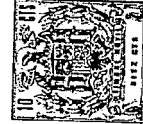
25. halógeno y por lo menos un sustituyente reactivo con celulosa enlazado a los átomos de carbono del anillo, conteniendo conjuntamente los reactantes por lo menos dos grupos ácido sulfónico.

30. El procedimiento anterior puede llevarse a cabo con-



venientemente 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, manteniéndose con preferencia un pH de 5 a 8.

5. Como ejemplos de cloruros de ácido o compuestos heterocíclicos que pueden utilizarse, pueden mencionarse, por ejemplo, haluros de ácido de ácidos alifáticos  $\alpha$ ,  $\beta$ -insaturados, tales como anhídrido cloromaléico, cloruro de propiolilo, cloruro de acrililoilo, los cloruros de ácido de ácidos alifáticos halogenados, por ejemplo,
10. cloruro de cloroacetilo,  
cloruro de sulfocloroacetilo,  
cloruros de  $\beta$ -bromo y  $\beta$ -cloro-propionilo,  
cloruros de  $\alpha$ - $\beta$ -dicloro y dibromo-propionilo,
15. cloruro de 2,2,3,3-tetrafluorociclobutano carbonilo,  
cloruro de  $\beta$ -(2,2,3,3-tetrafluorociclobutil)acrililoilo,  
cloruro de 2,3,3-trifluorociclobut-1-enilcarbonilo,  
cloruro de  $\beta$ -(2,3,3-trifluorociclobut-1-enil)acrililoilo,  
así como los compuestos heterocíclicos que contienen como mínimo dos átomos de nitrógeno en los anillos heterocíclicos y
20. que contienen dos o más átomos de halógeno, en especial cloro, en las posiciones orto, con respecto a los átomos de nitrógeno, por ejemplo:
- cloruros de 2:3-dicloro-quinoxalina-5- y -6-carbonilo,
25. 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-piridazonil-1-)propionilo,  
1-(4'-clorocarbonilfenil)-4:5-dicloro-6-piridazona,
30. 2:4:6-tribromo y tricloro-pirimidinas,

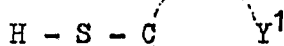


- 2:4:5:6-tetracloropirimidina,  
5-metil-2:4:6-tricloropirimidina,  
5-nitro-2:4:6-tricloropirimidina,  
2:4-dicloro-5-nitro-6-metil-pirimidina,  
5. 2:4-dicloro-5-nitropirimidina,  
2:4:6-tricloro-5-cianopirimidina,  
5-etoxicarbonil-2:4-dicloropirimidina,  
cloruro de 2:4-dicloropirimidina-5-carbonilo,  
4,5-dicloro-2-metilsulfonil-6-metilpirimidina,  
10. 2,4,6-trifluor-5-cloropirimidina,  
bromuro cianúrico,  
cloruro cianúrico;  
así como los productos de condensación primaria de bromuro o  
cloruro cianúrico con amoniaco, un sulfito o tiocianato de  
15. metal alcalino o un mercaptan orgánico, compuesto hidroxil o  
una amina orgánica primaria o secundaria, por ejemplo:  
Metanol,  
etanol,  
iso-propanol  
20. fenol,  
o-, m- y p-clorofenoles,  
o-, m- y p-cresoles,  
o-, m- y p-sulfofenoles  
tiofenol,  
25. ácido tioglicólico,  
ácido di-metilditiocarbámico,  
mercaptobenzotiazol,  
tioacetamida,  
metil-,  
30. dimetil-,

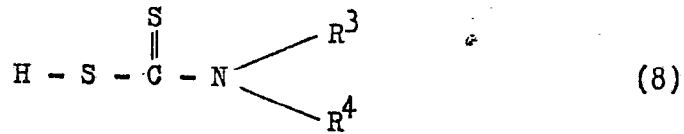


- etil-,  
dietil-,  
n-propil-,  
iso-propil-,  
5. butil-,  
hexil- y ciclohexilaminas,  
o-, m- y p-toluidinas,  
piperidina,  
morfolina,  
10. metoxietilamina,  
etanolamina,  
dietanolamina,  
ácido aminoacético,  
ácidos anilina-2:4-, 2:5- y 3:5-disulfónico,  
15. ácidos ortanílico, metanílico 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,  
20. ácido 2-amino-etanosulfónico,  
ácidos amino-, di- y trisulfónicos y  
ácido N-metilaminoetanosulfónico;  
también, los productos de condensación secundaria de cloruro  
cianúrico con:  
25. sulfitos de metales alcalinos,  
tiocianatos de metales alcalinos,  
fenoles y tiofenoles,  
que contienen un sustituyente electronegativo, y compuestos  
de fórmula:

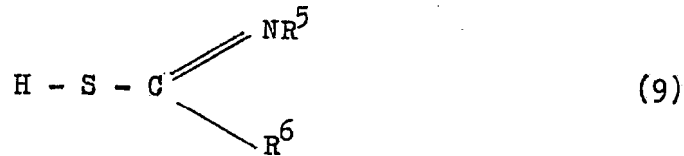
30.



(7)



y



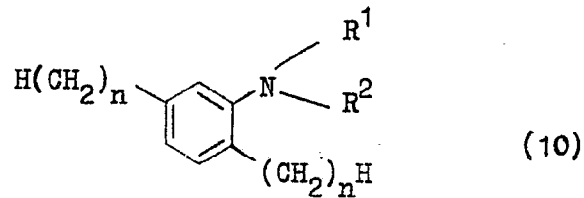
en donde  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^3$ ,  $\text{R}^4$ ,  $\text{R}^5$  y  $\text{R}^6$  se definen como anteriormente.

5.

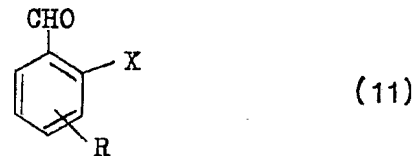
Los compuestos de fórmula (1) empleados en el proceso anterior, son en ciertos casos conocidos pero en otros son nuevos. Dichos compuestos pueden obtenerse, en general, mediante uno de los siguientes métodos:

(a) por reacción de dos moles de un compuesto anilino de fórmula:

10.



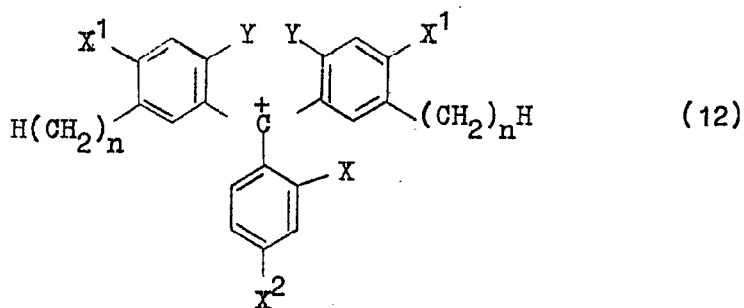
en la que cada n representa independientemente 0 ó 1, con 1 mol de un compuesto de benzaldehído de fórmula:



15.

teniendo el símbolo X el mismo significado anterior, R representa hidrógeno,  $\text{SO}_3\text{H}$  o  $\text{NR}^1\text{R}^2$  y conteniendo uno o dos de los símbolos  $\text{R}^2$  un grupo  $\text{NH}_2$ , y oxidación del producto resultante.

(b) por reacción de un compuesto de fórmula:



en la cual uno o dos de los símbolos  $X^1$  y  $X^2$  representa cloro o bromo, con una diamina, siendo el otro o los otros dos símbolos un grupo  $NR^1R^2$  libre de  $NH_2$ , o en el caso de  $X^2$ , hidrógeno o  $SO_3H$ .

5.

(c) por nitración de un compuesto de fórmula (12) en la que uno o los dos símbolos  $X^1$  y  $X^2$  representa un grupo N-(alquil)-bencilamino y el otro o los otros dos símbolos representan un grupo  $NR^1R^2$  libre de  $NH_2$  o, en el caso de  $X^2$ , hidrógeno o

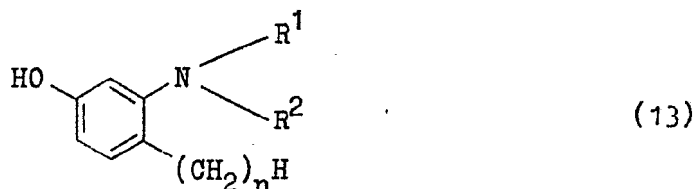
10.

$SO_3H$ , y reducción del compuesto mono- o di-nitro resultante.

(d) por reacción de dos moles de un compuesto anilino de fórmula (10) en la que  $n$ ,  $R^1$  y  $R^2$  se definen como anteriormente en conexión con la fórmula (1), con un mol de un compuesto de benzaldehído de fórmula (11) en la cual  $X$  se define como anteriormente pero  $R$  representa un grupo nitro, reducción del grupo nitro a un grupo amino y oxidación del producto resultante.

15.

(e) por reacción de dos moles de un compuesto de fórmula:



20.

en la que  $n$ ,  $R^1$  y  $R^2$  se definen como anteriormente en conexión con la fórmula (1), con un mol de un compuesto de benzaldehído de fórmula (11), reducción del grupo nitro a un grupo



amino, ciclización del producto mediante tratamiento con ácido sulfúrico y oxidación, en el caso de que ésta no se haya presentado simultáneamente con la ciclización.

5. Los nuevos colorantes pueden utilizarse para teñir diversos materiales textiles, por ejemplo, proteínas naturales tales como lana, seda y cuero, superpoliamidas y, más especialmente, materiales textiles de celulosa natural o regenerada tales como algodón, lino y rayón de viscosa. Para teñir materiales celulósicos, los colorantes se aplican preferiblemente mediante estampado o teñido del material en combinación con un tratamiento con un agente aceptor de ácido, por ejemplo, sosa cáustica, carbonato sódico, trifosfato sódico o silicato sódico, los cuales pueden aplicarse al material textil antes, durante o después de la aplicación del colorante. Cuando la
10. aplicación se realiza de este modo, los nuevos colorantes reaccionan con la celulosa y dan lugar a tonalidades rojo-amarillento a rojo-azulado brillantes de excelente solidez al lavado y de una solidez a la luz sorprendentemente alta. En adición, la mayoría de los nuevos colorantes proporcionan tonalidades que fluorescen cuando se exponen a la luz ultravioleta. Esta propiedad puede utilizarse con ventaja en la
15. producción de materiales multicolorados, por ejemplo, mediante los métodos convencionales de estampación de textiles empleados con los colorantes reactivos con celulosa o mediante
20. los métodos más recientemente desarrollados en los cuales se aplica una pluralidad de colorantes reactivos en corrientes a un género textil en movimiento, con el fin de producir un diseño; por ejemplo, como se describe y reivindica en la
25. Memoria británica 1.243.403. Los colorantes pueden usarse, por
30. ejemplo, en combinación con agentes fluorescentes de abrillan-



tamiento de alta sustentividad para ampliar la gama de tonalidades obtenible bajo la influencia de la luz ultravioleta.

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

5.

EJEMPLO 1

Se agitan a 100°C, 7,25 partes del colorante obtenido por reacción de 2 moles de N-(3'-sulfobencil)-N-etil-anilina con 1 mol de 4-clorobenzaldehído bajo condiciones de-

10.

bilmente ácidas seguido por la oxidación de la base leuco con dicromato sódico en presencia de ácido sulfúrico y ácido oxálico, 7,5 partes de ácido 1,4-fenilendiamina-2-sulfónico, 2 partes de acetato sódico y 12 partes de agua, tras lo cual se dejan evaporar 6 partes de agua. La pasta espesa se agita

15.

a 100°C bajo condiciones de reflujo, durante 6 horas, en cuyo tiempo el color verde original es reemplazado por un color azul rojizo. La mezcla se diluye con 350 partes de agua fría y se salifica con cloruro sódico al 20 % p/v. La solución sobrenadante se decanta y el alquitrán residual se disuelve

20.

en 300 partes de agua y la solución azul fuerte se enfría a 0-5°C y se añade a una suspensión agitada de cloruro cianúrico (2,5 partes), agua (50 partes), hielo (50 partes) y agente dispersante (1 parte).

La mezcla se agita a 0-5°C, pH 6-7, durante 4 horas, se tamiza entonces y se añade una solución de 6 partes de dihidrogeno fosfato de potasio y 3 partes de hidrogeno fosfato de disodio en 50 partes de agua. Se añade cloruro sódico al 15 % p/v y el colorante azul se recoge por filtración, se mezcla intimamente con una parte de dihidrogeno fosfato de potasio y

25.

30.

0,5 partes de hidrogeno fosfato de disodio, tras lo cual se seca



in vacuo. Se averigua que el colorante contiene 2,1 átomos de cloro hidrolizable por mol de colorante y que tinte las fibras celulósicas, en presencia de un agente aceptor de ácido, en tonalidades azul-rojizas brillantes de buena solidez al lavado y una solidez moderada a la luz.

5.

El cloruro cianúrico puede ser reemplazado por cantidades equivalentes de cloruro de 2,2,3,3-tetrafluorciclobutilcarbonilo (Ejemplo 2), cloruro de  $\beta$ -(2,3,3-trifluorciclobut-1-enil)acrililoilo (Ejemplo 3) ó 5-nitro-2,4,6-tricloropirimidina (Ejemplo 4), en cuyo caso se obtienen colorantes de tonalidades y propiedades de solidez similares.

10.

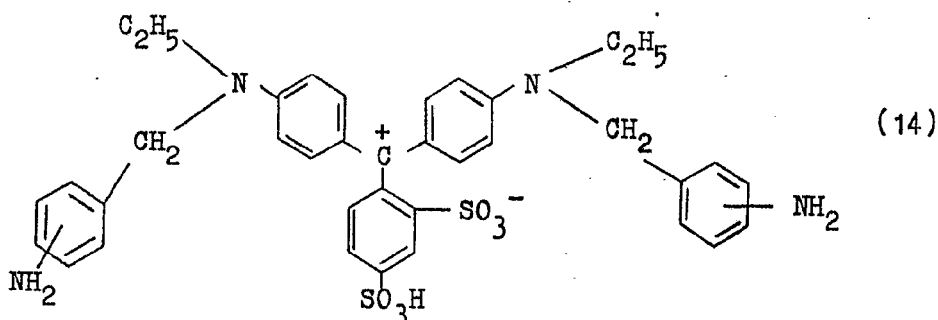
#### EJEMPLO 5

Se secan completamente 6,9 partes de C.I. Acid Blue 7 y se añaden a 36 partes de ácido sulfúrico concentrado (densidad, 1,84) a una temperatura inferior a 20°C. La solución se agita a una temperatura de -5 hasta 0°C a la vez que se añaden, en porciones, 2,4 partes de nitrato potásico. La solución se agita a 0°C durante 5 horas, tras lo cual se sumerge en hielo-agua (400 partes). El precipitado se recoge por filtración, se disuelve en agua (200 partes) mediante la adición de licor cáustico (36° Tw) y se salifica con cloruro sódico al 10 % p/w. El producto se recoge por filtración, se disuelve en 300 partes de agua y se añaden 5 partes de un catalizador consistente en paladio sobre carbón vegetal al 3 %. La mezcla se agita en una atmósfera de hidrógeno a temperatura ambiente y a una ligera presión en exceso hasta cesar la rápida absorción de hidrógeno. La mezcla se tamiza y el filtrado se salifica con cloruro sódico al 20 % p/v y se filtra. El producto de fórmula probable:

15.

20.

25.



se disuelve en 300 partes de agua y la solución se enfría a 0-5° y se añade, a pH 6-7, a una suspensión agitada de 2,5 partes de cloruro cianúrico, 50 partes de agua, 50 partes de hielo y 1 parte de agente dispersante.

5.

La mezcla se agita a 0-5°, pH 6-7, durante 4 horas, tras lo cual se tamiza. Se añade una solución de 6 partes de dihidrogeno fosfato de potasio y 3 partes de hidrogeno fosfato de disodio en 50 partes de agua y el colorante se precipita salificándolo al 20 % p/v con cloruro sódico. El colorante se recoge por filtración, se mezcla intimamente con 1 parte de dihidrogenofosfato de potasio e hidrogeno fosfato de disodio y se seca. Después del análisis, el colorante contiene 4 átomos de cloro hidrolizable por molécula de colorante y cuando se aplica a fibras celulósicas en presencia de un agente aceptor de ácido, tinte las fibras en tonalidades azul-verdosas brillantes sólidas al lavado y de una solidez moderada a la luz.

10.

15.

EJEMPLO 6

20.

Se disuelve el compuesto de fórmula (14) del Ejemplo 5 en 200 partes de agua a 30-35°C, pH 6-7, se añaden 0,5 partes de agente dispersante y a la solución agitada se añade una solución de 2,3 partes de 2,4-dicloro-6-metoxi-s-triazina en 12 partes de acetona. La suspensión se agita a 30-35°C, pH 6-7, durante 2 horas, se tamiza y el colorante se

25.



- precipita mediante la adición de 30 partes de cloruro sódico. Después del aislamiento por filtración y del secado, el colorante resulta contener 2 moles de cloro hidrolizable por mol de colorante y cuando se aplica a fibras celulósicas en combinación con un agente aceptor de ácido, tinte las fibras en tonalidades azul-verdosas sólidas al lavado.
5. En lugar de la 2,4-dicloro-6-metoxi-s-triazina pueden emplearse cantidades equivalentes de 2,4-dicloro-6-(2',5'-disulfofenilamino)-s-triazina (Ejemplo 7) ó 2,4-dicloro-6-(1',5'-disulfonaft-6'-ilamino)-s-triazina (Ejemplo 8).
10. EJEMPLO 9
- A 50 partes de glicerol, se añaden 3,9 partes de 3,6-dicloro-9-o-sulfofenilxanteno, 1 parte de óxido de zinc y 1 parte de cloruro de zinc. Se añade una solución de 3,6 partes de ácido p-fenilendiamina sulfónico en 10 partes de agua, que posee un pH de 7-8 mediante la adición de una solución 2N de carbonato sódico, y la mezcla se calienta lentamente a 170°C, dejándose evaporar el agua. La mezcla se agita durante 2 horas a 170°C, se enfría, se sumerge en agua y se filtra. La solución se añade entonces a una suspensión agitada de 3,8 partes de cloruro cianúrico, 50 partes de agua, 50 partes de hielo y 1 parte de agente dispersante, y se agita a pH 6-7 durante 4 horas. Se añade una solución de 6 partes de dihidrogeno fosfato de potasio y 3 partes de hidrogeno fosfato de disodio en 50 partes de agua y la mezcla se salifica al 20 % p/v con cloruro sódico. El colorante azul se recoge por filtración y se mezcla intimamente con 1 parte de dihidrogeno fosfato de potasio y 0,5 partes de hidrogeno fosfato de disodio y se seca in vacuo. El colorante tinte las fibras celulósicas con una tonalidad violeta en presencia de un agente
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



aceptor de ácido y tiene buena solidez al lavado.

Los colorantes de la siguiente tabla se preparan de forma similar a la indicada en el Ejemplo 9 haciendo reaccionar 3,6-dicloro-9-o-sulfofenilxanteno con la diamina indicada en la columna II y condensado el producto con el producto heterocíclico de la columna III. La última columna describe la tonalidad de los teñidos obtenida a partir del colorante.

Ejemplo	II	III	Tonalidad
10.	ácido 1,3-fenilendiamina-4-sulfónico	2,4-dicloro-6-m-sulfoanilino-s-triazina	Violeta
11.	etilendiamina	2,4-dicloro-6-p-sulfoanilino-s-triazina	Rojo-azulada
12.	$\beta$ -( $\beta$ -aminoetil)-aminoetanol	2,4-dicloro-6-(2',5'-disulfoanilino)-s-triazina	"
13.	ácido 1,4-fenilendiamina-2-sulfónico	2,4,5,6-tetracloropirimidina	Violeta

EJEMPLO 14

Se calienta a 103°C, durante 24 horas, una mezcla de 3,0 partes de N-metil-N-aminoetil-anilina, 2,6 partes de ácido benzaldehído-2,4-disulfónico y 60 partes de ácido sulfúrico al 10-15 %. La solución se enfría y se añade óxido cálcico hasta que la mezcla es alcalina. La mezcla se filtra entonces y se ajusta el pH de la solución a 8 mediante adición de ácido acético glacial. Se añaden entonces 2 partes de ácido acético glacial y 1 parte de ácido sulfúrico al 78 %, seguido por una suspensión de 2,4 partes de dióxido de plomo en 10 partes de agua, manteniendo la mezcla por debajo de 20°C. La mezcla se agita entonces durante 1 hora a 25°C y se añaden



1,4 partes de sulfato sódico, se calienta a 40°C, se enfría y se filtra.

5. El pH de la solución se ajusta entonces a 8-9 y se añade a una suspensión agitada de 3,6 partes de cloruro cianúrico, 50 partes de agua, 50 partes de hielo y 1 parte de agente dispersante. La mezcla se agita entonces a pH 8-9 durante 4 horas, se añade entonces una solución de 8 partes de dihidrogeno fosfato de potasio y 4 partes de hidrogenofosfato de disodio en 60 partes de agua y la mezcla se salifica al 10 % p/v
10. con cloruro sódico. El colorante azul se recoge por filtración, se mezcla intimamente con 1 parte de dihidrogeno fosfato de potasio y 0,5 partes de hidrogeno fosfato de disodio y se seca in vacuo. El colorante tiñe las fibras celulósicas con una tonalidad azul brillante en presencia de un agente aceptor de
15. ácido, y tiene buena solidez al lavado.

- En lugar del cloruro cianúrico, puede utilizarse una cantidad equivalente de 2,4,5,6-tetracloropirimidina (Ejemplo 15), 2,4-dicloro-6-(2',5'-disulfoanilino)-s-triazina (Ejemplo 16), 2,4,6-trifluor-5-cloropirimidina (Ejemplo 17) ó cloruro de  $\beta$ -(2,2,3,3-tetrafluorciclobutil)acrililoilo (Ejemplo 18), tras lo cual se obtienen colorantes con tonalidades y propiedades de solidez similares.
- 20.

#### EJEMPLO 19

25. Se agita a 80°C, una mezcla de 23,1 partes de 4-nitro-2-sulfo-benzaldehido y 30,2 partes de 3-N-etilamino-4-metilfenol en 582 partes de agua y 29 partes de ácido sulfúrico (densidad específica, 1,84). Se añaden 202 partes de sulfato sódico y la mezcla se agita bajo reflujo durante 18 horas. La materia sólida se filtra a 90°C y se lava con 2 x 200 partes
30. de agua caliente.

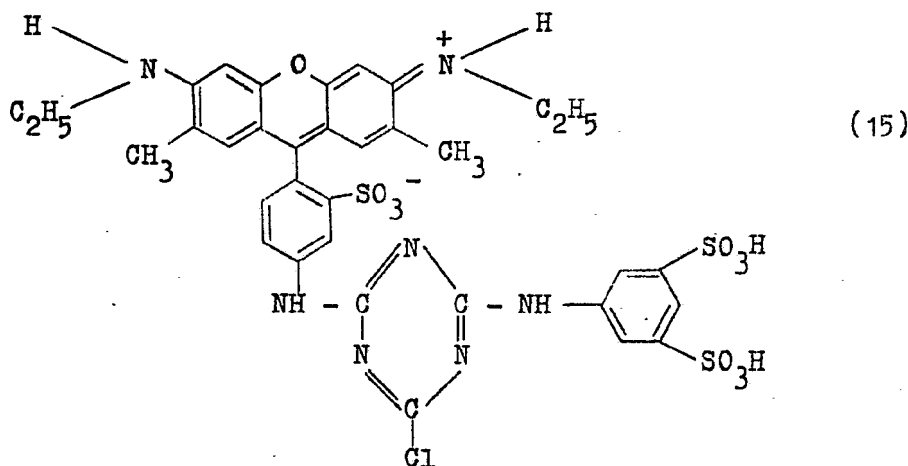


- Se agita a 95°C, durante 30 minutos, una mezcla de 200 partes de limaduras de alfileres, 10 partes de cloruro ferroso y 700 partes de agua. Se añade el sólido del párrafo 1, en porciones, a la mezcla, a continuación se añaden otras 5
5. partes de cloruro ferroso y la mezcla se agita a 95°C durante 3 horas. La mezcla se enfría a 70°C, se alcaliniza al papel Brilliant Yellow mediante adición de una solución de hidróxido sódico, se agita a 95°C durante 5 minutos y a continuación se filtra a 90°C. El filtrado se enfría a 20°C y se acidifica al
10. papel Congo Red mediante adición de ácido clorhídrico (densidad específica, 1,18). Se añade cloruro sódico para dar una concentración de 300 g/l y se filtra el precipitado. Se añaden 300 g/l de acetato potásico a los filtrados y se filtra el segundo precipitado. Los dos precipitados se combinan y disuelven en 1000 partes de agua con agitación. Se añaden 400 g/l
15. de acetato potásico y el precipitado se filtra y se seca a 60°C.
- Se agita una mezcla de 20 partes del compuesto amino del párrafo anterior en 135 partes de ácido sulfúrico a 115°C, durante 18 horas. La solución se enfría a 40°C y se vierte en
20. 500 partes de agua a 80°C. La mezcla se enfría a 20°C y se añaden 200 g/l de cloruro sódico. El precipitado se filtra y se seca.
- Se añade una solución de 12 partes de ácido 1-amino-benceno-3,5-disulfónico en 150 partes de agua, a pH 6,5 y
25. 0-5°C, a una suspensión agitada de 10 partes de cloruro cianúrico en 100 partes de agua a 0-5°C. La mezcla se agita a 0-5°C durante 2 horas, manteniendo el pH en 6-7 mediante la adición simultánea de una solución 2N de carbonato sódico. La solución se tamiza a continuación. Se disuelven 21,5 partes del producto del último párrafo en 200 partes de etilenglicol mediante
- 30.



- calentamiento a 50°C y agitación. La solución se enfría a 35°C y se añade a la solución anterior. La mezcla se agita a 35°C, durante 1 hora, manteniendo el pH en 6-7 mediante la adición de una solución 2N de carbonato sódico, según sea necesario, se enfría entonces a 20°C, se añaden 100 g/l de cloruro sódico y la mezcla se filtra. A los filtrados se añaden 500 g/l de acetato potásico y el colorante precipitado se filtra. El colorante se agita entonces en suspensión en 500 partes de agua conteniendo 135 partes de cloruro sódico, durante 15 minutos, se filtra y se seca a 40°C.

Quando se aplica a materiales celulósicos, el colorante de fórmula probable:



- proporciona tonalidades rojas brillantes con buena solidez al lavado y solidez moderada a la luz.

EJEMPLO 20

- Se añaden 9,3 partes de 2-cloro-5-nitrobenzaldehído y 16 partes de 3-N-etilamino-4-metilfenol a una mezcla de 150 partes de alcoholes metilados (74 OP), 100 partes de agua y 11 partes de ácido sulfúrico concentrado. La solución se agita durante 16 horas bajo reflujo, se deja enfriar y el precipitado se filtra, se lava con alcohol acuoso frío al 60 %



y se seca (31 partes, p.f. 220°C aproximadamente).

- Se añaden 11,4 partes de este producto y 5 partes de un catalizador consistente en una pasta acuosa al 50 % de paladio-sobre-carbón vegetal al 3 %, a 500 partes de alcoholes metilados (74 OP) y 10 partes de ácido clorhídrico concentrado (36° Tw). La suspensión se sacude en una atmósfera de hidrógeno a temperatura ambiente y presión atmosférica, durante 3 horas. La suspensión se tamiza, el filtrado se concentra a un pequeño volúmen y el producto se precipita mediante la adición de acetona. El precipitado se recoge por filtración y se seca (12 partes). Se añaden 10 partes de este precipitado a 45 partes de ácido sulfúrico (100 %) y la solución se agita durante 16 horas a 110°C. La solución se enfría, se sumerge en hielo-agua y el producto se precipita mediante neutralización de la solución ácida a pH 7 mediante la adición de licor cáustico (70° Tw). El producto se recoge por filtración, se lava con varias porciones de agua fría y se disuelve en una mezcla de etilenglicol (75 partes) y ácido clorhídrico concentrado (36° Tw) mediante suave calentamiento. La solución se añade gota a gota a una solución agitada de 4,8 partes de 2,4-dicloro-6-(3',5'-disulfoanilino)-s-triazina, obtenida como se ha descrito en el Ejemplo 19, en 150 partes de agua agitada a 30-40°C, manteniéndose el pH en 6-7 mediante la adición de una solución 2N de carbonato sódico, según sea necesario. El producto se aísla mediante salificación al 30 % p/v con acetato potásico, filtración, lavado con alcoholes metilados (74 OP) y secado. Después del análisis, el colorante contiene 1 mol de cloro hidrolizable por mol de colorante y cuando se aplica a fibras celulósicas en combinación con un agente aceptor de ácido, tiñe las fibras con tonalidades rojo azuladas de buena solidez
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



al lavado y de solidez moderada a la luz.

EJEMPLO 21

5. Se añaden 8,2 partes de 4-acetilaminobenzaldehido y 16 partes de 3-N-etilamino-4-metilfenol a una mezcla de 150 partes de alcoholes metilados (74 OP), 100 partes de agua y 11 partes de ácido sulfúrico concentrado (densidad, 1,84) y la solución se agita bajo reflujo durante 16 horas. La solución se enfría, se diluye a 800 ml con agua y se neutraliza mediante la adición de licor cáustico (70<sup>o</sup> Tw). El precipitado de color cervato se filtra y se seca (21 partes) y se añade a ácido sulfúrico al 90 % (96 partes). La solución se agita durante 16 horas a 110<sup>o</sup>C, se enfría, se sumerge en hielo-agua y el producto se aísla mediante neutralización con licor cáustico (70<sup>o</sup> Tw), filtración, lavado con agua fría y secado (23 partes). La acilación con 2,4-dicloro-6-(3',5'-disulfo-anilino)-s-triazina, en la forma descrita en el Ejemplo 19, proporciona un colorante que tinte las fibras celulósicas en tonalidades escarlata en combinación con un agente aceptor de ácido.

20.

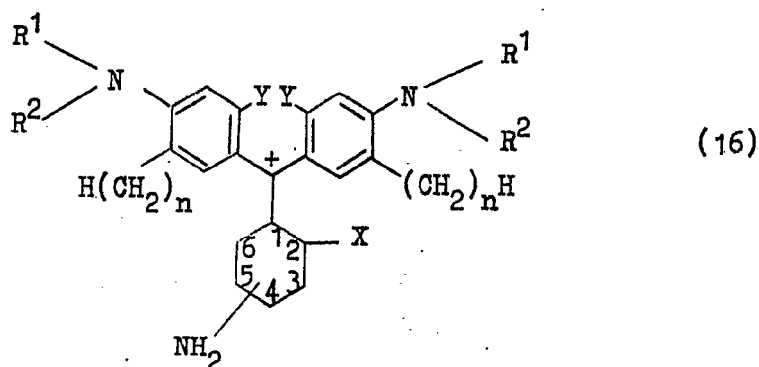
EJEMPLO 22

La condensación de 4-nitro-2-sulfobenzaldehido con N-etil-N-(3'-sulfobencil)anilina, como en el Ejemplo 19, con la ulterior reducción del grupo nitro y oxidación con dióxido de plomo, proporciona un producto que se agita en solución acuosa a 30-35<sup>o</sup>C, pH 6-7, con una cantidad equivalente de 2,4-dicloro-6-isopropoxi-s-triazina para dar un colorante que tinte los géneros celulósicos en tonalidades azul-verdosas sólidas al lavado.

25.

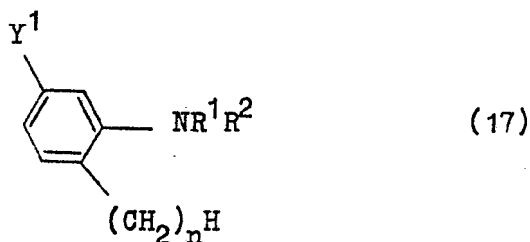
Los ejemplos dados en la siguiente tabla representan colorantes en los cuales una amina de fórmula:

30.



5. en la que los significados de  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $X$ ,  $Y$ , y  $n$  y la posición del grupo  $NH_2$ , se indican en las columnas II, III, IV, V, VI y VII, se hace reaccionar con el compuesto indicado en la columna VIII. En esta columna, el término "DCT" representa "2,4-dicloro-s-triazina". La columna final describe la tonalidad del tejido, obtenida a partir del colorante.

10. Las aminas de fórmula (16) pueden prepararse de forma similar a la empleada en los ejemplos 19-22, (i) se condensa un 4-6 5-nitrobenzaldehído adecuadamente sustituido, bajo condiciones ácidas, con 2 moles de una amina de fórmula:

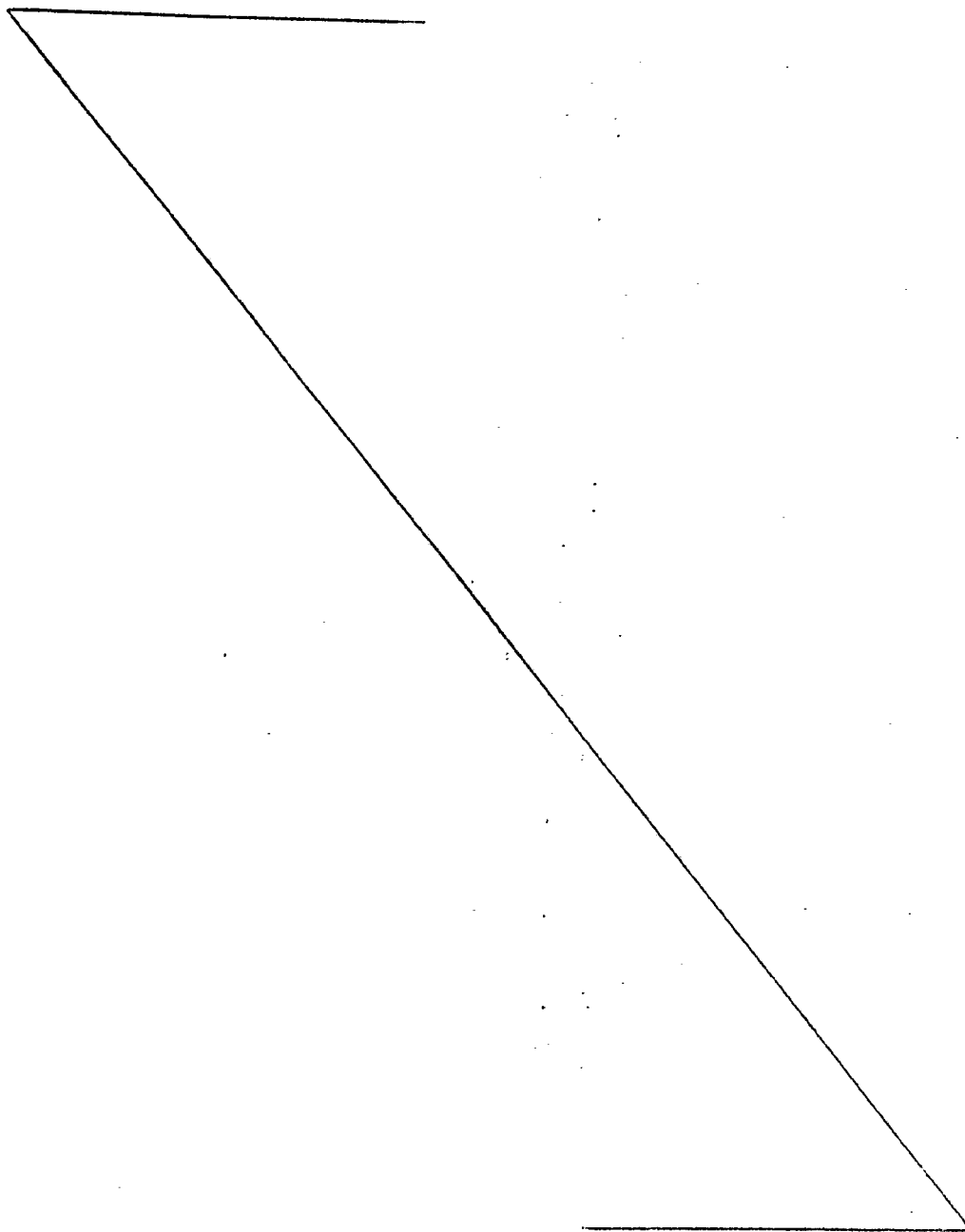


15. en la cual  $Y^1$  es  $H$ ,  $OH$  ó  $CH_3$  y el grupo nitro del producto así obtenido se reduce. Cuando  $Y^1 = OH$ , el producto así obtenido se cicliza mediante tratamiento con ácido sulfúrico concentrado, en cuyo caso cuando  $R^1$  o  $R^2$  es bencilo, se sulfona simultáneamente este residuo a continuación. Finalmente, el producto se oxida, a menos que la oxidación haya tenido lugar ya durante el tratamiento con ácido sulfúrico concentrado.

20. Cuando  $Y = H$  ó  $CH_3$ , se omite la etapa de ciclización.



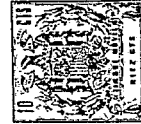
Alternativamente (ii), se condensa un 4- ó 5-acetilaminobenzaldehido adecuadamente sustituido, bajo condiciones ácidas con una amina de fórmula (17), siendo hidrolizado el grupo acetilo en el transcurso de la condensación. La ciclización y la oxidación, cuando sean necesarias, se llevan a cabo mediante el método (i).





Ejemplo	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	Tonalidad
23	H	etilo	SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-O-	1	4	6-(3'-sulfoanilino)-DCT	Rojo-amarillenta
24	H	metilo	"	"	1	5	6-(4'-sulfoanilino)-DCT	Rojo-azulada
25	H	n-propilo	"	"	1	4	6-(2'-metil-5'-sulfoanilino)-DCT	Rojo-amarillenta
26	etilo	etilo	Cl	"	0	5	6-(2',5'-di sulfoanilino)-DCT	Violeta-rojiza
27	n-butilo	n-butilo	H	"	0	5	6-(1',3',6'-trisulfonaf-8'-ilamino)-DCT	"
28	β-cisnoetilo	metilo	SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	H	0	4	6-(2'-carboxi-4'-sulfoanilino)-DCT	Azul
29	β-hidroxi etilo	etilo	"	"	0	4	6-(5'-sulfonaf-2'-ilamino)-DCT	Azul-verdosa
30	etilo	H	Cl	metilo	1	5	6-(5',7'-di sulfonaf-2'-ilamino)-DCT	"
31	β-carboxietilo	metilo	H	"	0	4	6-(6'-sulfonaf-2'-ilamino)-DCT	Azul
32	metilo	metilo	Cl	-O-	0	4	6-(3',6',8'-trisulfonaf-2'-ilamino)-DCT	Rojo-azulada
33	n-butilo	H	SP <sub>3</sub> <sup>-</sup>	"	1	5	ácido 2,5-bis(DCT)-6'-ilamino-7-benceno-1,4-di-sulfónico (1 mol)	"
34	etilo	etilo	H	-O-	0	5	ácido 4,6-bis(DCT)-6'-ilamino-7-benceno-1,3-di-sulfónico (1 mol)	Malva
35	etilo	H	-SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	"	1	4	6-4',6'-di sulfo-3'-(2"-cloro-4"-m-sulfenil-amino-s-triazin-6"-ilamino)-anilino-7-DCT	Rojo-amarillenta
36	n-propilo	H	"	"	1	4	6-2',5'-di sulfo-4'-(2"-cloro-4"-p-sulfenil-amino-s-triazin-6"-ilamino)-anilino-7-DCT	"
37	β-cloroetilo	etilo	Cl	metilo	0	5	6-2',5'-di sulfo-4'-(2"-cloro-4"-metoxi-s-triazin-6"-ilamino)-anilino-7-DCT	Azul-verdosa
38	β-amino carbomiletilo	metilo	-SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	H	0	4	6-4',6'-di sulfo-3'-(2"-cloro-4"-amino-s-triazin-6"-ilamino)-anilino-7-DCT	Azul
39	β-metoxietilo	etilo	"	metilo	0	5	ácido 4,4'-bis(DCT)-ilamino)-stilbena-2,2'-disulfónico (0,5 moles)	Azul-verdosa
40	β-sulfoetilo	metilo	"	H	0	4	cloruro cianúrico	Azul
41	β-cianoetilo	β-hidroxi-etilo	Cl	H	0	4	ácido 4,4'-bis(DCT)-ilamino)-difenilures-2,2'-disulfónico (0,5 moles)	"
42	etilo	H	-SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-O-	1	4	"	Rojo-amarillenta

Ejemplo	II	III	IV	V	VI	VII	
23	H	etilo	SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-O-	1	4	6-(3'-
24	H	metilo	"	"	1	5	6-(4'-
25	H	n-propilo	"	"	1	4	6-(2'-
26	etilo	etilo	Cl	"	0	5	6-(2',5'
27	n-butilo	n-butilo	H	"	0	5	6-(1',5'
28	β-cianoetilo	metilo	SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	H	0	4	6-(2'-
29	β-hidroxi-etilo	etilo	"	"	0	5	6-(5'-
30	etilo	H	Cl	metilo	1	5	6-(5',5'
31	β-carboxietilo	metilo	H	"	0	4	6-(6'-
32	metilo	metilo	Cl	-O-	0	4	6-(3',6'
33	n-butilo	H	SP <sub>3</sub> <sup>-</sup>	"	1	5	ácido 2 sulfóni
34	etilo	etilo	H	-O-	0	5	ácido 4 sulfóni
35	etilo	H	-SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	"	1	4	6- $\sqrt{4}$ ',6 amino-s
36	n-propilo	H	"	"	1	4	6- $\sqrt{2}$ ',5 amino-s
37	β-cloroetilo	etilo	Cl	metilo	0	5	6- $\sqrt{2}$ ',5 triazin
38	β-aminocarbo- niletilo	metilo	-SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	H	0	4	6- $\sqrt{4}$ ',6 triazin
39	β-metoxietilo	etilo	"	metilo	0	5	ácido 4 disulfó.
40	β-sulfoetilo	metilo	"	H	0	4	cloruro
41	β-cianoetilo	β-hidroxi- etilo	Cl	H	0	4	ácido 4 disulfó.
42	etilo	H	-SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-O-	1	4	

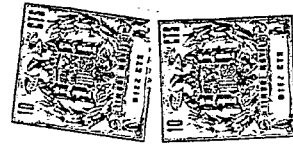


VIII	Tonalidad
6-(3'-sulfoanilino)-DCT	Rojo-amarillenta
6-(4'-sulfoanilino)-DCT	Rojo-azulada
6-(2'-metil-5'-sulfoanilino)-DCT	Rojo-amarillenta
6-(2',5'-disulfoanilino)-DCT	Violeta-rojiza
6-(1',3',6'-trisulfonaft-8'-ilamino)-DCT	"
6-(2'-carboxi-4'-sulfoanilino)-DCT	Azul
6-(5'-sulfonaft-2'-ilamino)-DCT	Azul-verdosa
6-(5',7'-disulfonaft-2'-ilamino)-DCT	"
6-(6'-sulfonaft-2'-ilamino)-DCT	Azul
6-(3',6',8'-trisulfonaft-2'-ilamino)-DCT	Rojo-azulada
ácido 2,5-bis(DCT-6'-ilamino)-benceno-1,4-disulfónico (1 mol)	"
ácido 4,6-bis(DCT-6'-ilamino)-benceno-1,3-disulfónico (1 mol)	Malva
6-√4',6'-disulfo-3'-(2"-cloro-4"-m-sulfofenil-amino-s-triazin-6"-ilamino)-anilino√-DCT	Rojo-amarillenta
6-√2',5'-disulfo-4'-(2"-cloro-4"-p-sulfofenil-amino-s-triazin-6"-ilamino)-anilino√-DCT	"
6-√2',5'-disulfo-4'-(2"-cloro-4"-metoxi-s-triazin-6"-ilamino)-anilino√-DCT	Azul-verdosa
6-√4',6'-disulfo-3'-(2"-cloro-4"-amino-s-triazin-6"-ilamino)-anilino√-DCT	Azul
ácido 4,4'-bis(DCT-ilamino)-stilbeno-2,2'-disulfónico (0,5 moles)	Azul-verdosa
cloruro cianúrico	Azul
ácido 4,4'-bis(DCT-ilamino)-difenilurea-2,2'-disulfónico (0,5 moles)	"
"	Rojo-amarillenta



Ejemplo	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	Tonalidad
43	metilo	metilo	H	-O-	0	5	ácido 2,6-bis(DCT-ilamino)naftaleno-4,8-disulfónico (0,5 moles)	Malva
44	etilo	etilo	Cl	"	0	5	ácido 2,5-bis(DCT-ilamino)benzeno-1,4-disulfónico (0,5 moles)	"
45	n-propilo	H	-SO <sub>3</sub>	"	1	4	ácido 4,4'-bis(DCT-ilamino)-difenilsulfuro-2,2'-disulfónico (0,5 moles)	Rojo-amarillenta
46	H	sulfofenilo	"	"	0	4	2,4,6-tricloropirimidina	Violeta
47	H	sulfo-p-tolilo	H	"	0	4	2,4,5,6-tetracloropirimidina	"
48	sulfobencilo	H	Cl	"	1	5	5-ciano-2,4,5-tricloropirimidina	Rojo-azulada
49	"	etilo	-SO <sub>3</sub>	"	0	4	cloruro de 2,3-dicloroquinaxalina-6-carbonilo	"
50	"	"	"	H	0	4	4,5-dicloro-6-metil-2-metilsulfonil-pirimidina	Azul-verdosa
51	"	metilo	"	metilo	0	5	cloruro de β-(4,5-dicloropiridaz-3-onil-1)-propionilo	"
52	"	H	Cl	H	1	5	cloruro de 3,6-dicloropiridazin-4-carbonilo	"
53	β-sulfotetilo	etilo	-SO <sub>3</sub>	H	0	4	cloruro de 2,4-dicloropirimidin-5-sulfonilo	Azul
54	β-sulfatetilo	metilo	H	H	0	5	cloruro de 2-clorobenzotiazol-6-carbonilo	Azul-verdosa
55	sulfobencilo	H	-SO <sub>3</sub>	-O-	0	4	2,4,6-trifluor-5-cloropirimidina	Rojo-amarillenta
56	"	etilo	Cl	"	0	5	cloruro de tetrafluorciclobutilacrilato	Violeta-rojiza
57	β-carboxietilo	H	-SO <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	1	5	sulfato de carbilo	Azul-verdosa
58	sulfobencilo	metilo	H	-O-	0	4	cloruro de 2,4-dicloropirimidina-5-carbonilo	Rojo-azulada
59	"	etilo	Cl	H	0	5	cloruro de ácido β-cloroetilsulfonil-endo-metileno-ciclohexanocarboxílico	Azul-verdosa
60	β-sulfotetilo	metilo	"	H	0	5	6-(N-ω)-sulfometilanimilino)-DCT	"
61	sulfobencilo	H	-SO <sub>3</sub>	-O-	1	4	2-metoxi-4,6-di-sulfo-s-triazina	Rojo-amarillenta
62	"	H	"	"	0	4	6-fenoxi-DCT	"

Ejemplo	II	III	IV	V	VI	VII	
43	metilo	metilo	H	-O-	0	5	ácido disu
44	etilo	etilo	Cl	"	0	5	ácido disu
45	n-propilo	H	-SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	"	1	4	ácido 2,2'
46	H	sulfofenilo	"	"	0	4	2,4,
47	H	sulfo-p-tolilo	H	"	0	4	2,4,
48	sulfofenilo	H	Cl	"	1	5	5-clor
49	"	etilo	-SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	"	0	4	cloro
50	"	"	"	H	0	4	4,5-d pirin
51	"	metilo	"	metilo	0	5	cloro propi
52	"	H	Cl	H	1	5	cloro
53	β-sulfoetilo	etilo	-SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	H	0	4	cloro
54	β-sulfatoetilo	metilo	H	H	0	5	cloro
55	sulfofenilo	H	-SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-O-	0	4	2,4,6
56	"	etilo	Cl	"	0	5	cloro
57	β-carboxietilo	H	-SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	CH <sub>3</sub>	1	5	sulfa
58	sulfofenilo	metilo	H	-O-	0	4	cloro
59	"	etilo	Cl	H	0	5	cloro metilo
60	β-sulfoetilo	metilo	"	H	0	5	6-(N-
61	sulfofenilo	H	-SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-O-	1	4	2-met
62	"	H	"	"	0	4	6-fenc



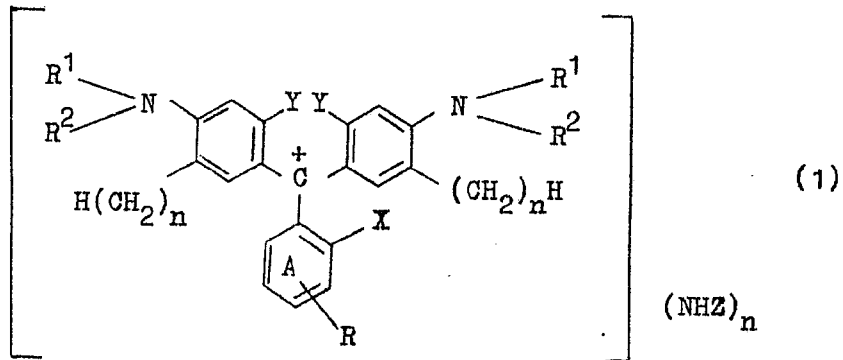
VIII	Tonalidad
ácido 2,6-bis(DCT-ilamino)naftaleno-4,8-disulfónico (0,5 moles)	Malva
ácido 2,5-bis(DCT-ilamino)benceno-1,4-disulfónico (0,5 moles)	"
ácido 4,4'-bis(DCT-ilamino)-difenilsulfuro-2,2'-disulfónico (0,5 moles)	Rojo-amarillenta
2,4,6-tricloropirimidina	Violeta
2,4,5,6-tetracloropirimidina	"
5-ciano-2,4,5-tricloropirimidina	Rojo-azulada
cloruro de 2,3-dicloroquinoxalina-6-carbonilo	"
4,5-dicloro-6-metil-2-metilsulfonil-pirimidina	Azul-verdosa
cloruro de $\beta$ -(4,5-dicloropiridaz-3-onil-1)-propionilo	"
cloruro de 3,6-dicloropiridazin-4-carbonilo	"
cloruro de 2,4-dicloropirimidin-5-sulfonilo	Azul
cloruro de 2-clorobenzotiazol-6-carbonilo	Azul-verdosa
2,4,6-trifluor-5-cloropirimidina	Rojo-amarillenta
cloruro de tetrafluorciclobutilacrililo	Violeta-rojiza
sulfato de carbilo	Azul-verdosa
cloruro de 2,4-dicloropirimidina-5-carbonilo	Rojo-azulada
cloruro de ácido $\beta$ -cloroetilsulfonil- <u>endo</u> -metileno- <u>ciclohexano</u> carboxílico	Azul-verdosa
6-(N- $\omega$ -sulfometilanilino)-DCT	"
2-metoxi-4,6-disulfo-s-triazina	Rojo-amarillenta
6-fenoxi-DCT	"



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 dos solicitudes de patente presentadas en Inglaterra con los nos. y fechas: 7841/72 de 21 de febrero de 1972 y 27745/72 de 14 de junio 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 REACTIVOS DE LA SERIE TRIFENILMETANO O XANTENO; caracterizándose se por lo siguiente:

1.- Procedimiento para la obtención de colorantes reactivos de la serie trifenilmetano o xanteno, de fórmula:



en la que Y representa H, CH<sub>3</sub> o los dos radicales Y representan conjuntamente un átomo de oxígeno; cada n es 0 ó 1; X representa H, Cl, ó SO<sub>3</sub><sup>-</sup>; R representa H, SO<sub>3</sub>H, NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup> ó NHZ; R<sup>1</sup> representa hidrógeno, alquilo inferior opcionalmente sustituido o bencilo opcionalmente sustituido; R<sup>2</sup> representa alquilo inferior opcionalmente sustituido, bencilo opcionalmente sus-



- tituido o fenilo opcionalmente sustituido; m es 1 ó 2; Z es el radical acilo de un ácido carboxílico o un radical heterocíclico, conteniendo Z un sustituyente reactivo con celulosa, siendo el grupo NHZ el grupo R ó estando unido dicho grupo NHZ a un átomo de carbono de R<sup>2</sup>; y conteniendo el colorante total por lo menos dos grupos ácido sulfónico; caracterizado porque comprende hacer reaccionar un compuesto de fórmula (1) en la que Z representa hidrógeno y los otros símbolos se definen como anteriormente, con el cloruro de ácido de un ácido carboxílico 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 unido a los átomos de carbono del anillo, conteniendo conjuntamente los reactantes por lo menos dos grupos ácido sulfónico.

15. 2.- Procedimiento para la obtención de colorantes reactivos de la serie trifenilmetano o xanteno, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 30 hojas escritas a máquina por una sola cara.

20 FEB. 1973

20.

Madrid,

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

J. GOMEZ ACEBO Y NUDEY  
p. p. Firmado: L. Goia Fernández