

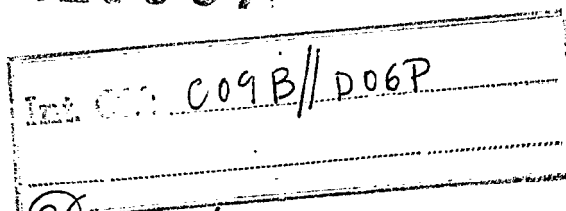
PATENTE DE INVENCION

ICI CASE Dd.26409/26866/27092(4)-SPAIN

28 AGO 1974



429597



*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.

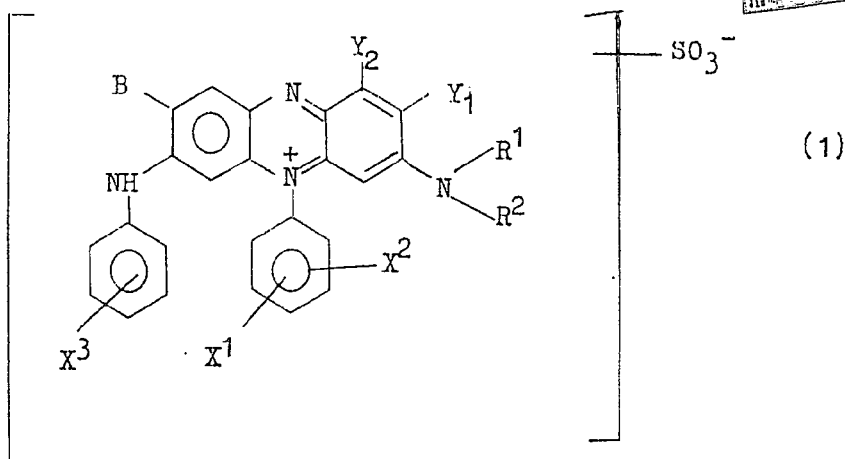
Esta invención se relaciona con un procedimiento  
para preparar nuevos colorantes reactivos solubles en agua,  
en particular para preparar colorantes reactivos solubles  
en agua de la serie azina.

5

De acuerdo con la invención, se proporcionan colo



antes azínicos reactivos de fórmula:



5 en la que B es H, un grupo alquilo o alcoxi de 1 a 4 átomos de carbono, uno de los radicales  $Y^1$  e  $Y^2$  es H o  $SO_3H$  y el otro es H o un grupo alquilo o alcoxi de 1 a 4 átomos de carbono,  $X^2$  es H,  $SO_3H$ ,  $SO_2CH_2CH_2OSO_3H$  ó  $SO_2CH=CH_2$  y  $X^1$  es H o un grupo alquilo o alcoxi de 1 a 4 átomos de carbono, Cl ó  $CO_2H$ , con la condición de que por lo menos uno de los radicales  $X^1$  y  $X^2$  sea un sustituyente distinto a H ó  $SO_3H$ ,  $X^3$  es H, un grupo alquilo de 1 a 4 átomos de carbono o  $SO_3H$ ,  $R^1$  y  $R^2$  son iguales o diferentes y representan bencilo, sulfo- bencilo o alquilo de 1 a 4 átomos de carbono opcionalmente sustituido por OH ó CN, como mínimo uno de los núcleos bencénicos pendientes contiene un grupo NHQ en donde Q es un grupo reactivo con celulosa excepto cuando  $X^2$  es  $SO_2CH_2CH_2OSO_3H$  ó  $SO_2CH=CH_2$  y el colorante en conjunto contiene por lo menos dos grupos ácido sulfónico.

10

15

Los grupos ácido sulfónico antes mencionados pueden ser proporcionados por los grupos  $X^2$ ,  $X^3$ ,  $Y^1$  o  $Y^2$  o alternativamente o en adición por otros grupos ácido sulfónico que pueden estar presentes en los núcleos aromáticos del colorante.

20

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.

5

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 con respecto al átomo de azufre, por ejemplo, grupos  $\beta$ -cloroetil- ó  $\beta$ -sulfatoetilsulfona y  $\beta$ -sulfatoetilsulfonilamina, radicales acilo  $\alpha, \beta$ -insaturados de ácidos carboxílicos alifáticos, por ejemplo, ácido acrílico, ácido  $\alpha$ -cloroacrílico, ácido propiólico, 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 cloroacético, ácidos  $\beta$ -cloro- y  $\beta$ -bromo-propiónico y ácidos  $\alpha, \beta$ -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.

10

15

20

25

Como ejemplos de dichos radicales heterocíclicos, pueden mencionarse por ejemplo:

3:6-dicloropiridazina-4-carbonilo,

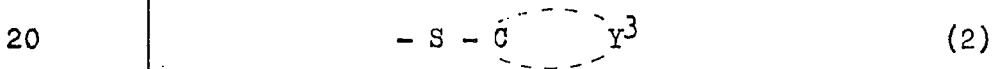
2:3-dicloro-quinoxalina-5- ó -6-sulfonilo,

30

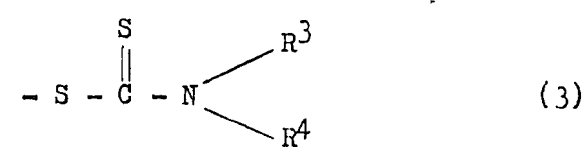
2:3-dicloro-quinoxalina-5- ó -6-carbonilo,



2:4-dicloro-quinazolina-6- ó -7-sulfonilo,  
 2:4:6-tricloro-quinazolina-7- ó -8-sulfonilo,  
 2:4:7- ó 2:4:8-tricloro-quinazolina-6-sulfonilo,  
 2:4-dicloro-quinazolina-6-carbonilo,  
 5 1:4-dicloro-ftalazina-6-carbonilo,  
 4:5-dicloro-piridazon-1-ilo,  
 2:4-dicloro-pirimidina-5-carbonilo,  
 4-(4':5'-dicloro-piridaz-6'-on-1'-il)benzoilo,  
 4-(4':5'-dicloro-piridaz-6'-on-1'-il)fenilsulfonilo,  
 10 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 pirimi-  
 din-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, pre-  
 15 feriblemente, de cloro, un grupo ácido sulfónico, un grupo  
 tiocianato, un grupo ariloxi o ariltio conteniendo un susti-  
 tuyente electronegativo tal como sulfofenoxi, sulfofeniltio,  
 nitrosulfofenoxi, disulfofenoxi y sulfonaftoxi, o un grupo  
 de fórmula:



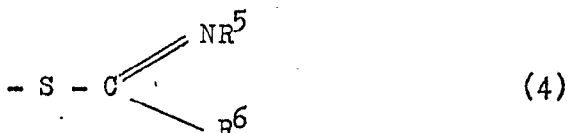
en la que  $Y^3$  representa un grupo de átomos necesario para  
 formar un anillo heterocíclico de 5 ó 6 miembros que puede  
 llevar sustituyentes o formar parte de un sistema anular con-  
 densado; o un grupo amonio cuaternario o piridinio, o un gru-  
 25 po de fórmula:



en la que  $R^3$  y  $R^4$ , que pueden ser iguales o diferentes, repre-



sentan un 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:



5 en la que  $R^5$  y  $R^6$ , que pueden ser iguales o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, arilo o aralquilo.

10 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.

15 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.

20 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 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  
25 hidroxilo o alcoxi, y fenilamino, preferiblemente fenilamino sulfonado que puede estar sustituido 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 nitrógeno, por ejemplo, por  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ , hidroxietilo o sulfometilo,



5 y grupos naftilamino, con preferencia naftilamino sulfonado, 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 prefe-  
10 5 rancia 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, pueden mencionarse, por ejemplo: los grupos metilamino, etilamino, dimetilamino,  $\beta$ -hidroxietilamino, di-( $\beta$ -hidroxi-  
15 etil)amino,  $\beta$ -cloroetilamino, ciclohexilamino, anilino, o-, m- y p-sulfoanilino, 2,4-, 2,5- y 3,5-disulfoanilino, N-me-tilsulfoanilino, 2,4-, 2,5- y 3,5-disulfoanilino, N-metil-sulfoanilino, N- -hidroxietilsulfoanilino, mono-, di- y tri-sulfonaftilamino, 4- y 5-sulfo-o-tolilamino, o-, m- y  
20 p-carboxilanilino, 4- y 5-sulfo-2-carboxianilino, N- -sulfo-metilanilino, metoxi, etoxi y butoxi, fenoxi, p-sulfofenoxi, o-clorofenoxi y feniltio.

Dentro de la categoría de sustituyentes no reactivos se encuentran los átomos de cloro o los grupos ciano, nitro, carboxi y calbalcoxi en la posición 5 de un radical pirimidilo.

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



25 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.

30 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.

Una clase preferida de colorantes de fórmula (1), son aquellos en los cuales B, Y<sup>1</sup> e Y<sup>2</sup> son H, R<sup>1</sup> es un grupo alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, R<sup>2</sup> es un grupo alquilo de 1 a 4 átomos de carbono o especialmente bencilo el cual puede estar sulfonado, X<sup>2</sup> es SO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OSO<sub>3</sub>H ó SO<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub> y la molécula en total lleva como mínimo dos grupos ácido sulfónico.

Otra clase preferida de colorantes de fórmula (1) son aquellos en los cuales B, Y<sup>1</sup> e Y<sup>2</sup> son H, R<sup>1</sup> es un grupo alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, R<sup>2</sup> es un grupo alquilo de 1 a 4 átomos de carbono o especialmente bencilo que puede estar sulfonado, X<sup>1</sup> es Cl, OCH<sub>3</sub> ó CH<sub>3</sub> y el grupo fenilo que lleva X<sup>3</sup> porta también un grupo NHQ en donde Q es un grupo reactivo con celulosa como anteriormente se ha definido y la molécula lleva en total por lo menos dos grupos ácido sulfónico.

Una clase particularmente preferida de colorantes son aquellos definidos en el párrafo anterior en donde Q es o contiene un residuo imidazina, pirimidina o s-triazina portador de halógeno y en especial cuando Q es un residuo mono o dicloro-s-triazina.

El procedimiento de la invención para preparar los nuevos colorantes distintos a aquellos en los cuales X<sup>2</sup> es



5  
10  
-SO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OSO<sub>3</sub>H ó -SO<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>, comprende hacer reaccionar un compuesto de fenazina de fórmula (1) en la que R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, B, Y<sup>1</sup>, Y<sup>2</sup> y X<sup>3</sup> se definen como anteriormente, X<sup>2</sup> es H ó SO<sub>3</sub>H y X<sup>1</sup> es alquilo o alcoxi de 1 a 4 átomos de carbono, Cl ó CO<sub>2</sub>H y por lo menos uno de los núcleos bencénicos pendientes contiene un grupo NH<sub>2</sub>, 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 los átomos de carbono del anillo, conteniendo conjuntamente los reactantes por lo menos dos grupos ácido sulfónico.

15  
El proceso anterior se puede efectuar convenientemente 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.

20  
25  
30  
Como ejemplos de cloruros de ácido o compuestos heterocíclicos que pueden emplearse, se mencionan, por ejemplo: haluros de ácido de ácidos alifáticos  $\alpha, \beta$ -insaturados, tales como anhídrido cloromaléico, cloruro de propiolilo y cloruro de acrililo, los cloruros de ácido de ácidos alifáticos halogenados, tales como cloruro de cloroacetilo, cloruro de sulfocloroacetilo, cloruro de  $\beta$ -bromo- y  $\beta$ -cloro-propionilo y cloruros de  $\alpha; \beta$ -dicloro- y dibromo-propionilo, cloruro de 2,2,3,3-tetrafluorciclobutilcarbonilo, cloruro de  $\beta$ -(2,2,3,3-tetrafluorciclobutil)acrililo, cloruro de 2,3,3-trifluorciclobut-1-enilcarbonilo, cloruro de  $\beta$ -(2,3,3-trifluorciclobut-1-enil)acrililo 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 espe-



cial de cloro, en las posiciones orto con respecto a los átomos de nitrógeno, tales como:

cloruros de 2:3-dicloro-quinoxalina-5- y -6-carbonilo,

cloruros de 2:3-dicloroquinoxalina-5- y -6-sulfonilo,

5 cloruros de 2:4-dicloro-quinazolina-6- y -7-sulfonilo,

cloruros de 2:4:6-tricloro-quinazolina-7- y -8-sulfonilo,

cloruros de 2:4:7- y 2:4:8-tricloro-quinazolina-6-sulfonilo,

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

cloruro de 1:4-dicloro-ftalazin-6-carbonilo,

10 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,

1-4'-clorosulfonilfenil-4:5-dicloro-6-piridazona,

2:4:6-tribromo- y tricloro-pirimidinas,

15 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,

2:4-dicloro-5-nitropirimidina,

20 2:4:6-tricloro-5-cianopirimidina,

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

cloruro de 2:4-dicloropirimidina-5-carbonilo,

4,5-dicloro-2-metilsulfonil-6-metilpirimidina,

2,4,6-trifluor-5-cloropirimidina,

25 bromuro cianúrico,

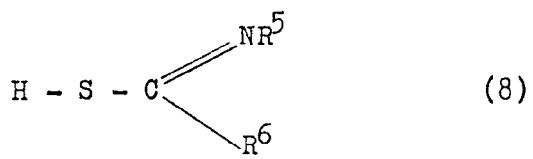
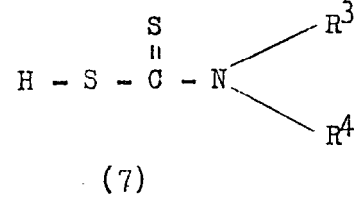
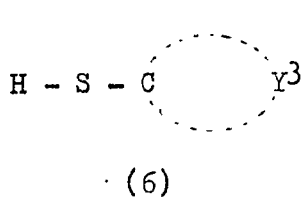
cloruro cianúrico;

los productos de condensación primaria de bromuro o cloruro cianúrico con amoníaco, un sulfito o tiocianato de metal alcalino o un mercaptán orgánico, compuesto hidroxil o una amina  
30 primaria o secundaria orgánica, por ejemplo:



metanol, etanol, iso-propanol, fenol, o-, m- y p-clorofenoles, o-, m- y p-cresoles, o, m- y p-sulfofenoles, tiofenol, ácido tioglicólico, ácido dimetilditiocarbámico, mercaptobenzotiazol, tioacetamida, metil-, dimetil-, etil-, dietil-, n-propil-, iso-propil-, butil-, hexil- y ciclohexilaminas, toluidinas, piperidina, morfolina, metoxietilamina, etanolamina, dietanolamina, ácido aminoacético, ácidos anilina-2,4-, 2,5- y 3,5-disulfónico, 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 N-metilmetanílico y  $\omega$ -sulfometilanilina, ácido 2-amino-etanosulfónico, ácidos amino-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 electro-

negativo, y compuestos de fórmulas::



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

Para la obtención de los colorantes de fórmula (1) en la que Q representa un grupo de fórmula (5) mediante este proceso, se emplea un compuesto heterocíclico de fórmula:





ácido 1,5-diaminonaftaleno-3,7-disulfónico,  
y derivados diamínicos de compuestos mono- y di-cíclicos de  
la serie bencénica, por ejemplo:

m- y p-fenilendiaminas,

5 ácidos 1,3-fenilendiamina-5-sulfónico y 4,6-disulfónico,  
ácidos 1,4-fenilendiamina-2-sulfónico y 2,5-disulfónico,

ácido 4,4'-diaminoestilbeno-2,2'-disulfónico,

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

3,3'- y 4,4'-diaminodifenilureas,

10 ácidos 4,4'-diaminodifenilurea-2,2'- y 3,3'-disulfónico,

ácido 4,4'-diaminodifenilamina-2,2'-disulfónico,

4,4'-diaminodifenilmetano,

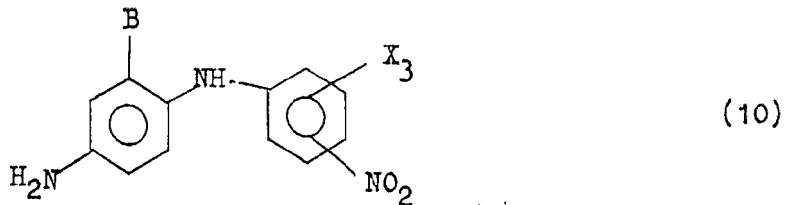
ácido 4,4'-diaminodifenilmetano-2,2'-disulfónico,

4,4'-diaminodifenilsulfona,

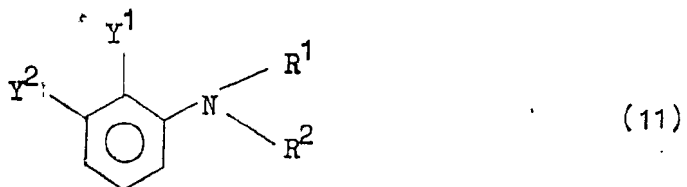
15 ácidos 4-metilamino- y 4-etilamino-anilina-2-sulfónico.

Los compuestos de fórmula (1) empleados en el pro-  
ceso anterior, se pueden preparar condensando compuestos de  
nitroaminodifenilamina, opcionalmente sulfonados, de fórmula  
(10):

20

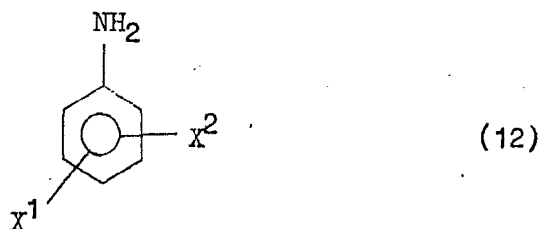


con una amina opcionalmente sulfonada de fórmula (11):





a 10-30°C y condensando el producto con una amina opcionalmente sulfonada de fórmula (12):



5 de un agente oxidante, y reduciendo entonces el producto, definiéndose X<sup>1</sup> por un grupo alquilo o alcoxi de 1 a 4 átomos de carbono, Cl o CO<sub>2</sub>H, X<sup>2</sup> es H o SO<sub>3</sub>H y los símbolos X<sup>3</sup>, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, Y<sup>1</sup> e Y<sup>2</sup> se definen como anteriormente.

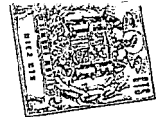
10 Los intermediarios contienen conjuntamente dos o más grupos ácido sulfónico.

Como ejemplos de compuestos de fórmula (10) que pueden ser empleados, se mencionan:

ácido 4-nitro-4'-aminodifenilamina-2-sulfónico,  
ácido 4-nitro-4'-amino-3'-metildifenilamina-2-sulfónico,  
15 ácido 4-nitro-4'-amino-3'-etildifenilamina-2-sulfónico, y  
ácido 4-nitro-4'-amino-3'-metoxidifenilamina-2-sulfónico.

Como ejemplos de compuestos de fórmula (11) que pueden ser empleados, se mencionan:

20 N-metil-N-(3'-sulfoencil)anilina,  
N-etil-N-(3'-sulfoencil)anilina,  
N-n-propil-N-(3'-sulfoencil)anilina,  
dimetil- y dietil-anilinas,  
di-(β-hidroxiethyl)anilina,  
di-(β-cianoethyl)anilina,  
25 N-metil- y N-etil-N-bencilanilinas,  
dibencilanilina.



Como ejemplos de compuestos de fórmula (12) que pueden ser empleados, se mencionan:

ácido 4-cloroanilina-3-sulfónico,

ácido 4-metilanilina-3-sulfónico,

5 ácido 4-metoxianilina-3-sulfónico,

ácido 3-metilanilina-4-sulfónico,

ácido 3-metoxianilina-4-sulfónico,

ácido 4-cloroanilina-3-sulfónico.

10 Los colorantes reactivos con celulosa de fórmula (1) en donde el grupo reactivo con celulosa es un núcleo *s*-triazina sustituido por un átomo de cloro o bromo y un grupo amino o amino sustituido, se pueden obtener también haciendo reaccionar el compuesto fenazina con cloruro o bromuro cianúrico, para formar un colorante reactivo con celulosa de  
15 fórmula (1) conteniendo un grupo dicloro- o dibromo-*s*-triazina y haciendo reaccionar éste con amoníaco o una amina.

Este proceso se puede efectuar convenientemente agitando los reactantes en un medio acuoso, opcionalmente en presencia de un disolvente orgánico soluble en agua, a una temperatura de 30-60°C, y preferiblemente manteniendo un pH de 5-8  
20 por la adición de un agente aceptor de ácido, para neutralizar el haluro de hidrógeno formado durante la reacción. Agentes aceptores de ácidos adecuados son los hidróxidos, carbonatos y bicarbonatos de metales alcalinos, o un exceso de amoníaco o  
25 amina alifática cuando sea uno de éstos el reactante.

Igualmente, mediante el empleo de una diamina en una proporción de 1 mol de diamina a 2 moles del colorante dicloro- o dibromo-*s*-triazina, el producto obtenido es del tipo mencionado anteriormente en donde el colorante contiene en  
30 conjunto dos grupos de fórmula (1) enlazados a través de dos



grupos cloro-s-triazina y un radical diamina. En el proceso anterior, se puede utilizar cualquiera de las aminas o diaminas mencionadas en los párrafos anteriores.

5 Alternativamente, haciendo reaccionar el colorante dicloro- o dibromo-s-triazina con una diamina en proporción equimolar, el producto resultante contiene un grupo amino libre y puede hacerse reaccionar con sulfato de carbilo o 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 los átomos de carbono del anillo, con lo cual el colorante obtenido contiene un grupo reactivo con celulosa de fórmula (5).

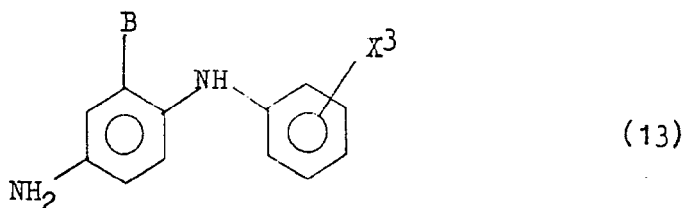
10 Los colorantes de este tipo se pueden obtener alternativamente haciendo reaccionar primero la diamina con un mol de sulfato de carbilo o dicho cloruro de ácido o dicho compuesto heterocíclico y haciendo reaccionar la monoamina resultante con un mol del colorante dicloro-s-triazina.

15 Los colorantes reactivos con celulosa de fórmula (1) en donde el grupo reactivo con celulosa es un núcleo s-triazina sustituido por  $SO_3H$ , un grupo amonio cuaternario o un grupo de fórmulas (2), (3) y (4), se pueden obtener de un modo similar formando un colorante reactivo con celulosa de fórmula (1) que contiene un grupo s-triazina sustituido por al menos un átomo de cloro o bromo, mediante cualquiera de los métodos anteriores, y haciendo reaccionar este colorante con una sal de metal alcalino de ácido sulfuroso, una amina terciaria o un compuesto de fórmula (6), (7) y (8).

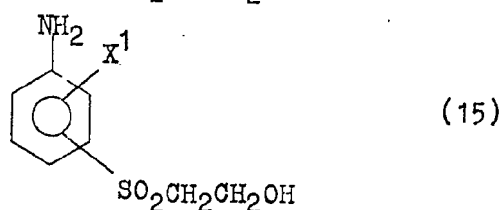
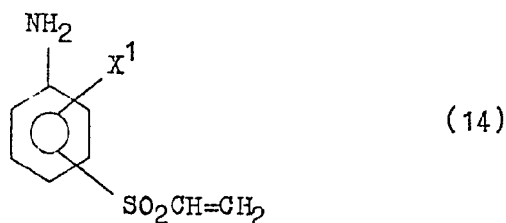
20 La invención proporciona también un procedimiento para la obtención de nuevos colorantes de fórmula (1) en donde



$X^2$  es  $-SO_2CH_2CH_2OSO_3H$  ó  $-SO_2CH=CH_2$ , que comprende condensar una aminodifenilamina opcionalmente sulfonada de fórmula (13):



5 con una amina opcionalmente sulfonada de fórmula (11) y condensar el producto con una amina opcionalmente sulfonada de fórmula (14) o (15):



10 en cuyo caso el producto se trata con ácido sulfúrico a 10-30°C para sulfatar el grupo hidroxilo alcohólico, teniendo los símbolos B,  $X^1$  y  $X^3$  los significados dados anteriormente y conteniendo los intermediarios conjuntamente dos o más grupos ácido sulfónico.

15 Cada una de las condensaciones se puede efectuar calentando la mezcla de reactantes con un agente oxidante, por ejemplo un dicromato de metal alcalino, en un medio acuoso, a 10-30°C, para la primera etapa, y 50-100°C para la segunda.

Como ejemplos de compuestos de fórmula (13) que pueden ser empleados, se mencionan:



ácido 4'-aminodifenilamina-2-sulfónico,  
ácido 4'-amino-3'-metildifenilamina-2-sulfónico,  
ácido 4'-amino-3'-etildifenilamina-2-sulfónico,  
ácido 4'-amino-3'-metoxidifenilamina-2-sulfónico,

5                    Como ejemplos de compuestos de fórmula (14), pueden mencionarse:

3- ó 4-aminovinilsulfonilbenceno,  
2-metil-4-vinilsulfonilanilina,  
2-metoxi-4-vinilsulfonilanilina,  
10 2-metil-5-vinilsulfonilanilina.

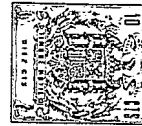
                  Como ejemplos de compuestos de fórmula (15) pueden mencionarse:

3- ó 4- $\beta$ -hidroxietilsulfonilanilina,  
2- ó 3-metil-4- $\beta$ -hidroxietilsulfonilanilina ó  
15 2-metoxi-5- $\beta$ -hidroxietilsulfonilanilina.

                  Los nuevos colorantes se pueden emplear para teñir una diversidad de materiales, por ejemplo materiales de poli-  
amidas naturales y sintéticas, tales como lana y nylon, pero  
más particularmente materiales celulósicos naturales o artifi-  
10 ciales, por ejemplo algodón, lino y rayón de viscosa, los cua-  
les tñen o estampan en presencia de un álcali para dar tona-  
lidades azules y azul rojizas, brillantes, de excelente soli-  
dez al lavado.

                  Los colorantes reactivos azules, disponibles en el  
25 comercio, están basados generalmente o bien en el cromóforo  
antraquinona o bien en el cromóforo azóico cuprizado.

                  Los presentes colorantes exhiben cierta ventaja so-  
bre los primeros, ya que proporcionan una resistencia de color  
mucho más elevada, sobre una base molar, y en particular con  
30 respecto a este último ya que posee una mejor solidez a la de-



coloración en húmedo tanto en auto-tonalidades como en mezcla con colorantes de ftalocianina.

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

5

EJEMPLO 1

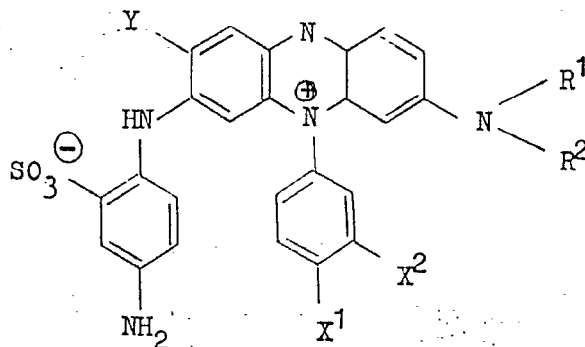
Se agita a un pH de 6-7 y 10°C, una solución de 15,5 partes de ácido 4-amino-4'-nitro-difenilamina-2'-sulfónico y 13,9 partes de N-metil-N-3'-sulfobencilanilina en 250 partes de agua. Se añade rápidamente una solución de 10,2 partes de dicromato sódico dihidratado en 60 partes de agua y 13 partes de ácido sulfúrico y la mezcla se agita rápidamente a 10-20°C durante 20 minutos. Se añade una solución de 10,4 partes de ácido 4-cloroamidina-3-sulfónico en 50 partes de agua, a pH 7 y 15°C, seguido rápidamente por una solución de 9,9 partes de dicromato sódico dihidratado en 20 partes de agua. La mezcla se calienta a 90-95°C durante 20 minutos, se enfría a 65°C y el pH se ajusta a 5,5 por adición de ácido acético. Se añaden 15 partes de limaduras y la mezcla se agita a 65-70°C durante 90 minutos. La mezcla se agita a 70°C y el filtrado se alcaliniza hasta amarillo brillante por adición de carbonato sódico, y se vuelve a filtrar. El filtrado es salificado al 20 % p/v con cloruro sódico y se deja enfriar.

10

15

20

La aminofenacina precipitada, de fórmula probable:



(16)

25



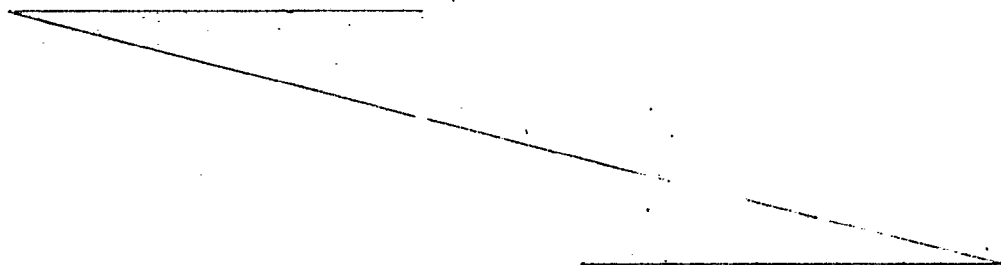
en donde  $X^2 = \text{SO}_3\text{H}$ ,  $X^1 = \text{Cl}$ ,  $R^1 = \text{CH}_3$ ,  $R^2 = m\text{-sulfobencilo}$ ,  
Y = H, se filtra, se lava con salmuera al 25 % y se seca a  
40°C.

5 Una solución de 8,95 partes de la aminofenacina en  
300 partes de agua, a pH 6,5, se agita a 0-5°C y se añade, en  
5 minutos, una solución de 2,3 partes de cloruro cianúrico en  
30 partes de acetona. La mezcla se agita a 0-5°C durante 30  
minutos, manteniendo el pH en 6-7 por adición de una solución  
de carbonato sódico 2N. La solución se filtra y el filtrado  
10 se salifica al 5 % p/v con cloruro sódico. El colorante preci-  
pitado se filtra, se mezcla con 1,5 partes de una mezcla de  
1 parte de hidrogenofosfato disódico y 2 partes de dihidrogeno-  
fosfato potásico y se seca bajo vacío.

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

20 La siguiente tabla describe un número de otros colo-  
rantes de la invención, obtenidos condensando un compuesto de  
fórmula (16) en donde  $X^1$ ,  $X^2$ , Y,  $R^1$  y  $R^2$  tienen los significa-  
dos indicados en las columnas II, III, IV, V y VI respectiva-  
mente, con un compuesto indicado en la columna VII. El término  
(dot) representa "2,4-dicloro-s-triazina".

25 Todos los productos proporcionan tonalidades azul  
rojizas.





Ejemplo	II	III	IV	V	VI	VII
2	Cl	SO <sub>3</sub> H	H	CH <sub>3</sub>	m-sulfobenci lo	sulfato de carbilo
3	"	"	"	"	"	2,4,6-trifluor-5-cloro- pirimidina
4	"	"	"	"	"	cloruro de 2,4-dicloropi- rimidina-5-carbonilo
5	"	"	"	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	"	cloruro cianúrico
6	"	"	"	"	"	6-(2',5'-disulfoanilino)- (dct)
7	"	"	"	"	"	6-(2'-metil-4'-sulfoanili- no)-(dct)
8	"	"	"	"	"	6-(2'-metil-5'-sulfoanili- no)-(dct)
9	"	"	"	"	"	6-(3'-sulfoanilino)-(dct)
10	"	"	"	"	"	6-(4'-sulfoanilino)-(dct)
11	"	"	"	"	"	4,5-dicloro-6-metil-2-metil sulfonilpirimidina
12	"	"	"	"	"	6-(N-ω-sulfometilanilino)- (dct)
13	CH <sub>3</sub>	"	"	"	"	6-(3'-β-sulfatoetilsulfonil anilino)-(dct)
14	"	"	"	"	"	cloruro cianúrico
15	"	"	"	"	"	6-(2'-metil-5'-sulfoanili- no)-(dct)
16	OCH <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub> H	CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	m-sulfoben cilo	cloruro de 2,2,3,3-tetra- fluorciclobutilcarbonilo
17	"	"	"	"	"	cloruro de β-(2,2,3,3-te- trafluorciclobutil)acrililo
18	"	"	"	-CH <sub>3</sub>	"	cloruro de 2,3,3-trifluor- ciclobut-1-enilcarbonilo
19	"	"	"	"	"	cloruro de β-(2,3,3-tri- fluorciclobut-1-enil)acril ilo
20	SO <sub>3</sub> H	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	"	"	6-(4-sulfofenoxi) (dct)

Ejemplo	II	III	IV	V	VI	VII
21	SO <sub>3</sub> H	OCH <sub>3</sub>	H	-OH <sub>3</sub>	m-sulfobencilo	6-(2'-carboxi-5-sulfoanilino) (dct)
22	"	"	"	"	CH <sub>3</sub>	6-(2',5'-disulfoanilino) (dct)
23	"	"	"	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	"
24	"	CH <sub>3</sub>	"	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN	6-(3',5'-disulfoanilino) (dct)
25	"	"	"	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	bencilo	"
26	Cl	SO <sub>3</sub> H	"	"	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	6-(2'-carboxi-4'-sulfoanilino) (dct)
27	"	"	"	"	bencilo	"
28	"	"	"	CH <sub>3</sub>	"	"
29	OCH <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub> H	H	bencilo	3-sulfobencilo	cloruro cianúrico
30	"	"	"	etilo	"	cloruro de 3,6-dicloropiridiazina-4-carbonilo
31	"	"	"	"	"	sulfato de carbilo
32	"	"	"	"	"	cloruro de 2,3-dicloroquinoxalina-6-carbonilo
33	"	"	"	"	"	4,5-dicloro-6-metil-2-metilsulfonil-pirimidina
34	"	"	"	"	"	cloruro de 2,4-dicloropirimidina-5-carbonilo
35	"	"	"	"	"	2,4,6-trifluor-5-cloropirimidina
36	"	"	"	"	"	cloruro de 2,3-dicloroquinoxalina-5-carbonilo
37	"	"	"	"	"	2,4,6-tricloropirimidina
38	"	"	"	"	"	2,4,5,6-tetracloropirimidina
39	"	"	"	"	"	5-ciano-2,4,6-tricloropirimidina
40	"	"	"	"	"	2,4-dicloro-6-metoxi-s-triazina
41	OCH <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub> H	H	etilo	"	2,4-dicloro-6-fenoxi-s-triazina
42	"	"	"	"	"	2,4-dicloro-6-isopropoxi-s-triazina
43	"	"	"	"	"	2,4-dicloro-6-etoxi-s-triazina
44	"	"	"	"	"	6(2'-metil-4'-sulfoanilino)-(dct)
45	"	"	"	"	"	6(2'-metil-4'-sulfoanilino)-(dct)



Ejemplo	II	III	IV	V	VI	
21	SO <sub>3</sub> H	OCH <sub>3</sub>	H	-CH <sub>3</sub>	m-sulfobencilo	6-(
22	"	"	"	"	CH <sub>3</sub>	6-(
23	"	"	"	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	
24	"	CH <sub>3</sub>	"	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN	6-(
25	"	"	"	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	bencilo	
26	Cl	SO <sub>3</sub> H	"	"	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	6-(
27	"	"	"	CH <sub>3</sub>	bencilo	
28	"	"	"	bencilo	"	
29	OCH <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub> H	H	etilo	3-sulfobencilo	cl
30	"	"	"	"	"	cl
31	"	"	"	"	"	sul
32	"	"	"	"	"	cl
33	"	"	"	"	"	4,5
34	"	"	"	"	"	cl
35	"	"	"	"	"	2,4
36	"	"	"	"	"	cl
37	"	"	"	"	"	2,4
38	"	"	"	"	"	2,4
39	"	"	"	"	"	5-
40	"	"	"	"	"	2,4
41	OCH <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub> H	H	etilo	"	2,4
42	"	"	"	"	"	2,4
43	"	"	"	"	"	2,4
44	"	"	"	"	"	6(4
45	"	"	"	"	"	6(4

## VII

6-(2'-carboxi-5-sulfoanilino) (dct)

6-(2',5'-disulfoanilino) (dct)

"

6-(3',5'-disulfoanilino)(dct)

"

6-(2'-carboxi-4'-sulfoanilino)(dct)

"

"

cloruro cianúrico

cloruro de 3,6-dicloropiridazina-4-carbonilo

sulfato de carbilo

cloruro de 2,3-dicloroquinoxalina-6-carbonilo

4,5-dicloro-6-metil-2-metilsulfonyl-pirimidina

cloruro de 2,4-dicloropirimidina-5-carbonilo

2,4,6-trifluor-5-cloropirimidina

cloruro de 2,3-dicloroquinoxalina-5-carbonilo

2,4,6-tricloropirimidina

2,4,5,6-tetracloropirimidina

5-ciano-2,4,6-tricloropirimidina

2,4-dicloro-6-metoxi-s-triazina

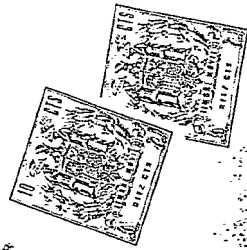
2,4-dicloro-6-fenoxi-s-triazina

2,4-dicloro-6-isopropoxi-s-triazina

2,4-dicloro-6-etoxi-s-triazina

6(2'-metil-4'-sulfoanilino)-(dct)

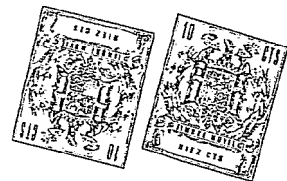
6(2'-metil-4'-sulfoanilino)-(dct)





Ejemplo	II	III	IV	V	VI	VII
46	OCH <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub> H	H	etilo	3-sulfobencilo	6(2'-carboxi-4'-sulfoanilino)-(dct)
47	"	"	"	"	"	6(4'-carboxianilino)-(dct)
48	"	"	"	"	"	6(4'-sulfoanilino)-(dct)
49	"	"	"	"	"	6(3'-sulfoanilino)-(dct)
50	"	"	"	"	"	6(4'-sulfofenoxi)-(dct)
51	"	"	"	"	"	6(2',5'-disulfoanilino)-(dct)
52	"	"	"	"	"	6(3',5'-disulfoanilino)-(dct)
53	"	"	"	"	"	6(N- $\alpha$ -sulfoetilililino)-(dct)
54	"	"	"	"	"	6-metilililino-(dct)
55	"	"	"	"	"	6-( $\beta$ -sulfoetilililino)-(dct)
56	"	"	"	"	"	6-(4',8'-disulfonaf-2'-ilililino)-(dct)
57	"	"	"	"	"	6(2',5'-disulfo-4',-(2"-cloro-4"-amino- <i>s</i> -triazilililino)-(dct)
58	"	"	"	"	"	bromuro cianúrico
59	"	"	"	"	"	cloruro de $\beta$ -(4',5'-dicloropiridaz-3'-on-1'-il)propionilo
60	"	"	"	"	"	cloruro de 4-(4',5'-dicloropiridaz-6'-on-1'-il)benzolo
61	"	"	"	"	"	5-bromo-2,4,6-dicloropirimidina
62	"	"	"	"	"	2,4,6-tribromopirimidina
63	"	"	"	"	"	cloruro de 2,2,3,3-tetrafluor-ciclobutanocarbonilo
64	"	"	"	"	"	cloruro de 2,3,3-trifluor-ciclobut-1-enocarbonilo

Ejemplo	II	III	IV	V	VI	
46	OCH <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub> H	H	etilo	3-sulfobencilo	6(2'-
47	"	"	"	"	"	6(4'-
48	"	"	"	"	"	6(4'-
49	"	"	"	"	"	6(3'-
50	"	"	"	"	"	6(4'-
51	"	"	"	"	"	6(2',
52	"	"	"	"	"	6(3',
53	"	"	"	"	"	6(N-4
54	"	"	"	"	"	6-me
55	"	"	"	"	"	6-(β
56	"	"	"	"	"	6-(4'
57	"	"	"	"	"	6/2',
58	"	"	"	"	"	brom
59	"	"	"	"	"	clor
60	"	"	"	"	"	clor
61	"	"	"	"	"	5-tr
62	"	"	"	"	"	2,4,1
63	"	"	"	"	"	clor
64	"	"	"	"	"	clor



VII

6(2'-carboxi-4'-sulfoanilino)-(dct)

6(4'-carboxianilino)-(dct)

6(4'-sulfoanilino)-(dct)

6(3'-sulfoanilino)-(dct)

6(4'-sulfofenoxi)-(dct)

6(2',5'-disulfoanilino)-(dct)

6(3',5'-disulfoanilino)-(dct)

6(N- $\omega$ -sulfometilanilino)-(dct)

6-metilamino-(dct)

6-( $\beta$ -sulfoetilamino)-(dct)

6-(4',8'-disulfonafit-2'-ilamino)-(dct)

6(2',5'-disulfo-4'-(2"-cloro-4"-amino-s-triazinilamino)-  
anilino)-(dct)

bromuro cianúrico

cloruro de  $\beta$ -(4',5'-dicloropiridaz-3'-on-1'-il)propionilo

cloruro de 4-(4',5'-dicloropiridaz-6'-on-1'-il)benzoilo

5-bromo-2,4,6-dicloropirimidina

2,4,6-tribromopirimidina

cloruro de 2,2,3,3-tetrafluor-ciclobutanocarbonilo

cloruro de 2,3,3-trifluor-ciclobut-1-enocarbonilo



Ejemplo	II	III	IV	V	VI	VII
65	OCH <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub> H	H	etilo	3-sulfobencilo	cloruro de β(2',2',3',3'-tetrafluorciclobutil)acrilato
66	OCH <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub> H	H	"	"	cloruro de β(2',3',3'-trifluorciclobut-1-enil)acrilato
67	"	"	"	"	"	6/2,5'-disulfo-4'-(2"-cloro-4(3'-sulfofenilamino)-s-triazililamino)
68	"	"	"	"	"	cloruro de β-cloroetil-sulfenil-endometileno-ciclohexano-carbonilo
69	"	"	"	"	"	6-(3',8'-disulfonaf-1-ilamino)-(dct)
70	"	"	"	"	"	6-(5',7'-disulfonaf-2-ilamino)-(dct)
71	"	"	"	"	"	6-(3',6',8'-trisulfonaf-1-ilamino)-(dct)
72	"	"	"	"	"	6-(4',6',8'-trisulfonaf-1-ilamino)-(dct)
73	"	"	"	"	"	6-(2',4'-dimetil-6-sulfonaf-1-ilamino)-(dct)
74	"	"	"	"	"	6-(4'-metoxi-3'-sulfonaf-1-ilamino)-(dct)
75	"	"	"	"	"	6-(4'-cloro-3'-sulfonaf-1-ilamino)-(dct)
76	CO <sub>2</sub> H	H	H	3-sulfobencilo	3-sulfobencilo	6-(2'-sulfonaf-1-ilamino)-(dct)
77	"	"	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	"	"	6-(3'-sulfonaf-1-ilamino)-(dct)
78	H	CO <sub>2</sub> H	H	"	"	"
79	OCH <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub> H	H	etilo	"	6-(3'-amino-4'-sulfonaf-1-ilamino)-(dct)
80	"	"	"	"	"	6-(4'-amino-3'-sulfonaf-1-ilamino)-(dct)

Ejemplo	II	III	IV	V	VI	
65	OCH <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub> H	H	etilo	3-sulfobencilo	clo
66	OCH <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub> H	H	"	"	clo
67	"	"	"	"	"	6/2
68	"	"	"	"	"	clo
69	"	"	"	"	"	6-(
70	"	"	"	"	"	6-(
71	"	"	"	"	"	6-(
72	"	"	"	"	"	6-(4
73	"	"	"	"	"	6-(2
74	"	"	"	"	"	6-(4
75	"	"	"	"	"	6-(4
76	CO <sub>2</sub> H	H	H	3-sulfo- bencilo	3-sulfobencilo	6-(2
77	"	"	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	"	"	6-(3
78	H	CO <sub>2</sub> H	H	"	"	
79	OCH <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub> H	H	etilo	"	6-(3
80	"	"	"	"	"	6-(4



## VII

cloruro de  $\beta$ (2',2',3',3'-tetrafluorciclobutil)acriloloilo

cloruro de  $\beta$ (2',3',3'-trifluorciclobut-1-enil)acriloloilo

6/2,5'-disulfo-4'-(2"-cloro-4(3'-sulfofenilamino)-s-triazinilamino)

cloruro de  $\beta$ -cloroetilsulfenil-endometileno-ciclohexano-carbonilo

6-(3',8'-disulfonaft-1-ilamino)-(dct)

6-(5',7'-disulfonaft-2-ilamino)-(dct)

6-(3',6',8'-trisulfonaft-1-ilamino)-(dct)

6-(4',6',8'-trisulfonaft-1-ilamino)-(dct)

6-(2',4'-dimetil-6-sulfoanilino)-(dct)

6-(4'-metoxi-3'-sulfoanilino)-(dct)

6-(4'-cloro-3'-sulfoanilino)-(dct)

6-(2'-sulfoanilino)-(dct)

6-(3'-sulfoanilino)-(dct)

"

6-(3'-amino-4'-sulfoanilino)-(dct)

6-(4'-amino-3'-sulfoanilino)-(dct)



EJEMPLOS 81-89

5 Se agita a un pH de 6-7 y 10°C una solución de 15,5 partes de ácido 4-aminodifenilamina-2'-sulfónico y 13,9 partes de N-metil-N-3'-sulfobencilanilina en 250 partes de agua. Se  
10 añade rápidamente una solución de 10,2 partes de dicromato sódico dihidratado en 60 partes de agua y 13 partes de ácido sulfúrico y la mezcla se agita rápidamente a 10-20°C durante 20 minutos. Se añade una solución de 10 partes de 4'-hidroxi-  
15 etilsulfonilanilina en 50 partes de agua a pH 7, seguido rápidamente por una solución de 9,9 partes de dicromato sódico dihidratado en 20 partes de agua. La mezcla se calienta a 90-95°C durante 20 minutos y se filtra en caliente. El residuo se lava con 400 partes de agua a 90-95°C. El filtrado y lavado combinados se enfrían a 20°C y se salifican al 10 % p/v con sulfato sódico. El colorante precipitado se filtra y se seca.

20 El colorante seco se agita entonces en 40 partes de ácido sulfúrico durante 4 horas a 25-30°C. La solución enfriada se vierte entonces sobre 100 partes de alcohol etílico. El colorante precipitado se filtra y se lava con alcohol etílico hasta que los lavados están libres de ácido sulfúrico. El colorante se seca entonces a 40°C.

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

Se pueden obtener colorantes similares empleando en lugar de la 4-β-hidroxietilsulfonilanilina empleada en el ejemplo anterior, una cantidad equivalente de las siguientes:

- 30 Ejemplo 82      3-β-hidroxietilsulfonilanilina  
83                2-metoxi-4-β-hidroxietilsulfonilanilina

Ejemplo 84 2'-metil-4- $\beta$ -hidroxi-etilsulfonilanilina

85 4-metil-3- $\beta$ -hidroxi-etilsulfonilanilina

Se pueden obtener igualmente colorantes similares empleando, en el ejemplo 69, en lugar del ácido 4-aminodifenilamina-2-sulfónico, una cantidad equivalente de los siguientes compuestos:

Ejemplo 86 ácido 4-amino-2-metildifenilamino-2'-sulfónico

87 ácido 4-amino-2-metoxidifenilamina-2'-sulfónico.

Asimismo, se pueden obtener otros colorantes similares empleando, en el ejemplo 81, y en lugar de la N-metil-N-3'-sulfobencilanilina, una cantidad equivalente de las siguientes aminas:

Ejemplo 88 N-etil-N-3'-sulfobencilanilina

89 N-etil-N-3'-sulfobencil-m-toluidina.

EJEMPLO 90

Se agita a pH 7 y 20°C, una solución de 9,13 partes del colorante diclorotriazinílico preparado en el ejemplo 29, en 200 partes de agua. Se añaden 1,1 partes de anilina y la mezcla se agita a 35-40°C durante 6 horas, manteniendo el pH en 6-7 por la adición simultánea de una solución de carbonato sódico 2N, según sea necesario. El colorante se precipita por adición de cloruro sódico, se filtra y se seca a 40°C.

Cuando se aplica a materiales textiles celulósicos, proporciona tonalidades azul rojizas brillantes con buena solidez al lavado y una solidez moderada a la luz.

En lugar de la anilina empleada en el ejemplo anterior, se puede utilizar una cantidad equivalente de:

<u>Ejemplo</u>	<u>Amina</u>
91	o-toluidina
92	m-toluidina



<u>Ejemplo</u>	<u>Amina</u>
93	p-toluidina
94	o-anisidina
95	m-cloroanilina
5 96	amoniacó (6 moles)
97	metilamina (6 moles)
98	dimetilamina (6 moles)

obteniéndose colorantes de una tonalidad y solidez similares a la que poseen los obtenidos anteriormente.

10 EJEMPLOS 99 a 108

Una solución de 9,01 partes del colorante obtenido en el ejemplo 29 se agita en 200 partes de agua a 20°C y pH 7. Se añade una solución de 2 partes de ácido 4,4'-diaminodifenilurea-2,2'-disulfónico en 50 partes de agua a pH 7. La mezcla se agita entonces a 35-40°C durante 8 horas, manteniendo el pH en 6-7 por la adición simultánea, según sea necesario, de una solución 2N de carbonato sódico. El colorante se precipita por adición de cloruro sódico, se filtra y se seca a 40°C.

20 Cuando se aplica a materiales textiles de algodón, proporciona tonalidades azul rojizas con buena solidez al lavado y una solidez moderada a la luz.

Se obtiene un colorante similar si en lugar de las dos partes del ácido 4,4'-diaminodifenilurea-2,2'-disulfónico, empleado en el ejemplo anterior, se utiliza una cantidad equivalente de los siguientes:

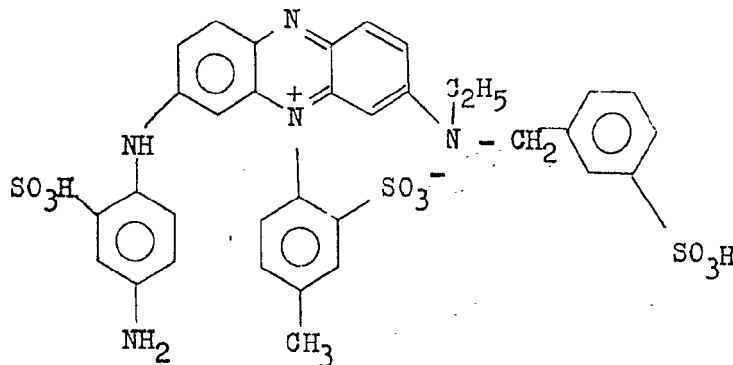
25 Ejemplo 100	ácido 4,4'-diaminoestilbeno-2,2'-disulfónico
101	ácido 5,5'-diaminodifenilurea-2,2'-disulfónico
102	ácido 4,4'-diaminodifenoxietano-2,2'-disulfónico
30 103	ácido bencidina-2,2'-disulfónico



- Ejemplo 104 ácido 4,4'-diaminodifenilsulfúrico-2,2'-disulfónico
- 105 ácido 4,4'-diaminodibencil-2,2'-disulfónico
- 106 ácido 4,4'-diaminodifenilamina-2,2'-disulfónico
- 107 m-fenilendiamina
- 5 108 p-fenilendiamina

EJEMPLO 109

Si en lugar de las 10,4 partes de ácido 4-cloroanilina-3-sulfónico, empleado en el ejemplo 1, se usa una cantidad equivalente de ácido 4-metil-anilina-2-sulfónico, se obtiene, tras su aislamiento, una base colorante de fórmula probable:



Esta aminofenacina se hace reaccionar entonces con cloruro cianúrico de modo similar al descrito en el ejemplo 1, se aísla y se seca.

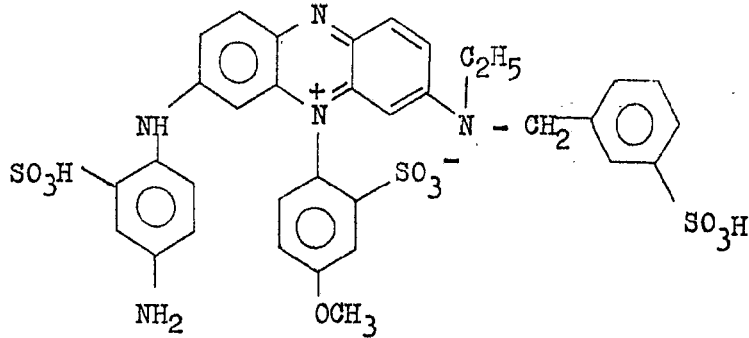
Cuando se aplica a materiales textiles de algodón o viscosa, el colorante proporciona fuertes tonalidades azul rojizas, brillantes, con buena solidez al lavado y una solidez moderada a la luz.

EJEMPLO 110

Si en lugar de las 10,4 partes del ácido 4-cloroanilina-3-sulfónico, empleado en el ejemplo 1 se usa una cantidad equivalente de ácido 4-metoxianilina-2-sulfónico, se ob-



tiene, tras su aislamiento, una aminofenazina de fórmula probable:



Después de la reacción con cloruro cianúrico y tras el aislamiento de modo similar al descrito en el ejemplo 1, se obtiene un colorante que tinte los materiales textiles de algodón en fuertes tonalidades azul rojizas, brillantes, con buena solidez al lavado y una solidez moderada a la luz.

EJEMPLO 111

Una solución de 9,01 partes del colorante obtenido en el ejemplo 29, se agita en 200 partes de agua a pH 6-7 y 20°C. Se añade una solución de 1,7 partes de ácido 1,3-fenilendiamina-4-sulfónico en 50 partes de agua y la mezcla se agita a 35-40°C durante 3 horas, manteniendo el pH en 6-7 por adición simultánea de una solución 2N de carbonato sódico, según sea necesario. La solución se enfría luego a 0-5°C y se añade una solución de 1,9 partes de cloruro cianúrico en 25 partes de acetona. La mezcla se agita entonces a 0-5°C durante 5 horas manteniendo el pH en 6-7 por adición de una solución 2N de carbonato sódico según sea necesario. Se añade entonces una solución de 1,8 partes de ácido 1-aminobenceno-3-sulfónico en 50 partes de agua a pH 7 y la mezcla se agita a 35-40°C durante 5 horas más, manteniendo el pH en 6-7 por adición de una solución 2N de carbonato sódico según sea necesario.

El colorante se precipita por adición de cloruro só-



dico, se filtra y se seca.

Cuando se aplica a materiales textiles de celulosa, en presencia de un agente aceptor de ácido, proporciona tonalidades azul rojizas brillantes que son sólidas al lavado.

5

En la siguiente Tabla pueden encontrarse otros ejemplos de la invención cuando los colorantes preparados en el ejemplo indicado en la columna II se condensan primeramente con la diamina de la columna III, haciéndose reaccionar entonces con el compuesto de la columna IV y por último con el compuesto de la columna V (cuando se indique). Todos los colorantes proporcionan tonalidades azul rojizas brillantes cuando se aplican a materiales textiles celulósicos en presencia de un agente aceptor de ácido.

10

Ejemplo	II	III Diamina	IV Agente acilante	V
112	29	ácido 1,4-fenilendiamina-2-sulfónico	Cloruro cianúrico	amoníaco (6 moles)
113	29	"	2,4-dicloro-6-metoxi-s-triazina	-
114	29	ácido 1,3-fenilendiamina-4-sulfónico	"	-
115	5	"	"	-
116	5	"	cloruro cianúrico	ácido 2-aminotolueno-4-sulfónico
117	5	ácido 1,4-fenilendiamina-2,5-disulfónico	2,4-dicloro-6-fenoxi-s-triazina	-
118	5	"	cloruro cianúrico	-
119	5	"	"	etanolamina (6 moles)
120	14	ácido 1,4-fenilendiamina-2-sulfónico	"	ácido 1-aminobenceno-4-sulfónico
121	14	ácido 1,3-fenilendiamina-4-sulfónico	"	ácido 1-aminobenceno-3-sulfónico



EJEMPLO 122

Una solución de 11,4 partes del colorante preparado según se describe en el ejemplo 6, se agita en 200 partes de agua a 20°C. Se añade una solución de 1 parte de trimetilamina en 20 partes de agua y la mezcla se agita a 20°C durante 30 minutos. El colorante se precipita por adición de sal, se filtra y se seca. Cuando se aplica a materiales textiles celulósicos, proporciona tonalidades azul rojizas brillantes con buena solidez al lavado y una solidez moderada a la luz.

EJEMPLO 123

En un proceso similar al descrito en el ejemplo 122, se puede emplear una cantidad equivalente del colorante preparado como se describe en el ejemplo 22. El colorante se aísla por adición de sal, se filtra y se seca. Este colorante proporciona tonalidades azul rojizas brillantes cuando se aplica a materiales textiles celulósicos con buena solidez al lavado.

EJEMPLO 124

Una solución de 11,4 partes del colorante preparado como se describe en el ejemplo 6, se agita en 200 partes de agua. Se añade una solución de 5 partes de piperidina en 10 partes de agua y la mezcla se calienta a 80°C durante 1 hora. La mezcla se enfría entonces a 20°C y el colorante se aísla por adición de cloruro sódico. El colorante se filtra y se seca. Cuando se aplica a materiales textiles celulósicos, proporciona brillantes tonalidades azul rojizas con buena solidez al lavado y una solidez moderada a la luz.

EJEMPLO 125

Una solución de 9,5 partes del colorante preparado según el ejemplo 40, se agita en 200 partes de agua a 20°C. Se añade una solución de 3 partes de piridina en 10 partes de



agua, seguido por 3,5 partes de sulfito sódico. La mezcla se agita entonces a 60°C hasta completarse la sulfitación, según se estima por el cloruro sódico liberado. El colorante se aísla por adición de cloruro potásico, se filtra y se seca. Cuando se aplica a materiales textiles celulósicos, proporciona brillantes tonalidades azul rojizas con buena solidez al lavado y una solidez moderada a la luz.

EJEMPLO 126

Una solución de 9,01 partes del colorante obtenido en el ejemplo 29, en 200 partes de agua, se agita a 20°C y pH 7. Se añade una solución de 2 partes de la sal sódica de 2-mercaptobenzotiazol en 100 partes de agua y la solución se agita a 30°C durante 4 horas. El colorante se aísla entonces por adición de cloruro sódico, se filtra y se seca. Cuando se aplica a materiales textiles celulósicos, en presencia de un agente aceptor de ácido, proporciona brillantes tonalidades azul rojizas con buena solidez al lavado y una solidez moderada a la luz.

N O T A

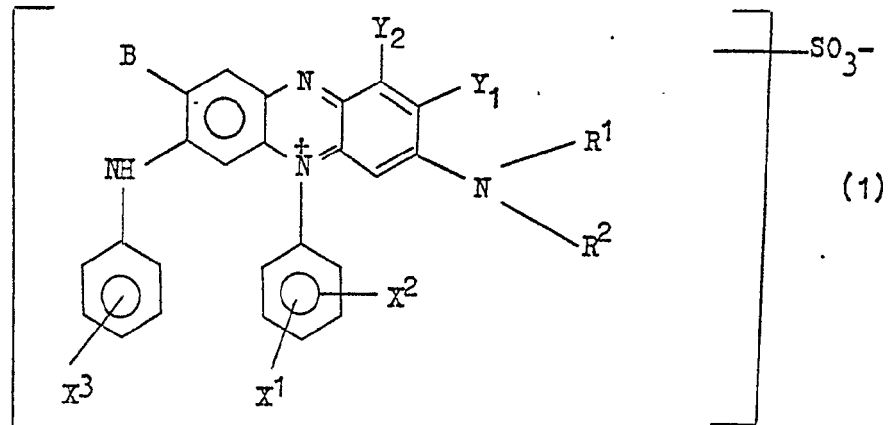
Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a tres solicitudes de patente presentadas en Inglaterra con los nos. y fechas siguientes: 40.522/73 de 28 de agosto de 1.973; 12.294/74 de 20 de marzo de 1.974 y 27.117/74 de 19 de junio de 1.974; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido inven-



to 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:

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

5



10

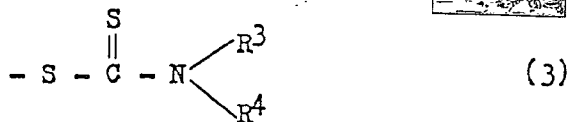
en la que B es H o un grupo alquilo o alcoxi de 1 a 4 átomos de carbono, uno de los radicales Y<sup>1</sup> e Y<sup>2</sup> es H ó SO<sub>3</sub>H y el otro es H o un grupo alquilo o alcoxi de 1 a 4 átomos de carbono, X<sup>2</sup> es H ó SO<sub>3</sub>H y X<sup>1</sup> es un grupo alquilo o alcoxi de 1 a 4 átomos de carbono, Cl ó CO<sub>2</sub>H, X<sup>3</sup> es H, un grupo alquilo de 1 a 4 átomos de carbono o SO<sub>3</sub>H, R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup>, que son iguales o diferentes, representan bencilo, sulfobencilo o alquilo de 1 a 4 átomos de carbono sustituido opcionalmente por OH ó CN, al menos uno de los núcleos bencénicos pendientes contiene un grupo NHQ en donde Q es un núcleo s-triazina que lleva al menos un grupo ácido sulfónico, amonio cuaternario o piridinio, o cualquiera de los grupos representados por las fórmulas (2), (3) ó (4):

15

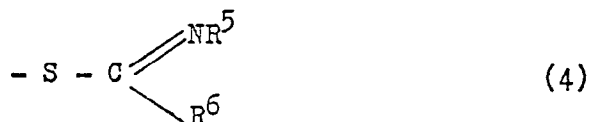
20



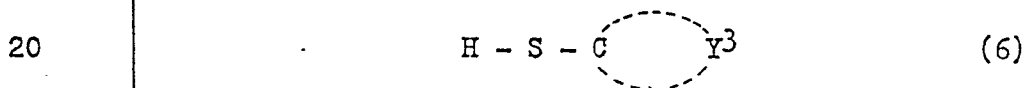
en la que Y<sup>3</sup> es un grupo de átomos necesario para formar un anillo heterocíclico de 5 ó 6 miembros que puede llevar sustituyentes o formar parte de un sistema de anillos fusionados;



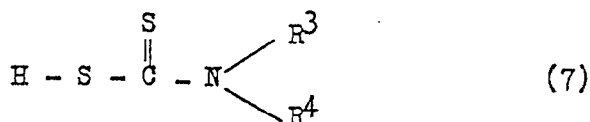
5 en donde R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> representan cada uno el mismo o distinto grupo alquilo, cicloalquilo, arilo o aralquilo o R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> forman, junto con el átomo de nitrógeno, un anillo heterocíclico de 5 ó 6 miembros;



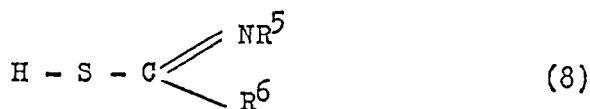
10 en donde R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup>, que pueden ser iguales o distintos, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, arilo o aralquilo y el colorante en conjunto contiene al menos dos grupos ácido sulfónico; caracterizado porque comprende hacer reaccionar un compuesto de fórmula (1) en la que B, Y<sup>1</sup>, Y<sup>2</sup>, X<sup>1</sup>, X<sup>2</sup>, X<sup>3</sup>, R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> se definen como anteriormente y al menos uno de los núcleos bencénicos pendientes contiene un grupo NH<sub>2</sub>, con un compuesto di- ó tri-cloro- ó bromo-s-triazina para producir un colorante reactivo con celulosa de fórmula (1) que tiene un grupo s-triazina sustituido por al menos un átomo de Cl ó Br, y hacer reaccionar este producto con una sal de metal alcalino de ácido sulfuroso, una amina terciaria, un compuesto de fórmula:-



un compuesto de fórmula:



o un compuesto de fórmula:



28 AGO 1974



en donde  $Y^3$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$  y  $R^6$  se definen como anteriormente.

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

5

Esta Memoria consta de 34 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 28 AGO. 1974

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

J. GOMEZ ACEBO Y MOUET  
P. p. El Madrid La Gesta Ferrol