

6 NOV. 1978

ES

NUMERO

464.152

A1



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

FECHA DE PRESENTACION

15.11.77

PATENTE DE INVENCION

<p>30 PRIORIDADES:</p>		
<p>31 NUMERO</p> <p>P 26 52 119.7</p>	<p>32 FECHA</p> <p>16 de noviembre de 1976</p>	<p>33 PAIS</p> <p>República Federal Alemana</p>

<p>47 FECHA DE PUBLICIDAD</p>	<p>61 CLASIFICACION INTERNACIONAL</p> <p>C09B//D06P</p>	<p>62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA</p>
-------------------------------	---	---

54 TITULO DE LA INVENCION

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COLORANTES REACTIVOS ANTRAQUINONICOS.

71 SOLICITANTE (S)

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Leverkusen-Bayerwerk, Republica Federal Alemana.

72 INVENTOR (ES)

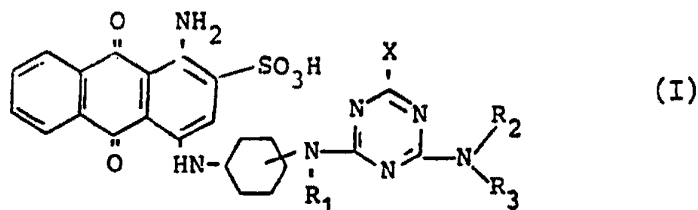
Dr. Wolfgang Harms, Dr. Klaus Wunderlich, Dr. Klaus von Oertzen.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

GOMEZ-ACEBO Y POMBO.

El objeto de la presente invención son colorantes reactivos de fórmula



5 donde X significa F, Cl, Br, R₁ y R₂ significan H, C₁-C₄-alquilo, en caso dado sustituido, R₃ significa fenilo o naftilo, en caso dado sustituido, donde como mínimo uno de los restos R₂ ó R₃ lleva como mínimo un grupo que le hace hidrosoluble.

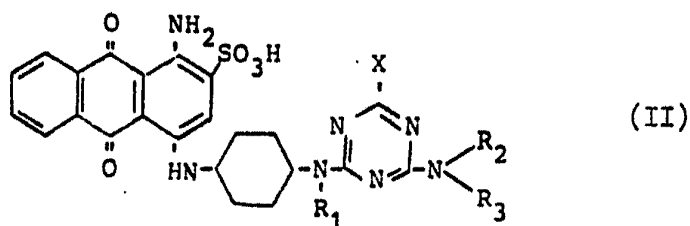
Restos R₁ adecuados son, por ejemplo H, -CH₃, -C₂H₅, -CH₂CH₂OH y -CH₂CH₂OSO₃H.

10 Restos R₂ adecuados son, por ejemplo, H, -CH₃, -C₂H₅, -CH₂SO₃H, -CH₂COOH, -CH₂CH₂SO₃H, -CH₂CH₂-CH₂-COOH, -CH₂CH₂OH, -CH₂CH₂OSO₃H.

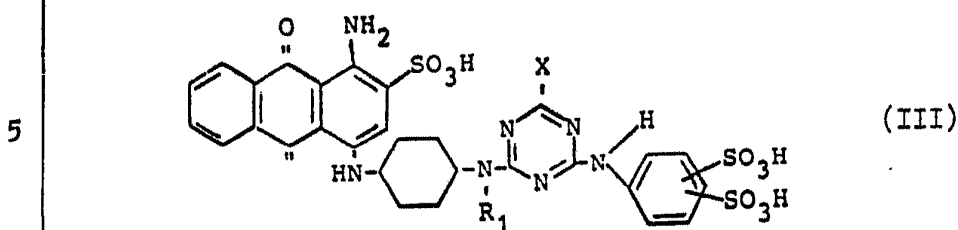
15 Restos R₃ adecuados son, por ejemplo, fenilo, 2-, 3- ó 4-sulfofenilo, 2,4-, 2,5- ó 3,5-disulfofenilo, 2-, 3- ó 4-carboxifenilo, 2-carboxi-4- ó -5-sulfofenilo,, 3-carboxi-5-sulfofenilo, 2-metil-4,5-disulfofenilo, 4-metil-2- ó -3-sulfofenilo, 2-metil-4- ó -5-sulfofenilo, 2,6-dimetil-3- ó -4-sulfofenilo, 2,4-dimetil-6-sulfofenilo, 2-cloro-4-ó -5-sulfofenilo, 3-cloro-2-metil-6-sulfofenilo, 4-metoxi-2- ó -3-sulfofenilo, 2-metoxi-5-sulfofenilo, 2-(β-hidroxietoxi)-5-sulfofenilo, 4-(β-hidroxietoxi)-2-sulfo- ó -3-sulfofenilo, 4-sulfometilfenilo, 1,5-, 2,6-, 4,8-, 5,7- ó 6,8-disulfo-2-naftilo, 2,4-, 3,7-, 3,8- 4,8-, 5,7- ó 6,8-disulfo-1-naftilo, 1,5,7- ó 3,6,8-trisulfo-2-naftilo y 3,5,7- ó 3,6,8-trisulfo-1-naftilo.

20

Colorantes preferentes dentro del margen de los colorantes (I) son aquellos de fórmula

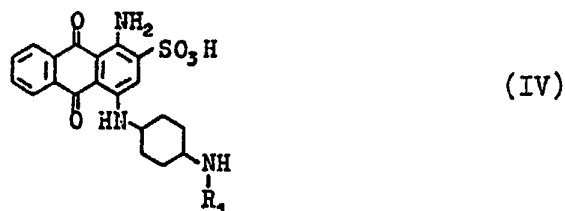


y aquellos de fórmula

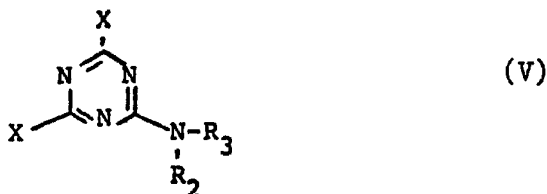


especialmente aquellos de fórmula II - III, donde X significa F.

Los nuevos colorantes se obtienen condensando los compuestos aminociclohexilamino-antraquinónicos de fórmula



10 donde R₁ tiene el significado arriba indicado, con compuestos de dihalógeno-triazinarilamino de fórmula



donde R_2 y R_3 tienen el significado arriba indicado.

Compuestos de fórmula V adecuados para la condensación son, por ejemplo: 2,4-difluor-6-(2'-, 3'- ó 4'-sulfofenilamino)-triazina, 2,4-difluor-6-(2', 4'-, 2', 5'-, 3', 4'- ó 3', 5'-disulfofenilamino)-triazina, 2,4-difluor-6-(1', 5'-, 2', 6'-, 4', 8'-, 5', 7'- ó 6', 8'-disulfo-2'-naftilamino)-triazina, 2,4-difluor-6-(2', 4'-, 3', 7'-, 3', 8'-, 4', 8'-, 5', 7'- ó 6', 8'-disulfo-1'-naftilamino)-triazina, 2,4-difluor-6-(1', 5', 7'- ó 3', 6', 8'-trisulfo-2'-naftilamino)-triazina, 2,4-difluor-6-(3', 5', 7'-trisulfo-1'-naftilamino)-triazina, 2,4-difluor-6-(2'-, 3'- ó 4'-carboxifenilamino)-triazina, 2,4-difluor-6-(2'-carboxi-4'- ó -5'-sulfofenilamino)-triazina, 2,4-difluor-6-(3'-carboxi-5'-sulfofenilamino)-triazina, 2,4-difluor-6-(2'-metil-4'- ó -5'-sulfofenilamino)-triazina, 2,4-difluor-6-(4'-metil-2'- ó -3'-sulfofenilamino)-triazina, 2,4-difluor-6-(2'-metil-4', 5'-disulfofenilamino)-triazina, 2,4-difluor-6-(2', 6'-dimetil-3'-sulfo- ó -2'-4'-dimetil-6'-sulfofenilamino)-triazina, 2,4-difluor-6-(4'-metoxi-2'-sulfo- ó -4'-metoxi-3'-sulfo- ó -2'-metoxi-5'-sulfofenilamino)-triazina, 2,4-difluor-6-(2'- β -hidroxietoxi-5'-sulfo- ó 4'- β -hidroxietoxi-2'-sulfo- ó 4'- β -hidroxietoxi-3'-sulfofenilamino)-triazina, 2,4-difluor-6-(2'-, 3'- ó 4'-sulfofenilmetilamino)-triazina, 2,4-difluor-6-(2'-carboxi-5'-sulfofenilmetilamino)-triazina, 2,4-difluor-6-(3'- ó 4'-sulfometilfenilamino)-triazina, 2,4-difluor-6- \overline{N} -(sulfometil)-fenilamino)-triazina, 2,4-difluor-6- $\overline{3}$ '-sulfo-N-(carboximetil)-fenilamino)-triazina, así como las 2,4-dicloro- ó 2,4-dibromo-6-arylaminotriazinas análogas.

La reacción de los compuestos de aminociclohexilaminoantraquinona (IV) con los compuestos de dihalógenotriazinilarilamino (V) se efectúa en medio acuoso u orgánico-acuoso a

temperaturas desde -10° hasta 80° , preferentemente a $0-50^{\circ}\text{C}$, y con valores pH de 5-10, preferentemente 6,0-9,0, en presencia de agentes de condensación alcalinos, tales como soluciones acuosas de hidróxido alcalino, carbonato alcalino o fosfato alcalino.

La obtención de los compuestos 2,4-dihalógeno-6-amilamino (V) se puede efectuar, por ejemplo, por condensación de 2,4,6-trihalógeno-triazinas con arilaminas de fórmula



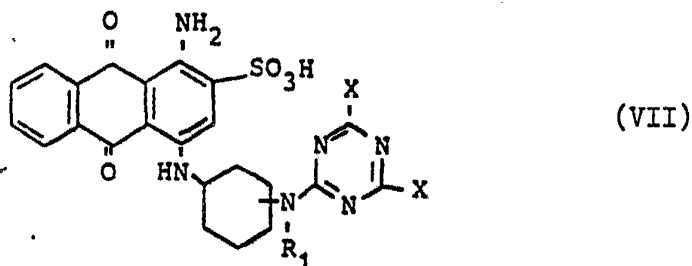
donde R_2 y R_3 tienen los significados arriba indicados, en medio acuoso, acuoso-orgánico u orgánico en presencia de medios de condensación básicos, tales como por ejemplo soluciones acuosas de hidróxido alcalino, carbonato alcalino, hidrógeno carbonato alcalino, fosfato alcalino, ó N,N-dialquilanilinas o trialquilaminas.

Además, los compuestos de difluortriazinilarilamino (V) se pueden obtener según los métodos indicados en la publicación alemana DOS 1.644.616.

Un método especialmente preferente y conveniente consiste en hacer reaccionar las soluciones de los componentes reactivos (V) obtenidos por condensación de 2,4,6-trihalógeno-triazinas con arilaminas sin aislamiento intermedio directamente con los compuestos de aminociclohexilaminoantraquinona (IV).

Según otra forma se obtienen los nuevos colorantes reactivos (I) también haciendo reaccionar los compuestos de aminociclohexilaminoantraquinona (IV) en medio acuoso o bien

acuoso-orgánico u orgánico con 2,4,6-trihalógenotriazinas a productos intermedios de fórmula



5 donde R₁ tiene el significado arriba indicado, y estos productos intermedios de colorante reactivos se condensan en una segunda etapa de reacción con los compuestos de arilamino (VI).

10 Los nuevos colorantes son productos extraordinariamente valiosos que son adecuados para los más distintos fines de aplicación. Como compuestos hidrosolubles encuentran un interés preferente para el teñido de materiales textiles que contengan grupos hidroxilo y nitrógeno, especialmente materiales textiles de celulosa nativa y regenerada, además de algodón, seda, fibras sintéticas de poliamida y poliuretano.

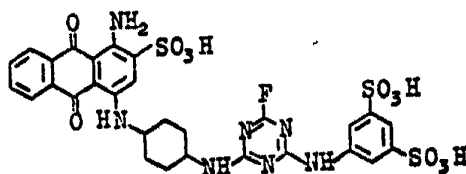
15 Los materiales mencionados se tiñen o estampan según los procedimientos usuales para colorantes reactivos. Se obtienen teñidos y estampaciones azul brillantes sólidas a la luz y al mojado.

20 En las indicaciones de temperatura en los ejemplos se trata de grados centígrados. Las fórmulas de los colorantes en la descripción y en los ejemplos son las de los ácidos libres. Los colorantes se aíslan y emplean por lo general en forma de sus sales alcalinas, especialmente de las sales del sodio o del potasio.

EJEMPLO 1.-

- 5 A. 11,4 g de ácido 5-aminobenceno-1,3-disulfónico se disuelven en 150 cc de agua mediante adición de solución de sosa 2-n hasta un pH de 4. A 0-5° se gotean en el transcurso de 5 minutos 7,0 g de 2,4,6-trifluortriazina y mediante ulterior adición de solución de sosa se mantiene el pH en 3,5-4,0. 10 minutos después de gotear el fluoruro cianúrico ha terminado la condensación, lo que se aprecia por la parada en el consumo de sosa.
- 10 B. 13,4 g de ácido 1-amino-4-(4'-aminociclohexilamino)-antraquinon-2-sulfónico se disuelven, bajo adición de 44 cc de lejía sódica 2-n en 300 cc de agua mediante calentamiento a 65°-70°. La solución se enfria a 0-5° y el colorante se precipita por reducción del pH a 8,5 con 6,5 cc de ácido clorhídrico concentrado como suspensión finamente particulada.
- 15 Se vierte ahora la solución del producto de condensación A en el transcurso de unos 15 minutos manteniéndose a 0-5° el valor pH de la mezcla de reacción en 8,2-8,5 mediante adición de lejía sódica 2-n. Después de 2 horas ha terminado esta
- 20 segunda etapa de condensación y se ha formado una solución clara.

El colorante obtenido de fórmula



se aala a 20 ° con 200 g de cloruro potásico, se separa por

succión y se lava con solución a 20% de cloruro potásico. Después de secar a 50° en vacío se obtienen 31 g de colorante.

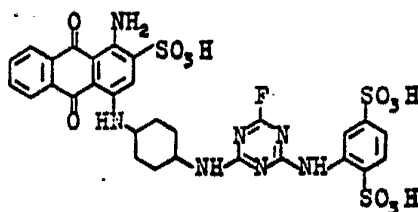
- 5 C. 50 g de madeja de algodón se tiñen en un litro de flota de tejido que contiene 1,5 g del colorante de arriba calentando en el transcurso de 30 minutos a 40°, agregando 50 g de sal común en varias porciones, agregando a continuación 20 g de sosa y tratando durante 60 minutos a esta temperatura. Después de enjuagar, saponificar hirviendo y secar se obtiene un tejido azul muy brillante de excelentes so-
- 10 lidez a la luz y al mojado.

EJEMPLO 2.-

- 15 A. 24,0 g de ácido 2-aminobenceno-1,4-disulfónico se disuelven en 200 cc de agua a 0-5° mediante adición de unos 65 cc de sosa 2-n hasta un pH de 4,5. La solución se mezcla en el transcurso de 10 minutos, gota a gota, con 14,5 g de 2,4,6-
- 20 trifluortriazina y el pH se mantiene en 4,2-4,5 mediante adición de solución de sosa 2-n. 10 minutos después del goteo ha terminado la condensación, se han consumido aproximadamente 76 cc de solución de sosa 2-n.

- 25 B. 28,3 g de ácido 1-amino-4-(4'-aminociclohexilamino)-antraquinon-2-sulfónico se disuelven con 45 cc de lejía sódica 4-n en 600 cc de agua mediante calentamiento a 65°. Después de enfriar la solución a 0-5° se precipita el colorante reduciendo el pH a 8,5-9,0 mediante 13 cc de ácido clorhídrico concentrado, en forma finamente particulada, y se vierte entonces inmediatamente la solución preparada bajo
- 30 A del sodio ácido 2-(2', 4'-difluor-triazinilamino)-benceno-1,4-disulfónico en el transcurso de unos 20 minutos a 0-5°. El pH se sigue manteniendo entre 8,2-8,5 mediante goteado

de lejía sódica 2-n. La condensación se termina continuando la agitación durante 2 horas a 0-5° y la solución de colorante formada se vierte entonces en una mezcla calentada a 40° de 300 cc de solución saturada de cloruro potásico y 300 g de cloruro potásico. El colorante precipitado, que corresponde a la fórmula



se separa por succión y se lava con solución a 20% de cloruro potásico. Después de secar en vacío a 50° se obtienen 72,5 g de un colorante que tiñe el algodón, según el procedimiento descrito en el ejemplo 1C en una tonalidad azul muy brillante de alta solidez a la luz y excelentes solidez al mojado.

C. El teñido de materiales de celulosa se puede realizar también de la manera siguiente:

100 g de tejido de algodón se fulardan a temperatura ambiente con una solución acuosa que contiene un 3% del colorante, 15 g/litro de hidrógenocarbonato sódico y 150 g/litro de urea, se seca intermediariamente, se calienta durante 2 minutos a 140°, después se enjuaga y se saponifica hirviendo. El tejido se tiñe en tonalidades azules extraordinariamente brillantes, muy sólidas a la luz y al mojado.

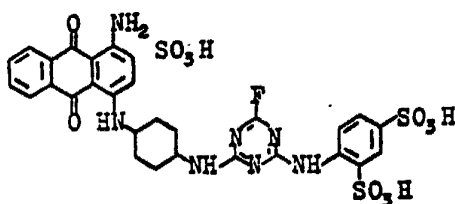
En lugar de calentar el tejido secado intermediariamente a 140° se puede vaporizar también a 105° durante 2 minutos para obtener teñidos similares.

D. Otra variante para teñir materiales de celulosa consiste en el siguiente procedimiento:

5 100 g de tejido de algodón se impregna en un Foulard a temperatura ambiente con una solución acuosa que contiene 30g/litro de colorante y 20 g/litro de sosa de manera que la recepción de flota por el tejido ascienda a un 80% de su peso en seco. El tejido se enrolla y se mantiene durante 24 horas a 25°C de manera que no se pueda salir la humedad. A continuación se enjuaga el tejido, se saponifica hirviendo y se seca. Se obtiene asimismo un teñido azul muy brillante, sólido a la luz y al mojado.

EJEMPLO 3.-

- 15 A. 11,4 g de ácido 4-aminobenceno-1,3-disulfónico se disuelven en 300 cc de agua a un pH de 3,5. Después de enfriar a 0-5° se gotean en el transcurso de 5 minutos 7,0 g de 2,4,6-tri-
fluortriazina y el pH se mantiene en 3,5-4,0 mediante adición de solución 1-n de hidrogenofosfatodisódico. Algunos minutos después de reunir los componentes ha terminado la condensación.
- 20 B. 13,4 g de ácido 1-amino-4-(4'-aminociclohexilamino)-antraquinon-2-sulfónico se disuelven en 300 cc de agua en la forma descrita en el ejemplo 1A y se precipita a 0-5°. Se vierte entonces en el transcurso de 15 minutos la solución de arriba de ácido 4-(2',4'-difluortriazinilamino)-benceno-1,3-disulfónico, o bien su sal sódica, manteniéndose durante esto la temperatura entre 0 y 5° y el pH en 7,7-8,2 mediante lejía sódica 2-n. Terminada la reacción (control por cromatografía de capa delgada) se calienta a 20° la solución del colorante y el colorante de fórmula
- 25



se precipita como sal mediante adición de 230 g de cloruro potásico. Se separa por succión, se lava con solución al 15% de cloruro potásico y después de secar a 50° en vacío se obtienen 33 g de un polvo azul.

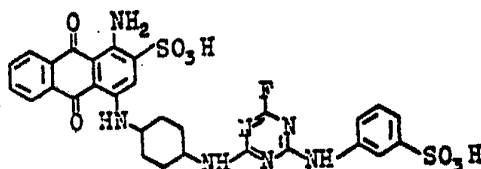
C. Tejido de celulosa se estampa con una pasta de estampación que por kilogramo contiene 40 g del colorante de arriba, 10 g de úrea, 300 cc de agua, 500 g de espesamiento de alginato así como 20 g de sosa y que se completó con agua a un kilogramo, se seca, se evapora durante un minuto a 105°, se enjuaga con agua caliente y a continuación se saponifica hirviendo, se enjuaga y se seca. De esta manera se obtiene una estampación azul brillante de muy buena solidez al mojado y a la luz.

EJEMPLO 4.-

A. 7,9 g de ácido 3-aminobencenosulfónico se disuelven a un pH de 4,0 en 300 partes de agua. A 0-5° se gotean 6,8 g de 2,4,6-trifluortriazina en el transcurso de 5 minutos y con solución de sosa 2-n se mantiene un pH de 3,5. Después de seguir agitando durante 5-10 minutos ha terminado la condensación.

B. 13,4 g de ácido 1-amino-4-(4'-aminociclohexilamino)-antraquinon-2-sulfónico se disuelven en 600 cc de agua y 44 cc de

5 lejía sódica 2-n a 65°, la solución se enfria a 20° y con ácido clorhídrico se ajusta a un pH de 8,5. A la suspensión formada se le vierte a 20°C la solución del producto de condensación A de arriba y con lejía sódica 2-n se mantiene el pH en 8,0-8,5. Se agita bajo mantenimiento del pH durante otras dos horas y el colorante de fórmula



10 obtenido se precipita como sal mediante adición de 140 g de cloruro potásico. Después de separar por succión, lavar con solución al 10% de cloruro potásico y secar a 50° en vacío se obtienen 31 g de colorante que tiñe el algodón según el procedimiento descrito en el ejemplo 1 C en tonalidades azules muy brillantes de excelente solidez a la luz y al mojado.

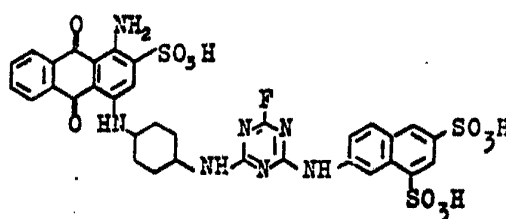
15 EJEMPLO 5.-

A. 6,9 g de ácido 7-aminonaftalin-1,3-disulfónico se disuelven en 150 cc de agua ajustandose con sosa a un pH de 3,5 y después de enfriar la solución a 0-5° se mezcla en el transcurso de 5 minutos, gota a gota, con 3,5 g de 2,4,6-trifluorotriazina. Simultáneamente se mantiene el pH en 3,2-3,5 con solución de sosa 1-n. 5 minutos después de gotear el fluoruro cianurico ha terminado la reacción.

20 B. 6,7 g de ácido 1-amino-4-(4'-aminociclohexilamino)-antraquinon-2-sulfónico se disuelven en 180 cc de agua y 44 cc de

lejía sódica 1-n a 65°. La solución se enfría a 20° y con ácido clorhídrico se ajusta a un pH de 8,5.

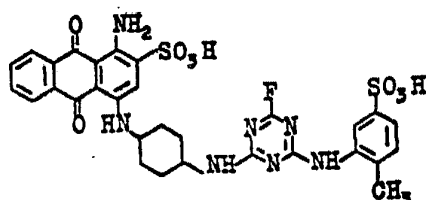
A la suspensión de compuesto antraquinónico se vierte la solución del producto de condensación obtenido bajo A en el transcurso de 10 minutos y la mezcla de reacción se mantiene con lejía sódica 1-n en un pH de 8,0-8,5. Después de seguir agitando durante dos horas ha terminado la condensación al colorante reactivo. De la solución formada se precipita el colorante de fórmula



con 80 g de cloruro sódico, después de separar por succión se lava con solución al 15% de cloruro sódico y después de secar a 50° en vacío se obtienen 18 g de un colorante que tiñe el algodón según el procedimiento de teñido descrito en el ejemplo 2 C en tonalidades azules muy brillantes sólidas al mojado.

EJEMPLO 6.-

Empleando, en lugar de los 7,9 g de ácido 3-amino-bencenosulfónico del ejemplo 4, aquí 8,7 g de ácido 2-amino-tolueno-4-sulfónico y por lo demás se procede como allí descrito se obtienen 30,6 g de un colorante salino de fórmula



que en sus propiedades colorísticas es muy similar al colorante del ejemplo 4.

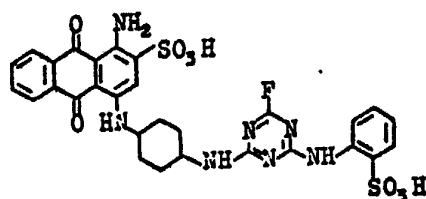
EJEMPLO 7.-

5 A. 7,9 g de ácido 2-aminobencenosulfónico se condensan en 200 cc de agua a 0-5° y un pH de 3,5-4,0 con 6,8 g de 2,4,6-trifluortriazina.

10 B. 13,4 g de ácido hidroparabromico se disuelven en 300 cc de agua con 44 cc de lejía sódica 2-n a 65° y después de enfriar a 20° se precipitan en forma finamente particulada reduciendo el pH a 8,5. A la suspensión se le agregala solución de ácido difluortriazinilaminobencenosulfónico A y con lejía sódica 2-n se mantiene el pH en 8,0-8,5.

15 Después de unas dos horas ha terminado la reacción del producto antraquinónico con el componente reactivo. La solución de colorante obtenida se vierte a 40° en una mezcla de 200 cc de solución saturada de cloruro potásico y 200 g de cloruro potásico. El colorante precipitado se separa por succión, se lava con solución al 15% de cloruro potásico y se seca en vacío a 50°. Se obtienen unos 36 g del colorante salino que corresponde a la fórmula

20



y tiñe el algodón según el procedimiento de teñido descrito en el ejemplo 1C en tonalidades azules brillantes sólidas a la luz.

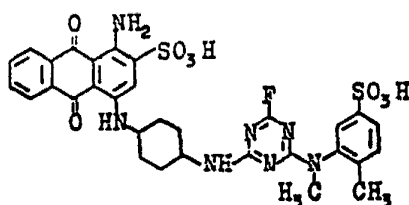
5 EJEMPLO 8.-

A. 9,2 g de ácido 2-metilaminotolueno-4-sulfónico se disuelven en 150 cc de agua a un pH de 3,5. A la solución se gotean a 0-5° 6,8 g de 2,4,6-trifluortriazina en el transcurso de 5 minutos manteniéndose el pH en 3,5 con solución 1-n de hidrogenofosfato disódico. 10 minutos más tarde ha terminado la condensación.

10
15
20
B. 13,4 g de ácido 1-amino-4-(4'-aminociclohexilamino)-antraquinon-2-sulfónico se disuelven en 300 cc de agua en la forma descrita en el ejemplo 7 y se precipita de nuevo a 0-5° en forma finamente particulada. A continuación se vierte la solución del componente reactivo obtenido según A en el transcurso de 5 minutos y en la mezcla de reacción se mantiene el pH en 8,0-8,3 con lejía sódica 1-n. Cuando el consumo de lejía sódica prácticamente haya parado (control de desarrollo de la reacción por cromatografía de capa delgada) se vierte la solución del colorante obtenida a 20° a una mezcla de 200 cc de solución saturada de cloruro potásico y 200 g de cloruro potásico y la suspensión del colorante se sigue agitando durante dos horas. Después de separar por

succión y lavar la torta de filtrado con solución al 15% de cloruro potásico así como secar el producto a 40° en vacío se obtienen unos 29 g de colorante salino que corresponde a la fórmula

5



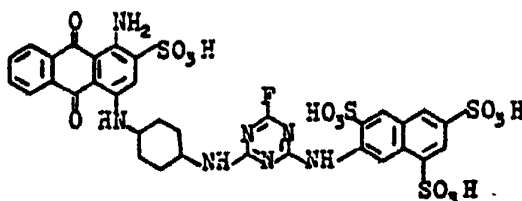
y tiñe el algodón según las técnicas de teñido arriba descritas en tonalidades azules muy brillantes, sólidas a la luz.

EJEMPLO 9.-

- 10 A. 8,7 g de ácido 7-aminonaftalin-1,3,6-trisulfónico se disuelven en 150 cc de agua con sosa a un pH de 4,0. Se enfria a 0-5° y en el transcurso de 5 minutos se gotean 3,3 g de 2,4,6-trifluortriazina. El pH se mantiene en 4,0-4,5 mediante adición simultánea de solución de sosa 1-n y la reacción
- 15 se termina en pocos minutos mediante breve agitación ulterior.
- 20 B. 6,7 g de ácido 1-amino-4-(4'-aminociclohexilamino)-antraquinon-2-sulfónica se disuelven con 44 cc de lejía sódica 1-n en 200 cc de agua a 65°. Se enfria a 0-5° y el compuesto antraquinónico se precipita en forma finamente repartida ajustando a un pH de 8,5. A continuación se gotea la solución del ácido difluortriazinilaminonaftalintrisulfónico en 5-10 minutos a la suspensión del colorante y el pH se mantiene en

8,2-8,5 con lejía sódica 1-n. La temperatura se deja subir en el transcurso de dos horas a 20° con lo que termina la condensación.

El pH se ajusta con ácido clorhídrico a 7,5. La solución obtenida, del colorante de fórmula



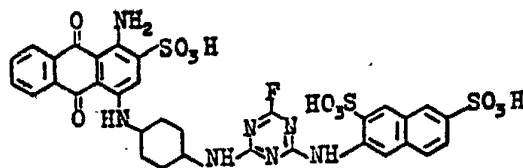
se gotea en 20 cc de solución saturada de cloruro potásico. Simultáneamente con el goteado se agregan 175 g de cloruro potásico a la suspensión de colorante que se obtiene. El colorante precipitado se separa por succión, se lava con solución al 20% de cloruro potásico y se seca a 50°C en vacío. Se obtienen unos 16 g de un colorante salino que sobre algodón, por el procedimiento de estampación del ejemplo 3 C da estampaciones brillantes sólidas al mojado.

EJEMPLO 10.-

A. 6,8 g de ácido 3-aminonaftalín-2,7-disulfónico se disuelven a un pH de 4,5 en 150 cc de agua y la solución se enfría a 0-5°. A esta temperatura se gotean en el transcurso de 5 minutos 3,4 g de 2,4,6-trifluorotriazina y el pH se mantiene en 4,0-4,3 con solución 1-n de sosa. 10 minutos después del goteado ha terminado la reacción, lo que se aprecia por una parada en el consumo de sosa.

B. 6,7 g de ácido 1-amino-4-(4'-aminociclohexilamino)-antraqui-

non-2-sulfónico se disuelven en 200 cc de agua y 22 cc de lejía sódica 2-n a 65°. Se enfria a 20°, a la solución se le agregan 70 cc de acetona y con ácido clorhídrico se ajusta a un pH de 9,5. La solución del componente reactivo A de arriba se gotea a la solución del compuesto antraquinónico en el transcurso de 5 minutos manteniéndose en la mezcla de reacción con lejía sódica 1-n un pH de 8,0-8,5. Después de aproximadamente una hora ha terminado la reacción. Después de gotear 300 cc de solución saturada de cloruro potásico se separa por succión el colorante obtenido de fórmula



y se lava con 300 cc de solución al 10% de cloruro potásico. Después de secar en vacío a 50° se obtienen unos 14,8 g de colorante salino, que tiñe el algodón según los procedimientos de teñido conocidos en tonalidades azul brillantes sólidas al mojado y a la luz.

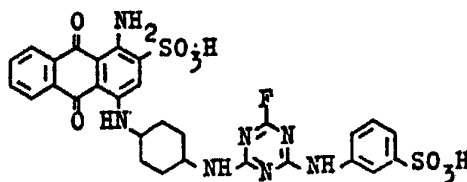
EJEMPLO 11.-

A. 7,1 g de ácido 1-amino-4-(4'-aminociclohexilamino)-antraquinon-2-sulfónico se disuelven en 120 cc de agua y 10 cc de lejía sódica 4-n a 70°. La solución se enfria, a 20° se agregan 120 cc de acetona y se ajusta a una temperatura de 0-5° y con 7,5 cc de ácido clorhídrico concentrado a un pH de 7,5.

En el transcurso de 5 minutos se le gotean a la

solución del componente antraquinónico 3,5 g de 2,4,6-trifluortriazina y el pH de la solución se mantiene en 6,5-7,0 con NaOH 1-n. 10 minutos después del goteado ha terminado la condensación.

- 5 B. A la solución del producto intermedio se vierte entonces una solución neutralizada de 3,7 g de ácido 3-amino-bencenosulfónico y el pH se sigue manteniendo en 6,5-7,0. Se deja subir la temperatura en el transcurso de dos horas a 20° y a continuación se calienta, manteniendo el pH arriba
- 10 señalado, aún durante 4 horas a 40°. La solución de colorante se mezcla entonces con 350 cc de solución saturada de cloruro potásico, el colorante precipitado se separa por succión y se lava con solución al 15% de cloruro potásico. Después de secar a 40° en vacío se obtiene un produc-
- 15 to que contiene el colorante de fórmula



y tiñe las fibras de celulosa según los procedimientos de teñido arriba descritos en tonalidades azules brillantes.

- 20 C. Un colorante similar se obtiene sí, en lugar del compuesto 4'-amino mencionado bajo A se utilizan 13,4 g de ácido 1-amino-4-(2'-amino-ciclohexilamino)-antraquinon-2-sulfónico.

EJEMPLO 12.-

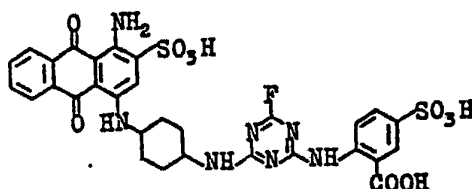
- A. 9,6 g de ácido 2-amino-5-sulfobenzóico se disuelven en 200 cc de agua a un pH de 5. Goteando 6,8 g de fluoruro cianúrico a

0-5° y manteniendo el pH de 4,4-4,6 con solución de sosa 2-n se realiza una condensación al ácido difluortriazinilamino sulfobenzóico ulteriormente reaccionable.

5 B. 13,4 g de ácido 1-amino-4-(4'-aminociclohexilamino)-antraquinon-2-sulfónico se disuelven en 300 cc de agua y 44 cc de lejía sódica 2-n a 65° y se vuelve a precipitar finamente particulado por enfriamiento a 0-5° y ajuste del pH a 8,5. Se gotea en el transcurso de 10 minutos a 0-5° la solución del componente reactivo preparado bajo A y el pH se mantiene con lejía sódica 2-n en 8,2-8,5. Después de seguir agitando durante unas dos horas manteniendo el pH de arriba ha terminado la reacción. Ajustando a continuación el pH a 6,0, precipitando como sal con 200 g de cloruro potásico, separación por succión y secado en vacío se obtiene un colorante que corresponde a la fórmula

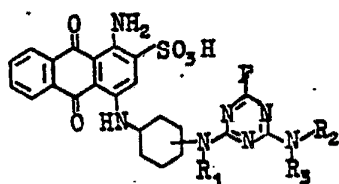
10

15



y tñe el algodón según los procedimientos de teñido arriba mencionados en tonalidades azul muy brillantes.

20 En forma muy análoga se obtiene ulteriores colorantes reactivos azul brillantes de fórmula



donde R_1 significa H ó alquilo inferior, R_2 significa H ó alquilo inferior, en caso dado sustituido, R_3 significa un resto aromático con grupo que en caso dado le haga hidrosoluble, si los compuestos amino aromáticos hidrosolubles mencionados en la columna izquierda de la tabla I a continuación R_2-NH-R_3 se condensan con 2,4,6-trifluortriazina y los productos intermedios reactivos formados se hacen reaccionar con los componentes de aminociclohexilaminoantraquinona que figuran en la columna derecha de la tabla I.

TABLA I

Ejemplo	R_2-NH-R_3	Componente antraquinónico
13	Acido 4-amino-benceno-1,2-disulfónico	Acido 1-amino-4-(4'-aminociclohexilamino)-antraquinon-2-sulfónico
14	Acido 4-amino-5-metilbenceno-1,2-disulfónico	"
15	Acido 4-amino-5-metilbenceno-1,3-disulfónico	"
16	Acido 2-amino-3,5-dimetilbencenosulfónico	"
17	Acido 3-amino-2,4-dimetilbencenosulfónico	"
18	Acido 3-amino-4-clorobencenosulfónico	"
19	Acido 2-amino-4-cloro-3-metilbenceno-sulfónico	"
20	Acido 4-amino-3-clorobencenosulfónico	"
21	Acido 2-amino-5-metilbencenosulfónico	"
22	Acido 4-amino-3-metilbencenosulfónico	"

TABLA I (Continuación)

Ejemplo	R_2-NH-R_3	Componente antraquinónico	
23	Acido 3-etilamino-4-metilbencenosulfónico	Acido 1-amino-4-(4'-aminociclohexilamino)-antraquinon-2-sulfónico	
5	24	Acido 5-amino-2-metoxibencenosulfónico	"
	25	Acido 2-amino-5-metoxibencenosulfónico	"
10	26	Acido 3-amino-4-metoxibencenosulfónico	"
	27	Acido 3-amino-4-(β -hidroxietoxi)-bencenosulfónico	"
	28	Acido 5-amino-2-(β -hidroxietoxi)-bencenosulfónico	"
15	29	Acido 5-aminonaftalin-1,3-disulfónico	"
	30	Acido 8-aminonaftalin-1,3-disulfónico	"
20	31	Acido 6-aminonaftalin-1,3-disulfónico	"
	32	Acido 3-aminonaftalin-1,5-disulfónico	"
	33	Acido 2-aminonaftalin-1,5-disulfónico	"
25	34	Acido 4-aminonaftalin-1,5-disulfónico	"
	35	Acido 8-aminonaftalin-1,6-disulfónico	"
30	36	Acido 4-aminonaftalin-2,6-disulfónico	"

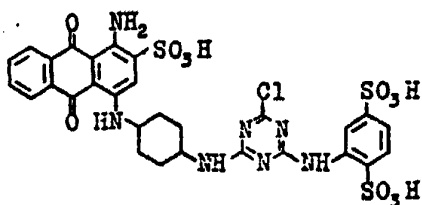
Ejemplo	R ₂ -NH-R ₃	Componente antraquinónico	
5	37	Acido 1-aminonaftalin-3,6-disulfónico	Acido 1-amino-4-(4'-aminociclohexilamino)-antraquinon-2-sulfónico
	38	Acido 4-aminonaftalin-1,3-disulfónico	"
	39	Acido 6-aminonaftalin-1,3,5-trisulfónico	"
10	40	Acido 5-aminonaftalin-1,3,7-trisulfónico	"
	41	Acido 2-aminobenzóico	"
15	42	Acido 3-amino-5-sulfobenzóico	"
	43	Acido 2-amino-4-sulfobenzóico	"
	44	Acido 2-metilaminobenzóico	"
20	45	Acido 3-aminofenilmetansulfónico	"
	46	Acido N-fenilaminometansulfónico	"
	47	Acido 4-aminofenilmetansulfónico	"
25	48	Acido 2-metilamino-4-sulfobenzóico	"
30	49	Acido 5-aminobenceno-1,3-disulfónico	Acido 1-amino-4-(3'-aminociclohexilamino)-antraquinon-2-sulfónico
	50	Acido 2-aminobenceno-1,4-disulfónico	"

TABLA I (Continuación)

Ejemplo	R ₂ -NH-R ₃	Componente antraquinónico	
51	Acido 5-aminobenceno-1,3-disulfónico	Acido 1-amino-4-[4'-(β-hidroxi-etilamino)-ciclohexilamino]-antraquinon-2-sulfónico	
5	52	Acido 2-aminobenceno-sulfónico	"
	53	Acido 2-aminobenceno-sulfónico	"
10	54	Acido 3-aminobenceno-sulfónico	Acido 1-amino-4-[4'-(β-hidrogenosulfatoetilamino)-ciclohexilamino]-antraquinon-2-sulfónico
	55	Acido 4-aminobenceno-sulfónico	"
	56	Acido 2-aminobenceno-sulfónico	"
15	57	Acido 4-aminobenceno-1,3-disulfónico	Acido 1-amino-4-(3'-aminociclohexilamino)-antraquinon-2-sulfónico
	58	Acido 3-metilaminobencenosulfónico	"
20	59	Acido 4-metilaminobencenosulfónico	"
	60	Acido 3-aminobenceno-sulfónico	Acido 1-amino-4-[4'-β-hidroxi-γ-sulfopropilamino)-ciclohexilamino]-antraquinon-2-sulfónico
25	61	Acido 2-aminobenceno-sulfónico	"
	62	Acido 2-aminobenceno-1,4-disulfónico	"
30	63	Acido 2-metilaminotolueno-4-sulfónico	"

EJEMPLO 64.-

- 5 A. 5,3 g de ácido 2,4,6-triclorotriazina se disuelven en 50 cc de acetona y se precipitan con suspensión mediante introducción de 50 g de hielo. Se gotea una solución neutralizada
- 10 B. 9,4 g de ácido 1-amino-4-(4'-aminociclohexilamino)-antraquinon-2-sulfónico se disuelven en 270 cc de agua y 13,3 cc de lejía sódica 4-n a 65°. La solución se enfría a 20° y el colorante se precipita en forma finamente particulada bajando el pH a 8,5. La solución del sodio ácido 2-(2',4'-diclorotriazinilamino)-benceno-1,4-disulfónico obtenida bajo
- 15 A se gotea en el transcurso de 10 minutos a la suspensión y el pH se mantiene en 8,5-8,8 con lejía sódica 1-n. Después de agregar el componente reactivo se eleva la temperatura a 35° y la condensación se termina al pH de arriba. La solución de colorante formada se vierte en una mezcla de 200 cc de solución saturada de cloruro potásico y 110 g de cloruro potásico a 40-45°, se sigue agitando durante algún tiempo, el colorante precipitado se separa por succión, se lava con solución al 20% de cloruro potásico y se seca a 50° en vacío. Se obtienen unos 25g de un colorante salino de fórmula
- 20



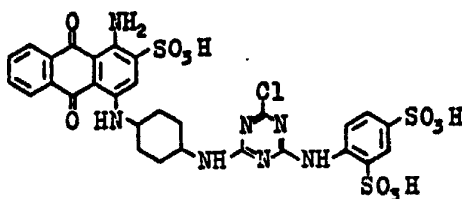
que sobre algodón según el procedimiento indicado en el ejemplo 3 C da estampaciones azules, brillantes, muy sólidas a la luz, con excelentes solidez al mojado.

Un colorante similar se obtiene si en lugar de 5,3 g de cloruro cianúrico se condensan 9,1 g de 2,4,6-tribromotriazina con ácido 2-aminobenceno-1,4-disulfónico y el componente reactivo obtenido se hace reaccionar con ácido 1-amino-4-(4'-aminociclohexilamino)-antraquinon-2-sulfónico.

EJEMPLO 65.-

A. 8,3 g de 2,4,6-triclorotriazina se disuelven en 85 cc de acetona y se precipita como suspensión introduciendo 85 g de hielo. Se vierte una solución de 11,4 g de ácido 4-aminobenceno-1,3-disulfónico en forma de la sal sódica en 160 cc de agua a 0-5° y el pH se mantiene en 4,5-5,5 con solución de sosa 2-n. Después de unas tres horas ha terminado la condensación, el consumo de sosa ha parado después de la recepción de aproximadamente 30 cc de solución de sosa 2-n.

B. 15,0 g de ácido 1-amino-4-(4'-aminociclohexilamino)-antraquinon-2-sulfónico se disuelven en 200 cc de agua y 13,3 cc de lejía sódica 4-n a 65°. Se enfría entonces a 35°, se agregan 150 cc de acetona a la solución y el pH se ajusta con ácido clorhídrico a 9,0. A la solución se le agrega ahora la solución de sal sódica del ácido 4-(2',4'-dicloro-triazinilamino)-benceno-1,3-disulfónico obtenida bajo A y el pH se mantiene en 8,0-8,5 con lejía sódica 2-n. La condensación se termina agitando durante 3 horas a 35°. La solución se concentra en vacío a 35-40° y finalmente a 12 torr a 350 cc. De la solución se precipita el colorante de fórmula



5 a 35° con 100 g de cloruro potásico como sal, se separa por succión y se lava con solución al 20% de cloruro potásico. Se obtienen unos 31 g de colorante que tiñe el algodón según los procedimientos de impregnación, vaporización o estampación y termofijación descritos en el ejemplo 2 C en tonalidades azules claras, muy sólidas a la luz y al mojado.

10 En forma análoga a los ejemplos 64 y 65 se obtienen ulteriores colorantes reactivos que tiñen en tonalidades azules brillantes si 2,4,6-triclorotriazina se condensan con las aminas aromáticas hidrosolubles R_2-NH-R_3 que figuran en la columna izquierda de la tabla II y los componentes reactivos de diclorotriazinilamino formados se hacen reaccionar con los componentes de aminociclohexilamino que figuran en la

15 columna derecha de la tabla II.

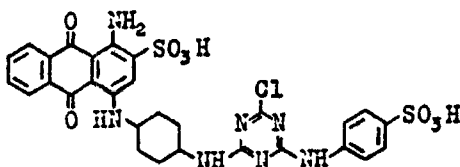
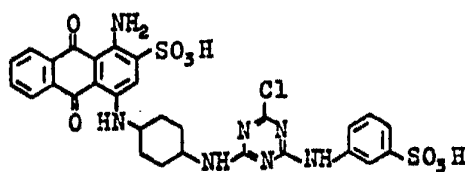
TABLA II

Ejemplo	R ₂ -NH-R ₃	Componente antraquinónico	
5	66	Acido 4-amino-5-metilbenceno-1,2-disulfónico	Acido 1-amino-4-(4'-aminociclohexilamino)-antraquinon-2-sulfónico
	67	Acido 5-aminobenceno-1,3-disulfónico	"
	68	Acido 4-aminobenceno-1,2-disulfónico	"
	69	Acido 2-amino-5-sulfobenzóico	"
10	70	Acido 7-aminonaftalin-1,3-disulfónico	"
	71	Acido 2-metilaminotolueno-4-sulfónico	"
	72	Acido 2-aminobenceno-sulfónico	"
15	73	Acido 2-amino-5-metoxibencenosulfónico	"
	74	Acido N-fenikaminometansulfónico	"
	75	Acido 2-aminobenceno-1,4-disulfónico	Acido 1-amino-4-(3'-aminociclohexilamino)-antraquinon-2-sulfónico
20	76	Acido 2-aminobenceno-sulfónico	Acido 1-amino-4-(4'-(β-hidroxi-γ-sulfopropilamino)-ciclohexilamino)-antraquinon-2-sulfónico
	77	Acido 2-aminobenzóico	"
	78	Acido 4-amino-benceno-1,3-disulfónico	"
	79	Acido 3-aminonaftalin-2,7-disulfónico	"
25	80	Acido 6-aminotolueno-3-sulfónico	"
	81	Acido 4-aminofenilmetansulfónico	"

EJEMPLO 82.-

- 5 A. 8,3 g de 2,4,6-triclorotriazina se disuelven en 85 cc de acetona e introduciendo 85 g de hielo se precipita como suspensión. Se gotea una solución neutralizada de 3,9 g de ácido 3-aminobencenosulfónico y 3,9 g de ácido 4-aminobencenosulfónico en 150 cc de agua a la suspensión de cloruro cianúrico a 0-5° y el pH se mantiene en 4,5-5,0 con solución de sosa 2-n hasta que el cloruro cianúrico haya reaccionado.
- 10 B. 15,0 g de ácido 1-amino-4-(4'-aminociclohexilamino)-antraquinon-2-sulfónico se disuelven en 200 cc de agua y 13,3 cc de lejía sódica 4-n a 65°. Se enfría a 35°, se le agregan 150 cc de acetona a la solución y el pH se ajusta a 9,0 con ácido clorhídrico. La solución del producto de condensación obtenido bajo A se gotea ahora a la solución del componente
- 15 antraquinónico y el pH se mantiene en 8,0-8,5 con lejía sódica 1-n. Se agita hasta terminar la condensación a 35-40° aún durante 3 horas y la solución de colorante obtenido se vierte en un volúmen igual de solución saturada de cloruro potásico.

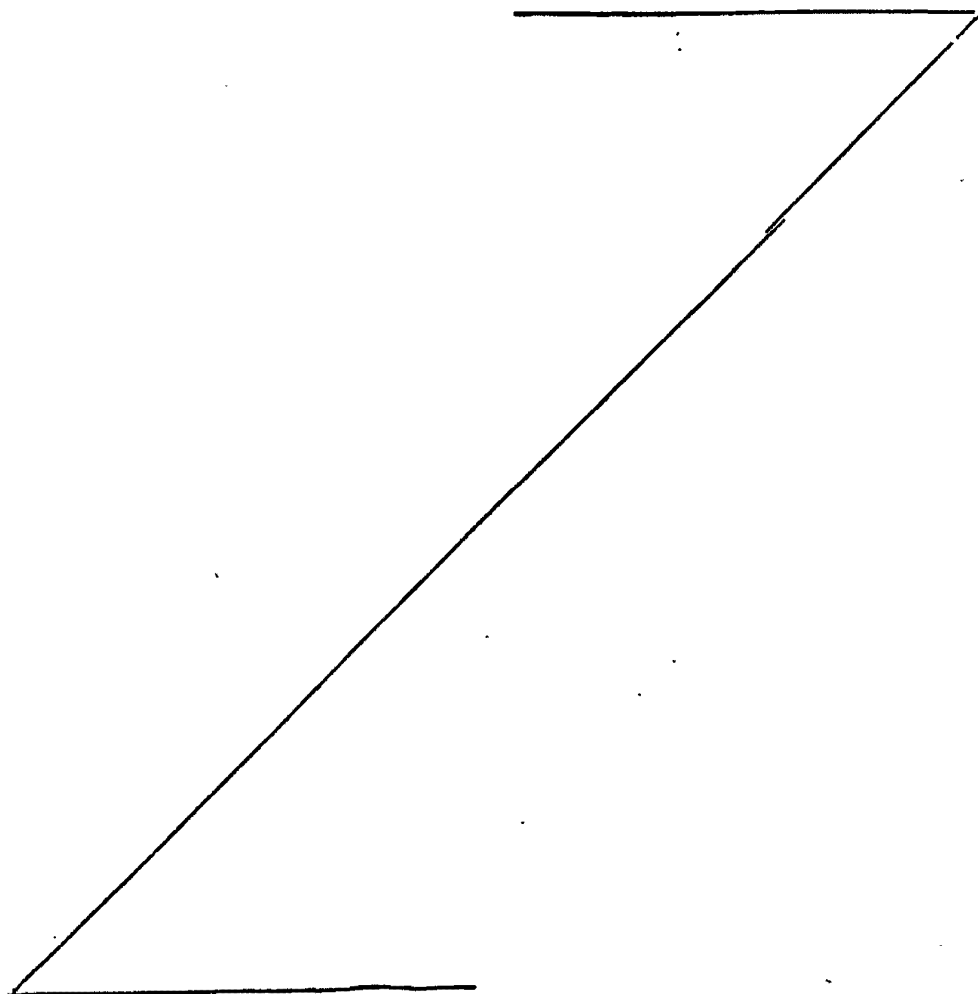
20 La mezcla de colorantes precipitada, que contiene los colorantes de fórmulas



en proporción 1:1 se separa por succión, se lava con solución al 10% de cloruro potásico y se seca en vacío a 50°.

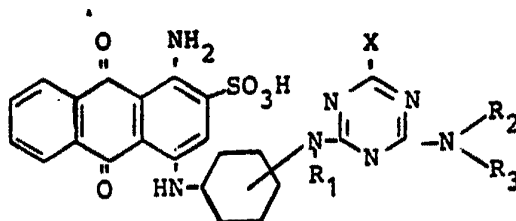
5 Se obtienen unos 33 g de un producto que sobre algodón, según los procedimientos de estampado indicados en el ejemplo 3 C, dan estampaciones brillantes, azules muy sólidas a la luz y al mojado.

10 Descrita 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.

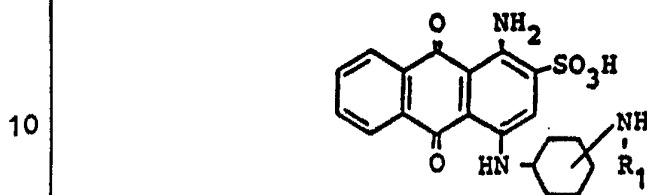


REIVINDICACIONES

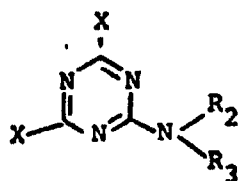
1.- Procedimiento para la obtención de colorantes reactivos antraquinónicos de fórmula



5 donde X significa F, Cl, ó Br, R_1 y R_2 y R_3 significan hidrógeno, C_1-C_4 -alquilo, en caso dado sustituido, y fenilo o naftilo, en caso dado sustituido, donde como mínimo uno de los restos R_2 ó R_3 presente como mínimo un grupo que le haga soluble en agua, caracterizado porque compuestos de fórmula



10 se condensan con halógenotriazinas de fórmula



15 preferentemente en medio acuoso o acuoso-orgánico a unos 0 hasta 60°C y valores pH de 4 - 10, teniendo X, R, R_2 y R_3 los significados arriba indicados.

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

Esta Memoria consta de 31 hojas escritas a máquina por una sola cara.

5

28 AGO. 1972

Madrid,

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,

S. M. GOMEZ ACEBO Y POBES

p. p. Firmado: Alejandro Calvo López