



PATENTE DE INVENCION

Ref: ICI CASE Dd.25428 (2) SPAIN.

418527

Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento para la obtención de colorantes reactivos con celulosa.

Felicitación

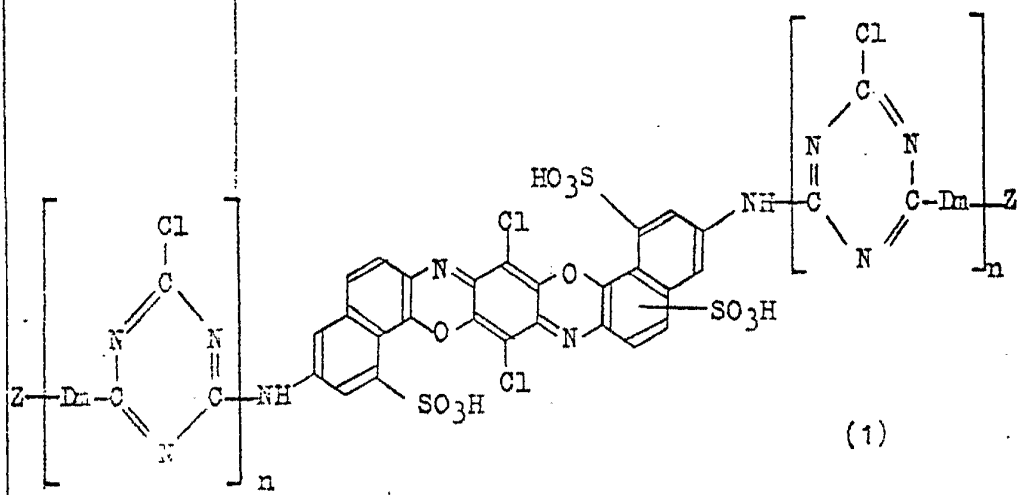
IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES, INC., entidad británica residente en Imperial Chemical House, Millbank, London, S.W.1.

Este invento se refiere a un procedimiento para la fabricación de nuevos colorantes reactivos, de fórmula:



5.

10.



15.

donde Z representa un núcleo s-triazina, sustituido por un átomo de cloro o bromo, y un grupo amino o amino sustituido, n es cero o uno y Dn es un residuo de N,N'-diamina, caracterizado por hacer reaccionar un compuesto de la fórmula anterior, donde Dn y N tienen el significado indicado anteriormente, pero Z representa el grupo dicloro- o dibromo-s-triazina, con amoniaco o una amina.

20.

El símbolo Dn puede representar, por ejemplo, el residuo de una diamina alifática, aromática o heterocíclica, vg, de alquilen- o naftilendiaminas o piperazina, pero, de un modo más especial, una diamina de la serie del benceno que contiene uno o dos anillos bencénicos, por ejemplo un residuo de fenilen-, sulfofenilen-, disulfofenilen-, disulfodifenilen-, disulfodistilhen-, disulfodifenilmetan-, disulfodifenilamina-, disulfodifenilurea- ó disulfodifenoxietano-diamina.

25.

30.

Como ejemplos de grupos aminos sustituidos presentes en Z, se pueden mencionar, por ejemplo, grupos mono- y di-alquilamino donde los grupos alquilo contienen preferiblemente como máximo cuatro átomos de carbono, y que pueden contener



- también sustituyentes, por ejemplo grupos hidroxilo y alcoxi, y grupos fenilamino y naftilamino, que contienen preferiblemente sustituyentes ácido sulfónico. Como ejemplos particulares de estas clases, se pueden mencionar, por ejemplo, metilamino, etilamino, dimetilamino, β -hidroxietilamino, di-(β -hidroxietil)amino, β -cloroetilamino, ciclohexilamino, anilino, sulfofenilamino, disulfofenilamino, N-metilsulfofenilamino, N- β -hidroxietilsulfofenilamino, mono-, di- y tri-sulfonaftilamino, sulfo-*o*-tolilamino, carboxifenilamino y sulfocarboxifenilamino y N-*W*-sulfometilfenilamino.

- El procedimiento se puede llevar a cabo convenientemente agitando los reactivos en un medio acuoso, opcionalmente en presencia de un disolvente orgánico hidrosoluble, a una temperatura del orden de 30° a 60°C, manteniendo preferiblemente el pH en 5-8, añadiendo un agente aceptor de ácido para neutralizar el haluro de hidrógeno formado durante la reacción. Los agentes aceptores de ácido apropiados son los hidróxidos carbonatos y bicarbonatos de metales alcalinos, o un exceso de amoníaco o amina alifática cuando estos sean uno de los reactivos.

Como aminas se pueden emplear, por ejemplo:

- metilamina
- dimetilamina
- etilamina
- diethylamina
- n*-propilamina
- isopropilamina
- butilamina
- hexilamina y ciclohexilamina
- o*, *m* y *p*-toluidinas



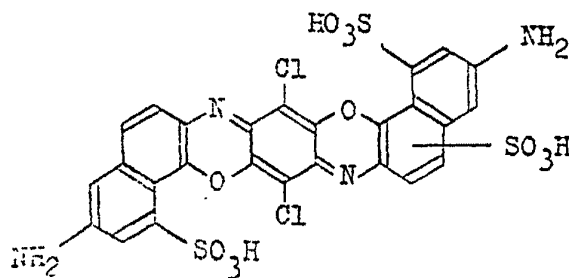
- piperidina
- morfolina
- metoxietilamina
- etanclamina
- 5. dietanclamina
- ácido aminoacético
- ácidos anilina-2,4-, 2,5- y 3,5- disulfónicos
- ácidos ortanílico, metanílico y sulfanílico
- ácidos 2-, 3- y 4-aminobenzóicos
- 10. ácidos 4- y 5- sulfo-2-aminobenzóicos
- 4- y 5- sulfo-o-toluidinas
- ácido N-metilmetanílico
- N-sulfometilenilina
- ácidos amino-naftaleno mono-, bi- y tri- sulfónicos
- 15. y ácido amino- y N-metilamino-etanosulfónicos.

Los compuestos de la fórmula (1) empleados como materiales de partida en el proceso anterior se pueden obtener:

- (1) reaccionando 2,3,5,6-tetraclorobenzoquinona con dos moles de ácido 2,6-diaminonaftaleno-4,8-sulfónico y calentando el producto de condensación en oleum para efectuar el cierre de anillo y (2) reaccionando el producto con dos moles de cloruro cianúrico o con dos moles del producto de condensación de una diamina con dos moles de cloruro cianúrico.
- 20.

El producto de la fase (1) tiene una relación nitrógeno: azufre de 4:3 y se cree que es un compuesto de fórmula:

25.



(2)



posiblemente mezclado con pequeñas cantidades de derivados de ácidos di- y tetrasulfónicos.

Como ejemplos de diaminas que se pueden utilizar en el caso anterior, se pueden mencionar las diaminas heterocíclicas,

5. piperazina, diaminas alifáticas, v.g. alquilén-, hidroxialquilén- o sulfatoalquilendiaminas, v.g., etilendiamina, propilendiamina, 1,3-diaminopropano,
10. β -hidroxietilaminoetilamina, 2-hidroxi-1,3-diaminopropano, 2-sulfato-1,3-diaminopropano, ácidos naftilendiaminasulfónicos, v.g., ácidos 2,6-diaminonaftaleno-1,5- y 4,8-disulfónicos,
15. ácidos 1,5-diaminonaftaleno-3,7-disulfónico y derivados de diaminas de compuestos mono- y di-cíclicos de la serie del benceno, v.g., m- y p- fenilendiaminas ácidos 1,3-fenilendiamina-4-sulfónico y 4,6-disulfónico,
20. ácidos 1,4-fenilendiamina-2-sulfónico y 2,5-disulfónico, ácido 4,4'-diaminoestilbeno-2,2'-disulfónico, ácido 4,4'-diaminodifenilmetano-2,2'-disulfónico 3,3'- y 4,4'-diaminodifenilúreas ácidos 4,4'-diaminodifenilúrea-2,2'- y 3,3'-disulfónico
25. 4,4'-diaminodifenilmetano ácido 4,4'-diaminodifenoxietano-2,2'-disulfónico 4,4'-diaminodifenilsulfona ácido 4-estilaminoanilina-2-sulfónico.

Los nuevos colorantes se pueden emplear para teñir una amplia variedad de materiales, v.g., materiales de poliamidas



naturales y sintéticos, v.g., lana y nylon, pero de un modo más particular materiales celulósicos naturales o artificiales, v.g., algodón, lino y rayón de viscosa, que se tiñen entonces o se estampan en presencia de un álcali para dar tonalidades azules rojizas vivas de elevado valor tintóreo con buena solidez a la luz y a los tratamientos de lavado.

5.

El invento se ilustra por los ejemplos expuestos a continuación, cuyas partes y porcentajes se indican en peso.

Ejemplo 1

10.

Se disolvieron 690 partes de sal disódica de ácido 2,6-diaminonaftalen-4,8-disulfónico en 3000 partes de agua y se añadió una suspensión espesa etanólica de 246 partes de 2,3,5,6-tetracloro-1,4-benzoquinona. La mezcla se agitó a 60°C durante dos horas, manteniéndose el pH a 6-7 durante todo el tiempo por adición de solución de hidróxido de sodio 2N. Se añadieron 600 partes de cloruro sódico a la solución enfriada y el producto se filtró y se lavó con salmuera al 20 % y entonces se secó a 80°C para obtener un sólido de color pardo.

15.

La mezcla de 40 partes del sólido y 400 partes de cloro al 26 % se agitó a 95°C por espacio de cinco horas, y después se añadió a 8.000 partes de agua con hielo. El precipitado se filtró, se lavó con una solución de cloruro potásico saturada y se secó a 80°C. Se purificó como sigue:

20.

25.

Se agitaron 28,5 partes del producto de ciclación crucial con 5.000 partes de agua, y se añadieron 100 partes de una solución de acetato potásico saturada. La solución resultante se filtró, y los filtrados se trataron con 3.000 partes adicionales de solución de acetato potásico saturada. El precipitado se filtró, se lavó con una solución de acetato potásico al 30 %, después con etanol y finalmente se secó a 80°C

30.



para obtener un sólido rojo cristalino que se disolvía en agua dando una solución azul vivo.

Al someter el producto purificado a análisis elemental, la relación en peso N:S era de 4,7:8,5, correspondiente a una relación atómica de 4:3,1.

5.

Se disolvieron 10,0 partes de la 3,12-diamino-8,17-diclorodibenz[*c,n*]-trifendioxazina, que contenía 3,0 grupos de sulfonato potásico por molécula, en 800 partes de agua y la solución se añadió a una suspensión de 3,20 partes de cloruro cianúrico en una mezcla de 40 partes de acetona y 100 partes de agua a 0-5°C. El pH se mantuvo a 5,5-6,5 en todo el periodo y se continuó agitando la mezcla en estas condiciones por espacio de tres horas y media. La solución resultante se filtró y el producto se precipitó del filtrado añadiendo cloruro sódico (250 gm por litro). El colorante se filtró y se secó a temperatura ambiente.

10.

15.

Se agitaron 9,2 partes de la 3,12-di(dicloro-*s*-triazinilamino)-8,17-diclorodibenz[*c,n*]-trifendioxazina que tenía 3,0 sustituyentes de sulfonato potásico por molécula, así obtenida, a 25°C por espacio de cinco horas, en 1,5 partes de licor de hidróxido amónico concentrado (densidad 0,88) y 800 partes de agua. El producto se precipitó añadiendo sal y se recogió por filtración. Teñía géneros textiles celulósicos con tonalidades azules rojizas vivas.

20.

25.

Se obtienen colorantes con una tonalidad similar si el hidróxido de amonio utilizado en el ejemplo anterior se reemplaza por una cantidad equivalente de cualquiera de los compuestos siguientes:

Ejemplos

2 Acido anilina-4-sulfónico



- 3 Acido anilina-2,5-disulfónico
- 4 Acido anilina-3,5-disulfónico
- 5 *W*-sulfometilanilina
- 6 Acido 2-aminonaftaleno-4,8-disulfónico
5. 7 Acido 2-aminonaftaleno-1,5-disulfónico
- 8 Acido 1-aminonaftaleno-3,6-disulfónico
- 9 Acido 1-aminonaftaleno-5-sulfónico
- 10 Acido 1-aminonaftaleno-3,6,8-trisulfónico
- 11 Acido anilina-2-sulfónico
10. 12 Acido anilina-2,4-disulfónico
- 13 Acido anilina-2-carboxílico
- 14 Acido anilina-4-carboxílico
15. 15. Acido 4-sulfoanilina-2-carboxílico
- 16 Acido N-metilanilina-4-sulfónico
- 17 Acido 2-metilanilina-5-sulfónico
- 18 Acido 2-metoxianilina-4-sulfónico
- 19 Acido 2-cloroanilina-5-sulfónico
- 20 Anilina
- 21 Metilamina
22. 22. Dinetilamina
- 23 Etanolamina
- 24 β -sulfatoetilamina
- 25 *m*- β -sulfatoetilsulfonilanilina
- 26 Giclo-hexilamina
25. 27 Acido metanfílico.

Ejemplo 28

Una solución de 4,5 partes de ácido 1,4-fenilendiami-
na-2,5-disulfónico en 70 partes de agua se añadió a una sus-
pensión de 6,4 partes de cloruro cianúrico en 200 partes de
30. agua y 35 partes de acetona y la mezcla se agitó a una tempe-



ratura de 0-5°C y un pH de 6-7 por espacio de diez horas.

La solución resultante se añadió entonces a una solución de 10 partes de ácido 3,12-diamino-8,17-diclorodibenzo-trifendioxazinatrisulfónico en 800 partes de agua y la mezcla se agitó a 45°C, pH 6-7, durante cinco horas.

5.

Una solución de 6,2 partes de ácido metanílico en 200 partes de agua se neutralizó y se añadió y la mezcla se agitó a 50°C, pH 6-7, durante seis horas. El producto se aisló por filtración de salificación y se secó. Teñía géneros textiles celulósicos con tonalidades azules rojizas vivas.

10.

Se obtienen productos similares si la 1,4-fenilendiamina empleada en el ejemplo anterior se reemplaza por una cantidad equivalente de la diamina de la columna II de la Tabla y el ácido metanílico se reemplaza por la amina de la columna III.

15.

Ejemplos	II	III
29	Acido 1,3-fenilendiamina-4-sulfónico	Acido metanílico
30	"	Acido ortanílico
20. 31	Acido 1,4-fenilendiamina-2-sulfónico	Acido sulfanílico
32	"	Acido anilina-3,5-disulfónico
33	"	Acido 2-metoxi-anilina-5-sulfónico
25. 34	Acido 1,4-fenilendiamina-2,5-disulfónico	Metilamina
35	"	Anilina
36	Acido 1,3-fenilendiamina-4,6-disulfónico	Amoniaco
30. 37	"	β-hidroxietilamina



TABLA (Continuación)

Ejemplos	II	III
5. 38	Etilendiamina	2,5-disulfoanilina
39	"	2-carboxi-4-sulfoanilina
40	"	Acido 1-naftilamina-3,6,8-trisulfónico
41	2-sulfato-1,3-diaminopropano	2-cloro-4-sulfoanilina
10. 42	"	2-metil-5-sulfoanilina
43	"	Acido 2-naftilamina-4,8-disulfónico

- NOTA -

15. Describa suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en Inglaterra, con fecha 6 de septiembre de 1.972, bajo el número 41351/72, acogándose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COLORANTES REACTIVOS CON CELULOSA; caracterizándose por lo siguiente:

25. 1º.- Procedimiento para la obtención de colorantes reactivos con celulosa, de fórmula:

30.

