



PATENTE DE INVENCION

=====
I.C.I. Case No D. 13343

250436

Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento de fabricación de nuevos tintes"

Solicitante:

Imperial Chemical Industries Limited,
entidad británica, domiciliada en:
Imperial Chemical House, Millbank, LONDRES, S.W.1.

Este invento se refiere a nuevos tintes y, más especialmente, a nuevos tintes susceptibles de reaccionar con materiales que contengan grupos hidroxilo y amino, especialmente materiales textiles vegetales y animales, produciéndose así materiales coloreados, dotados de buena resistencia al lavado.

Se ha observado que las s-triazinas que contienen un átomo halógeno en un átomo de carbono del núcleo, y un grupo tiocianato en otro por lo menos de los átomos de carbono del núcleo, reacciona con ami-



250436

no-compuestos coloreados y solubles en agua que tengan un átomo de hidrógeno reactivo en el grupo amino, eliminándose haluro de hidrógeno, y que los compuestos resultantes solubles en agua y que contienen un grupo tiocianato-triazinil-amino, colorearán materiales que contengan grupos amino o hidroxilo en tonos dotados de una resistencia muy grande al lavado, especialmente cuando el proceso de coloración comprende un tratamiento del material con un álcali.

Así, de acuerdo con este invento, se proporcionan como tintes nuevos, los amino-compuestos coloreados, solubles en agua, en los que el grupo amino está sustituido por un grupo s-triazina que contenga por lo menos un grupo tiocianato unido a un átomo de carbono del mismo.

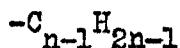
Los nuevos tintes pueden contener uno o más de los grupos tiocianato-triazinil amino. Cada núcleo triazina, estará sustituido en uno de los átomos de carbono, por el átomo de nitrógeno que enlaza el núcleo triazina con el resto de la molécula del tinte y estará sustituido, en un segundo átomo de carbono, por un grupo tiocianato. El tercer átomo de carbono, puede contener una gran variedad de substitutivos, por ejemplo alkilos inferiores, arilos, halógenos, tales como el cloro y el bromo, o grupos hidroxilo eterificados, tales como fenoxi y grupos alcoxii inferiores. Sin embargo, con preferencia, el tercer átomo del núcleo triazínico lleva un grupo tiocianato, de tal modo que el núcleo triazínico está sustituido por dos grupos tiocianato.

250436



El átomo de nitrógeno que enlaza el núcleo triazínico al resto de la molécula del tinte, puede contener otros sustitutos, ventajosamente un sustitutivo de la fórmula

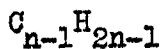
5



en la que n es un número entero positivo, con preferencia entre 1 y 5.

Los tintes en los que el núcleo triazínico está enlazado de este modo, pueden representarse por la fórmula

10



15

en la que D representa el radical de un tinte soluble en agua; T, un anillo s-triazínico que contenga por lo menos un grupo SCN y n tiene el significado antes indicado.

20

Con preferencia, T representa un grupo 2:4-ditiociano-6-s-triazinílico.

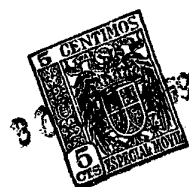
25

En general, el átomo de nitrógeno que enlaza el grupo triazínico al resto de la molécula del tinte, está unido a un átomo de carbono, por ejemplo un átomo de carbono de una cadena alquílica, o un átomo de carbono de un núcleo arílico.

30

El sistema cromóforo presente en los nuevos tintes, puede ser el de cualquiera de las series de tintes conocidas, por ejemplo de las series estilbénica, azínica, dioxazínica y o-nitrodianilamínica, y más especialmente de las series antraquinónica, fta-

250436



locianínica y con preferencia la azoica, comprendien-
do los tintes exentos de metal y metalíferos, monoa-
zoicos y poliazoicos. Los sistemas cromóforos de más
de una serie, pueden hallarse presentes en los nuevos
5 cuerpos, por ejemplo, pueden encontrarse presentes
los cromóforos azoico y antraquinónico, o los azoico
y estilbénico.

Los nuevos tintes pueden solubilizarse por
la presencia de grupos aniónicos energicamente ácidos,
10 tales como grupos ácido sulfónico o grupos ácido car-
boxílico y, como variante o adicionalmente, por gru-
pos de acidez inferior, tales como los grupos hidro-
xilo, sulfamilo y alkil sulfonas inferiores.

Los nuevos tintes pueden obtenerse, como
15 antes se indicó, haciendo reaccionar entre sí, por
una parte, una s-triazina, que contenga por lo menos
un átomo halógeno, con preferencia cloro, y como mí-
nimo un grupo tiocianato y, por otra parte, un amino
compuesto coloreado y soluble en agua, que contenga
20 un átomo de hidrógeno reactivo unido al grupo amino.
Este procedimiento constituye otra característica del
invento.

En general, la reacción se lleva a cabo,
con preferencia, en solución o suspensión en un líqui-
do polar orgánico que esté prácticamente exento de
25 agua. Se presentan excepciones sin embargo, en las
que pueden usarse satisfactoriamente como medio de
reacción, agua o mezclas de agua con estos líquidos
orgánicos polares. Los líquidos polares orgánicos,
30 comprenden, por ejemplo, acetona, dioxano y 2-etoxie-



250436

tanol.

Las s-triazinas adecuadas para usarse en el procedimiento anterior, pueden obtenerse haciendo reaccionar una s-triazina que contenga por lo menos dos átomos halógenos, por ejemplo cloruro cianúrico, 2-metoxi-4:6-dicloro-s-triazina, 2-fenoxi-4:6-dicloro-s-triazina, 2-metil-4:6-dicloro-s-triazina ó 2-fenil-4:6-dicloro-s-triazina, con un tiocianato de metal alcalino, especialmente tiocianato potásico, en un líquido polar orgánico, especialmente acetona; el líquido, con preferencia, está prácticamente exento de agua. La s-triazina preferida es la 2:4-ditiociano-6-cloro-s-triazina.

Al aplicar el procedimiento de este invento, puede usarse cualquier amino-compuesto soluble en agua que contenga por lo menos un átomo de hidrógeno reactivo en el grupo amino. La preparación de estos compuestos es bien conocida en la técnica. Así, pueden obtenerse aminoazo-compuestos, por ejemplo, empleando un componente de acoplamiento que contenga un grupo amino en el que esté presente un átomo de hidrógeno reactivo.

En esta categoría están comprendidos

(1) Los aminoazo-compuestos obtenidos acoplando aminas aromáticas diazotizadas, con aminas de acoplamiento en para, de las series bencénica y naftalénica, tales como anilina, o- y m-toluidinas, 2:5-dimetilanilina, o- y m-anisidinas, 2:5-dimetoxianilina, 2-metoxi-5-metilanilina, ácido antranílico, o- y m-amino-acetanilidas, m-fenilenodiamina, m-dimetilaminoani



250436

lina, 3-amino-4-metilacetanilida, 3-benzoilaminoani-
lina, 2-amino-4-metoxiacetanilida, 2-amino-4-metila-
cetanilida, 3-amino-N-metilacetanilida, ácidos 1:6- y
1:7-naftilamino-sulfónicos, ácidos 2-metoxi-1:6- y
5 1:7-naftilaminosulfónicos y los derivados N-alkílicos
inferiores de los mismos, tales como N-metil-anilina,
N-etil-o-toluidina, N-etilanilina, m-metil-amino-aceta-
nilida, 4-metil-3-metil-amino-acetanilida, N-etil-m-to-
luidina, N-metil-2-metoxi-5-metil-anilina, N-propil-m-
10 anisidina y N-butil-anilina;

(2) Los aminoazo-compuestos obtenidos acoplando
aminas aromáticas diazotizadas con aminonaftoles tal
como ácido 1:8-aminonaftol-6-sulfónico, ácidos 1:8-
aminonaftol-3:6- y 4:6-disulfónicos, ácido 2:5-amino-
15 naftol-7-sulfónico, ácido 2:8-amino-naftol-6-sulfóni-
co, ácido 2-amino-1-cloro-8-naftol-6-sulfónico, ácido
2:5-aminonaftol-1:7-disulfónico, ácido 2:8-aminonaf-
tol-3:6-disulfónico, ácido 3-carboxi-2:8-aminonaftol-
6-sulfónico y sus derivados N-alkílicos inferiores,
20 N-(aminoarilo) y N-(aminoacilo) tal como ácido 1-etil-
amino-8-naftol-3:6-disulfónico, ácido 1-butil-amino-8-
naftol-3:6-disulfónico, ácido 2-metil-amino-5-naftol-
7-sulfónico, ácido 2-metil-amino-8-naftol-6-sulfónico,
ácidos 1-(3'-aminobenzoil-amino)-8-naftol-3:6 y 4:6-di-
25 sulfónicos, ácidos 1-(4'-aminobenzoil-amino)-8-naftol-
3:6- y 4:6-disulfónicos, ácido 1-(3'-aminobenzoilami-
no)-8-naftol-6-sulfónico, ácido 1-(3'-aminobenzoilami-
no)-8-naftol-2:4-disulfónico, ácido 2-(4'-aminobenzoil-
amino)-5-naftol-7-sulfónico, ácido 2-(3'-aminobenzoil-
30 amino)-8-naftol-6-sulfónico, ácido 2-(3'-aminofenil-



250436

amino)-5-naftol-7-sulfónico, ácidos 1-(3'-aminofenil-amino)-8-naftol-3:6- y 4:6-disulfónicos, y ácido 2-(4'-aminofenilamino)-5-naftol-3'+7-disulfónico.

(3) Los aminoazo-compuestos obtenidos acoplando
5 aminas aromáticas diazotizadas con amino-compuestos que contengan un grupo ketometilénico enolizado o enolizable, tal como 3-aminoacetoacetanilida, 4-aminobenzoilacetanilida, y con preferencia pirazolonas tales como 1-(3'- y 4'-aminofenil)-3-metil-5-pirazolonas,
10 1-(3'-amino-4'-sulfofenil)-3-metil-5-pirazolona, 1-(4'-amino-3'-carboxifenil)-3-metil-5-pirazolona y las 3-carboxi-5-pirazolonas, 3-carbamil-5-pirazolonas y 3-carbalkoxi-5-pirazolonas inferiores, correspondientes a estas 3-metil-5-pirazolonas.

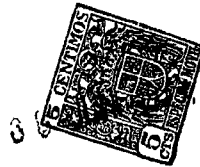
15 Como ejemplos de aminas aromáticas cuyos componentes diazoicos puede acoplarse con los distintos tipos de componentes de acoplamiento descritos en los párrafos (1) a (3) anteriores, pueden citarse las aminas diazotizables de la serie bencénica por ejemplo,
20 anilina, o-, m- y p-toluidinas, o-, m- y p-anisidinas, m- y p-nitroanilinas, m- y p-aminoacetanilidas, ácido ortánílico, ácido metánílico, ácido sulfanílico, ácidos anilino-2:4-, 2:5- y 3:5-disulfónicos, ácido 4-metil-anilina-2-sulfónico, ácido 5-metilanilino-2-sulfónico,
25 ácido 2-metilanilino-5-sulfónico, ácido 2+4-dimetilanilino-6-sulfónico, ácidos 4-metilanilino-2:5-, 3:5-, y 2:6-disulfónicos, ácido 2-metilanilino-4+6-disulfónico 5-cloro-2-aminoanisol, ácido 4-metoxianilino-2-sulfónico, ácido 5-metoxianilino-2-sulfónico, ácido
30 2-metoxianilino-5-sulfónico, ácido 2:4-dimetoxianilino-



250436

6-sulfónico, ácido 4-cloroanilino-2-sulfónico, ácido
4:5-dicloroanilino-2-sulfónico, ácido 2:5-dicloroani-
lino-4-sulfónico, ácido 4-acetilaminoanilino-2-sulfó-
nico, ácido 5-acetilaminoanilino-2-sulfónico, 2-tri-
5 fluorometilanilina, ácido 4-trifluorometilanilino-2-
sulfónico, ácido 4-cloro-5-metilanilino-2-sulfónico,
ácido 3-cloro-2-metilanilino-4+6-disulfónico, ácido
5-cloro-4-metilanilino-2-sulfónico, ácido 4-nitroani-
lino-2-sulfónico, ácido 5-nitroanilino-2-sulfónico,
10 ácido 4-nitro-2-metoxianilino-5-sulfónico, ácido 5-ami-
no-2-metilacetanilido-4-sulfónico, ácidos anilino-2-,
-3- y -4-carboxílicos, y esteres de éstos, tales como
antranilatos metílico y butílico, 2-aminofenol, ácido
2-aminofenol-4- sulfónico, ácido 2-aminofenol-4+6-di-
15 sulfónico, 4-etanosulfonil-2-aminofenol 3-amino-4-hi-
droxiacetofenona, ácido 4-nitro-2-aminofenol-6-sulfó-
nico, ácido 6-nitro-2-aminofenol-4-sulfónico, ácido
4-cloro-2-aminofenol-6-sulfónico, ácido 6-cloro-2-ami-
nofenol-4-sulfónico, 4- y 5-nitro-2-aminofenoles, 4+6
20 -dinitro-2-aminofenol, 4-cloro-2-aminofenol, 4-sulfo-
fenil-2-aminofenol, 4-metilsulfamil-2-aminofenol, áci-
dos 4- y 5-sulfo-2-aminobenzoicos, ácido aminotereftá-
lico, ácido 4-amino-iso-ftálico, ácido 5-nitro-2-ami-
nofenoxiacético, ácido 5-cloro-2-aminobenzoico, ácido
25 5-nitro-2-aminobenzoico, 2-sulfamilanilina, 2-etilsul-
familanilina, 2-aminofeniletilsulfona, ácidos 4- y 5-
amino salicílicos;

las aminas diazotizables del naftaleno y
otras series de anillo acopladas, tales como 1- y 2-
naftilaminas, ácidos 1-naftilamino-4-, 5-, 6- y 7-mo-
30



250436

nosulfónicos, ácidos 2-naftilamino-1, 6-, 7- y 8-mono-
sulfónicos, ácidos 1-naftilamino-2:4-, 2:5-, 3:6- y
3:8-disulfónicos, ácidos 2-naftilamino-1:5-, 3:6-,
4:8-, 5:7- y 6:8-disulfónicos, ácidos 1-naftilamino-
5 2:4:6- y 2:5:7-trisulfónicos, ácidos 2-naftilamino-
1:5:7- y 3:6:8-trisulfónicos, ácidos 2-metoxi-1-naf-
tilamino-6- y -7-sulfónicos, ácido 1-amino-2-naftol-
4-sulfónico, ácido 1-amino-6-nitro-2-naftol-4-sulfóni-
co, 1- y 2-aminoantraquinonas, ácido 1-aminopireno-mo-
10 nosulfónico, ácido 3-amino-criseno-sulfónico;

aminas diazotizables que contengan más de un
anillo fenilo fenílico no soldado, tal como ácidos
4-aminodifenil-3- y 4'-sulfónicos, ácido 4'-nitro-4-
aminoestilveno-2:2'-disulfónico, ácido 4'-acetilami-
15 no-4-aminoestilveno-2:2'-disulfónico, ácido 4'-benzoil-
amino-4-aminoestilveno-2:2'-disulfónico, ácido 4'-clo-
ro-4-aminoestilveno-2:2'-disulfónico, ácido 4'-bromo-
4-aminoestilveno-2:2'-disulfónico, ácido 4'-dimetilami-
no-4-aminoestilveno-2:2'-disulfónico, ácido 4'-anili-
20 no-4-aminoestilveno-2:2'-disulfónico, eter 2-amino-2'-
metildifenílico, ácido 2-amino-2'-metildifenileter-4-
sulfónico-2-aminodifenilsulfona, 4-aminodifenilamina,
ácido 4-amino-4'-nitrodifenilamino-2'-sulfónico, 3- y
4-aminobenzanilidas, 3'- y 4'-aminobenzanilidas, áci-
25 dos 3'- y 4'-aminobenzanilido-3- y 4-sulfónicos;

y amino-compuestos heterocíclicos, tales co-
mo 4-, 5- y 6-aminoindazoles, 6-amino-5-metoxi-2-(4'-
sulfofenil)benz-1:2:3-triazol, 6-metil-2-(4'-aminofe-
nil)benzotiazol, y sus productos de mono- y di-sulfo-
30 nación, ácido 2-(4'-aminofenil) nafta-1:2:3-triazol-

250436



3'+5-disulfónico, ácidos 2-(3'- y 4'-aminofenil) nafta-1:2:3-triazol-4:7:9-trisulfónicos, ácido 2-(4'-aminofenil) nafta-1:2:3-triazol-3':4:7:9-tetrasulfónico, 5-nitro-2-aminotiazol y 3-aminopiridina. Muchos de estos compuestos aminoazoicos así obtenidos, y también otros compuestos aminoazoicos adecuados para usarse en el procedimiento de este invento, pueden obtenerse por el uso de componentes diazoicos y/o de acoplamiento que contengan grupos, tales como grupos nitro o acilamino, susceptibles de convertirse en amino, por métodos conocidos, seguidos por el tratamiento necesario para convertir estos grupos en amino-grupos.

Así, en lugar de los aminonaftoles o aminopirazolonas, o sus derivados N-alkílicos, cuyo uso se indica en los párrafos (2) y (3) anteriores, pueden usarse derivados N-acílicos de éstos, especialmente los derivados N-acetílicos, o N-formílicos, obteniéndose el aminoazo compuesto libre, por hidrólisis ulterior.

Además, queda comprendido en esta categoría el empleo de los compuestos aminoazoicos obtenidos partiendo de compuestos diazoicos que contengan grupos nitro o acilamino y compuestos de acoplamiento que pueden estar exentos de grupos amino, o que pueden contener un grupo amino o un grupo nitro o acilamino, de tal modo que se obtenga un compuesto azoico dotado de más de un grupo amino. Como ejemplos de compuestos diazoicos adecuados para este procedimiento, pueden citarse 3- y 4-aminoacetanilidas, ácido 3-aminoacetanilido-4-sulfónico, ácido 4-aminoacetanilido-

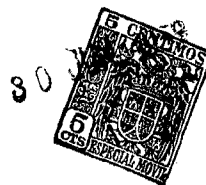
250436



3-sulfónico, 4-amino-3-nitroacetanilida, ácido 5-amino-2-metilacetanilido-4-sulfónico, ácido 4'-acetilamino-4-aminoestilveno-2+2'-disulfónico, 4-acetilamino-4'-aminodifenilo, 4-acetilamino-4'-amino-3+3'-dimetoxifenilo, ácido 4-amino-1-acetilaminonaftaleno-6-sulfónico, m- y p-nitroanilina, ácido 4-nitroanilino-2-sulfónico, ácido 4-nitro-2-metoxianilino-5-sulfónico, ácido 4-nitro-2-cloroanilino-4-nitroanilino-3-carboxílico, ácido 5-nitroanilino-2-sulfónico, ácido 4-nitro-2-aminofenol-6-sulfónico, ácido 6-nitro-2-aminofenol-2-sulfónico, 4- y 5-nitro-2-aminofenoles, ácido 5-nitro-2-aminofenoxiacético, ácido 4-nitroanilino-2-carboxílico, ácido 6-nitro-1-amino-2-naftol-4-sulfónico y ácido 4-nitro-4-aminoestilveno-2:2'-disulfónico.

Estos componentes diazoicos pueden acoplarse con el tipo de componentes de acoplamiento indicados en los párrafos (1) a (3) anteriores, y el producto resultante puede convertirse en un compuesto diazino-azoico por hidrólisis o reducción, como sea necesario. Análogamente, el empleo de estos compuestos diazoicos con componentes de acoplamiento, que contengan grupos acilamino o grupos nitro, lleva a los compuestos azoicos que contienen más de un grupo amino.

Pueden obtenerse compuestos monoamino-azoicos, de estos componentes diazoicos por este método, empleando componentes de acoplamiento exentos de grupos amino, nitro o acilamino. De este modo pueden usarse dialkylanilinas, tales como la dietilanilina, y dihidroxietilanilina;



250436

naftoles tales como 1- y 2-naftoles, ácido
1-naftol-4-sulfónico ácidos 2-naftol-6- y 8-sulfónicos,
ácidos 1- y 2-naftol-3+6-disulfónicos, ácido 2-naftol
-6:8-disulfónico, ácido 1-naftol-3:6:8-trisulfónico,
5 ácido 8-etoxi-1-naftol-3:6-disulfónico, ácido 1:5-di-
hidroxinaftaleno-2-sulfónico, y ácidos 1:8-dihidroxí-
naftaleno-2:4- y 3:6-disulfónicos. Pueden usarse tam-
bién dialkilamino- y arilamino-naftoles (o sea amino-
naftoles sustituidos que no contengan átomo de hidró-
10 geno acilable en el grupo amino) tales como ácidos
1-fenilamino-8-naftol-3:6- y 4:6-disulfónicos, ácido
1-fenilamino-8-naftol-4-sulfónico, ácido 2-dimetilami-
no-8-naftol-6-sulfónico, ácido 2-(4'-carboxifenilami-
no)-8-naftol-6-sulfónico, ácido 2-(3'-sulfofenilami-
15 no)-5-naftol-7-sulfónico y ácido 2-dimetilamino-5-naf-
tol-7-sulfónico.

Pueden también usarse componentes de acopla-
miento, que se acoplan debido a la presencia de un
grupo keto-metileno enolizado o enolizable, especial-
20 mente pirazolonas tales como 1-fenil-3-metil-5-pirazo-
lona, 1-(4'-sulfofenil)-3-metil-5-pirazolona, 1-(6'-
cloro-3'-metil-4'-sulfofenil)-3-metil-5-pirazolona,
1-(2'+5'-dicloro-4-sulfofenil)-3-metil-5-pirazolona,
1-(2':5'-disulfofenil)-3-metil-5-pirazolona, 1-(4'-
25 etoxi-2'-sulfofenil)-3-metil-5-pirazolona, 1-(4'-car-
boxifenil)-3-metil-5-pirazolona, y las 3-carboxi-5-
pirazolonas, 3-carbamil-5-pirazolonas y 3-carbalcoxi-
-5-pirazolonas inferiores, correspondientes a estas
3-metil-5-pirazolonas.

30 Si, en lugar de los compuestos diazoicos in-



dicados en los párrafos anteriores se utilizan compues-
tos diazoicos que contengan ya un grupo azoico, se ob-
tienen tintes amino-bisazoicos que son adecuados para
usarse en el procedimiento de este invento. Como com-
5 puestas diazoicos adecuados de este tipo, pueden citar
se el ácido 4-aminoazobenceno-3:4'-sulfónico y también
los compuestos aminoazoicos obtenidos como se indica
en los párrafos anteriores.

Quando los compuestos aminoazoicos y amino-
10 bisazoicos contienen grupos susceptibles de formar com-
plejos metálicos, por ejemplo grupos $o:o'$ -dihidroazoi-
cos, grupos o -hidroxi- o' -carboxiazoicos (en los que
uno de los hidroxilos pueden formar parte de un grupo
ketona enolizado, tal como en una azo-pirazolona) y
15 grupos ácido o -hidroxicarboxílico (tal como en un ra-
dical ácido salicílico), pueden convertirse primero en
el complejo metálico correspondiente, con preferencia
un complejo 1:1-cobre o un complejo 1:1- o 1:2-cromo
o cobalto, antes de su empleo en el procedimiento de
20 este invento.

Los compuestos amino-antraquinona adecuados
para uso en el procedimiento de este invento, compren-
den los que contienen un grupo amino acilable, direc-
tamente unido al núcleo antraquinónico, y también los
25 que contienen un grupo amino acilable, en un núcleo
arílico externo, tal como por ejemplo en el grupo ami-
no-fenilamino unido en una posición alfa a la antra-
quinona, y los que contienen el grupo amino acilable
en un sustituyente alquílico. Entre los tintes antra-
30 quinónicos están comprendidos no sólo los tintes que

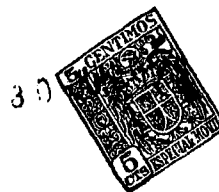


250436

5 contienen un núcleo antraquinónico inalterado, sino también los conocidos en general como tintes antraquinónicos, por ejemplo los compuestos 10-ketoantraceno en los que se halla presente un anillo heterocíclico de 5 ó 6 elementos, acoplado a través de las posiciones 1 y 9 del núcleo antracénico, por ejemplo 1:9-antrapiridonas, 1:9-antrapirimidinas, y 1:9-antrapirazole.

10 Como ejemplos de estos compuestos antraquinónicos, pueden citarse los ácidos 1:4- y 1:5-diaminoantraquinona-2-sulfónicos y, con preferencia, las 1-amino-4-(aminoarilamino)-2-sulfoantraquinonas, que contengan opcionalmente, grupos ácido sulfónico, en cualquiera de las posiciones 5, 6, 7 u 8 del núcleo antraquinónico, y en el núcleo arílico, tal como se obtienen, por ejemplo, condensando una 4-halógeno-1-amino-2-sulfoantraquinona o un derivado ácido 5-, 6-, 15 7- u 8-sulfónico de la misma, con un compuesto diaminoarílico tal como m- o p-fenileno diamina, ácido 1:3-fenilenodiamino-4-sulfónico, ácidos 1:4-fenilenodiamino-3-carboxílico y sulfónico, ácido 4:4'-diaminodifenil-3-sulfónico, ácido 4:4'-diaminoazobenceno-2-sulfónico, p-metilaminoanilina, y ácidos 4-metilaminoanilina-3-carboxílico y sulfónico.

25 Las aminoftalocianinas adecuadas para usarse en el procedimiento de este invento, comprenden las que contienen los grupos amino acilables directamente acoplados al núcleo ftalocianina y también, más especialmente, aquéllas en las que el grupo amino acilable está unido a un núcleo pendiente arílico, con 30



250436

5 preferencia fenílico. Para facilidad de la síntesis, ante todo se prefiere aquéllos en los que un núcleo amino fenílico sulfonado está unido, a través de un grupo sulfamílico, a un metal, con preferencia un núcleo cobre-ftalocianina. Pueden obtenerse haciendo reaccionar un polisulfoncloruro de ftalo-cianina, con un ácido fenileno-diamino-sulfónico y, si se desea, hidrolizando cualesquiera grupos sulfoncloruro residuales.

10 Los nuevos tipos pueden estabilizarse contra la descomposición durante la conservación, por la adición de compensadores que proporcionen una solución acuosa de pH 5 á 8 aproximadamente. Constituyen compensadores adecuados para este objeto, por ejemplo, 15 los obtenidos de ácidos inorgánicos, tales como mezclas de sales ácidas solubles en agua de ácido sulfónico, especialmente las sales ácidas de metal alcalino, y también las de ácidos amino-sulfónicos orgánicos y no acilables, por ejemplo mezclas de ácidos dietil_ 20 aminobenceno-sulfónicos, con sus sales de metal alcalino.

Los compensadores pueden mezclarse con el tinte seco, o pueden añadirse a la pasta del tinte antes de secarse.

25 La proporción de compensador a añadir de este modo, puede ser de 2% á 80% en peso, aproximadamente, de la composición de tinte resultante, y es con preferencia de alrededor del 10% en peso de la composición de tinte.

30 Los nuevos tintes son tintes reactivos va-



250436

liosos para materiales textiles que contengan grupos
amínicos, tales como cueros y fibras animales y super-
poliamínicas, que pueden teñirse y estamparse por la
aplicación a las mismas de los nuevos tintes en medio
5 acuoso, en condiciones suavemente alcalinas neutras o
ácidas, y más especialmente para materiales textiles
que contengan grupos hidroxilos, tales como algodón,
lino y rayón viscosa, que pueden teñirse y estamparse
llevando a cabo los procedimientos de coloración uti-
lizando el tinte en medio acuoso en combinación con
10 un tratamiento con una substancia alcalina tal como
bicarbonato sódico, carbonato potásico, o sosa cáus-
tica.

Los materiales coloreados así obtenidos, se
15 caracterizan por su resistencia al lavado. Se cree que
esta reacción ocurre entre el tinte y el material co-
loreado, dado que el tinte no puede extraerse del ma-
terial coloreado por disolventes orgánicos, por ejem-
plo la piridina, en la que el tinte mismo es fácilmen-
20 te soluble, y que normalmente puede usarse para extra-
er tintes solubles en agua, tal como tintes "ácidos"
para lana o tintes "directos" para algodón, de mate-
riales con ellos teñidos.

Si los tintes contienen grupos que forman
25 complejos metálicos, por ejemplo grupos o:o'-dihidro-
xi-azo, y o-hidroxi-o'-carboxiazo, o grupos ácido o-hi-
droxicarboxílico, tal como en un residuo de ácido sa-
licílico, la tinción obtenida puede tratarse con agen-
tes que proporcionen metales, por ejemplo agentes que
30 proporcionen cromo y, con preferencia, agentes que



250436

proporcionen cobre.

Este invento se aclara, sin limitarse, por los ejemplos siguientes en los que las partes y porcentajes son ponderales.

5 EJEMPLO 1 - Una solución de 19,4 partes de tiocianato
potásico seco, en 240 partes de acetona,
se añade gradualmente a 15°C. a una solución bien agi-
tada de 18,45 partes de cloruro cianúrico en 190 par-
tes de acetona. La mezcla se agita durante 30 minutos,
10 se filtra y el cloruro potásico del filtro se lava con
un poco de acetona. A la solución de 2-cloro-4:6-di-
tiociano-s-triazina así obtenida, se añade una suspen-
sión en 400 partes de celosolve, de 46,5 partes de la
sal disódica del ácido 2-(4'-amino-2'-metilfenilazo)
15 naftaleno-4+8-disulfónico; el aminoazo compuesto obte-
nido acoplando el ácido 2-naftilamino-4:8-disulfónico,
diazotizado, con m-toluidina, y la mezcla se agita du-
rante 1 hora. Se añaden 8,4 partes de bicarbonato só-
dico y se continúa la agitación durante otras 18 horas
20 al cabo de las cuales no puede descubrirse compuesto
aminoazoico en la mezcla de reacción. Esto se demues-
tra espurreando una parte de ensayo sobre papel de fil-
tro con 30% de ácido acético, y no se desarrolla el co-
lor rojo. La materia insoluble se separa por filtra-
25 ción, se lava con acetona y se seca. El tinte azoico
así obtenido no contiene cloro combinado y el conteni-
do de azufre es equivalente a 3,8 átomos por enlace
azoico, indicando que existen dos grupos tiocianato
unidos al anillo triacínico.

30 Cuando los tejidos de algodón se empapan con

10 JUN.



- 18 -

250436

una solución al 2% de este tinte, se secan y a continuación se tratan con una solución de sosa caústica al 0,5% saturada con sal, y a continuación se someten a la acción del vapor durante 1 minuto, se obtienen coloraciones amarillas de buena resistencia al lavado y a la luz.

EJEMPLO 2 - A una solución, en 1.500 partes de agua, de 60 partes de la sal trisódica del complejo de cobre de ácido 2-amino-6-(2'-hidroxifenilazo)-5-naftol-3':5':7-trisulfónico, el compuesto obtenido acoplado ácido o-aminofenol-4:6-disulfónico, diazotizado, con ácido 2-amino-5-naftol-7-sulfónico y calentando el producto con sulfato de cobre, se le añade una solución de 2-cloro-4:6-ditiocianotriazina obtenida como se describe en el ejemplo 1, manteniéndose a 10°C. la temperatura de la mezcla de reacción, por refrigeración externa, y el pH a 7 por adición de solución diluida de carbonato sódico. Después de agitar la mezcla durante 5 minutos, el producto se aísla vertiéndolo en acetona y filtrando. La torta del filtro se lava con acetona, luego se mezcla con 8 partes de una mezcla, en la relación ponderal de 15:1, de N+N-dietilmetanilato sódico y sulfato ácido de sodio, y se seca a 60°C.

Cuando un tejido de algodón se empapa con una solución del tinte y alcali, se seca y luego se somete a la acción del vapor, se obtiene tintes rojos.

La tabla siguiente indica el tinte de las tinciones y estampados obtenidos en materiales texti-

3 JUN



- 19 -

250436

les mediante el empleo de los tintes que se consiguen condensando el compuesto aminoazoico indicado, con 2-cloro-4:6-ditiocianotriazina, de modo análogo a los procedimientos empleados en los ejemplos 1 y 2.

	<u>Compuesto aminoazoico</u>	<u>Color</u>
5	3) 1-(2':5'-dicloro-4'-sulfofenil)-3-metil- -4-(5'-amino-2'-sulfofenilazo)-5-pirazo- lona	Amarillo
10	4) Ácido 2-amino-6-fenilazo-5-naftol-2':7- disulfónico	Naranja
	5) 1-fenil-3-metil-4-(5'-amino-2'-sulfofe- nilazo)-5-pirazolona	Amarillo
	6) Ácido 2-(4'-amino-5'-metoxi-2'-metilfe- nilazo)-naftaleno-4:8-disulfónico	"
15	7) Ácido 2-(2'-acetilaminofenilazo)-nafta- leno-1:5-disulfónico	"
	8) Ácido 2-(2'-metilfenilazo)-naftaleno-5:7- disulfónico	"
20	9) 4-amino-3'-hidroxi-4'-carboxi-2'-metilazo- benceno	"
	10) Ácido 4-nitro-4'-(4"-aminofenilazo)etil- beno-2:2'-disulfónico	"
	11) Ácido 4-cloro-4'-(4"-metilaminofenilazo) etilbeno-2:2'-disulfónico	"
25	12) Ácido 4-amino-2-metil-4'-(6"-metil-2"-ben- zotiazolil)-azobenceno-2':7"-disulfónico	"
	13) Ácido 4-amino-4'-fenilazo-2-metilazobence- no-2':4"-disulfónico	"
30	14) Ácido 4-amino-1:2'-azonaftaleno-4':6:8'- trisulfónico	"

250436



- 15) Ácido 4-amino-2-acetilaminoazobenceno-
2'+4'-disulfónico Amarillo
- 16) Ácido 1-(4'-amino-2'-metilfenilazo)
naftaleno-3:6:8-trisulfónico "
- 5 17) Ácido 1-(4'-amino-2'+5'-dimetoxifenil_
azo) naftaleno-3:6-disulfónico "
- 18) Ácido 4-amino-1-fenilazonaftaleno-2':
5':6-trisulfónico "
- 19) Ácido 1-(2'-metilfenil)-3-carboxi-4-
10 (4"-aminofenilazo)-5-pirazolona-2"-sul_
fónico "
- 20) Ácido 1-fenil-3-metil-4-(4"-aminofenil
azo)-5-pirazolona-2":4'-disulfónico "
- 21) Ácido 1-(3'-aminofenil)-3-carbometoxi-
15 4-fenilazo-5-pirazolona-2"+4'-disulfó_
nico "
- 22) Ácido 4-amino-4'-/3"-metil-4"-(2"-naf
tilazo)-5"-pirazolon-1"-il/estilbeno-
2:2':1":5"-tetrasulfónico "
- 20 23) Ácido 4-nitro-4'-/3"-metil-4"-(5"-ami
nofenilazo)-5"-pirazolon-1"-il/estilbe
no-2:2':2"-trisulfónico "
- 24) Ácido 1-(4'-aminofenil)-3-metil-4-(2"-
naftilazo)-5-pirazolona-1"+3': 5"-tri-
25 sulfónico "
- 25) Ácido 3-carboxi-4-(4'-aminofenilazo)-5
-pirazolona-2-sulfónico "
- 26) El complejo de cobre de ácido 4-amino-
4'-/3"-metil-4"-(2"-carboxi-fenilazo)
30 -5"-pirazolon-1"-il/estilbeno-2:2':4"'

250436



- trisulfónico Amarillo
- 27)
 Ácido 1-amino-7-fenilazo-8-hidroxinaftaleno-2':3:6-trisulfónico Rojo azulado
- 5
28)
 Ácido 2-amino-6-(4'-metoxifenilazo)-5-hidroxinaftaleno-2':7-disulfónico Escarlata
- 29)
 Ácido 2-metilamino-6-(4'-metoxifenilazo)-5-hidroxinaftaleno-2':7-disulfónico "
- 10
30)
 Ácido 2-amino-7-(4'-metoxifenilazo)-8-hidroxinaftaleno-2'-6-disulfónico Rojo
- 15
31)
 Ácido 4-amino-1-(4'-(fenilazo)fenilazo)naftaleno-2':4":6-trisulfónico Marrón amarillento
- 32)
 Ácido 8-amino-1-hidroxi-2:2'-azonaftaleno-1':3+6-trisulfónico Rojo azulado
- 20
33)
 Ácido 6-metilamino-1-hidroxi-2:2'-azonaftaleno-1':3:5'-trisulfónico Anaranjado
- 25
34)
 Ácido 1-amino-8-hidroxi-7-(2'-metoxi-4'-fenilazo-5'-metilfenilazo)naftaleno-2"+3:6-trisulfónico Azul marina
- 30
35)
 Ácido 1-(3'-aminobenzoilamino)-8-hidroxi-7-(2"-metoxi-4"-fenilazo-5"-metilfenilazo)naftaleno-2"':3:6-trisulfónico Azul



250436

- 36) Ácido 1-n-butilamino-8-hidroxi
-7-(2'-metoxi-4'-fenilazo-5'-
metilfenilazo) naftaleno-2":3:
6-trisulfónico Azul
- 5 37) Ácido 1-(3'-aminofenil)-3-car_
boxi-4-(2"-metoxi-4"-fenilazo-
5"-metilfenilazo)-5-pirazolona
-2":4'-disulfónico Rojo
- 10 38) Ácido 1-acetilamino-8-hidroxi-
7-(5'-aminofenilazo) naftaleno
-2'+3:6-trisulfónico "
- 39) Ácido 1-fenilamino-8-hidroxi-
7-(4'-aminofenilazo) naftaleno
-2'+3:6-trisulfónico Azul marina
- 15 40) Ácido 1-fenilamino-8-hidroxi-7
-(5'-aminofenilazo) naftaleno
-2':3:6-trisulfónico Violeta
- 41) Ácido 1-hidroxi-2-(5'-aminofe_
nilazo) naftaleno-2':3:6-tri_
sulfónico Naranja
- 20 42) Ácido 2-hidroxi-¹⁻(5'-aminofenil_
azo) naftaleno-2':6:8-trisulfó
nico Amarillo naranja
- 43) Ácido 1-hidroxi-2-(4'-aminofe_
nilazo) naftaleno-3:6:8-trisul_
fónico Rojo azulado
- 25 44) Ácido 2-hidroxi-1-(4'-aminofe_
nilazo) naftaleno-6:8-disulfó_
nico Escarlata
- 30 45) Ácido 2-fenilamino-8-hidroxi

250436



- 7-(4"-amino-2"-carboxifenilazo)
-3'+6-disulfónico

Marrón
- 5 46) Ácido 1-fenilamino-8-hidroxi-7-
 (4'-amino-2'-carboxifenilazo)
 -3:6-disulfónico, después de tra-
 tarse con cobre en la fibra

Azul verdoso
- 10 47) El complejo 1:2 de cromo del áci-
 do 7-amino-6'-nitro-1:2'-dihidro-
 xi-2:1'-azonaftaleno-3:4'-disulfó-
 nico

Gris
- 48) El complejo de cobre del ácido
 2-amino-5:2'-dihidroxi-6-fenilazo
 naftaleno-1:5:7-trisulfónico

Rojo
- 15 49) El complejo de cobre del ácido
 1-amino-8:2'-dihidroxi-7-(3'-clo-
 rofenilazo) naftaleno-3:5:6-tri-
 sulfónico

Violeta
- 20 50) El complejo de cobre del ácido
 1-amino-8:2'-dihidroxi-7-4'-(fe-
 nilazo) fenilazo/ naftaleno-2":3:
 6-trisulfónico

Azul verdoso
- 25 51) Ácido 2-(8'-amino-1'-hidroxi-2'-
 naftilazo)-5-(2"-hidroxi-1"-nafti-
 lazo)-1-carboxibenceno-3'+3"+6':6"
 -tetrasulfónico, cuando luego se
 trata con cobre en la fibra

Azul
- 30 52) El complejo de cobre del ácido
 3:3'-dimetoxi-4-(6"-amino-1"-hidro-
 xi-2"-naftilazo)-4'-(1"-hidroxi-
 2"-naftilazo)-difenil-3":3":6":

250436



- 8''-tetrasulfónico Azul marina
- 53) El complejo de cobre del ácido
2-amino-5-hidroxi-6-(5'-sulfamil
-2'-hidroxifenilazo) naftaleno-7
5 -sulfónico Rojo
- 54) El complejo de cobre del ácido
2-metilamino-8-hidroxi-7-(5'-eta
nolsulfonil-2'-hidroxifenilazo)-
naftaleno-7-sulfónico Rojo azulado
- 10 55) El compuesto de cobre del ácido
6-metilamino-6'-nitro-1:2'-hidro
xi-2:1'-azonaftaleno-4':7'-disul
fónico "
- 15 56) El complejo de cromo 1:1 del áci
do 2-amino-5-hidroxi-6-(2'-carbo
xifenilazo) naftaleno-7-sulfónico Castaño rojizo
- 20 57) El complejo 1:2 de cromo del áci
do 1-amino-7-(4'-nitrofenilazo)
-2':8-hidroxinaftaleno-3:6-disul
fónico Azul
- 58) El complejo 1:2 de cobalto del
ácido 2-(4'-aminofenilamino)-6-
(5''-clorofenilazo)-2'':7-dihidro
xinaftaleno-3':3'':7-trisulfónico Naranja
- 25 59) El complejo 1:2 de cromo del áci
do 1-(3'-aminofenil)-3-metil-4-
(2''-hidroxi-1''-naftilazo)-5-pira
zolona-4':4''-disulfónico Rojo
- 30 60) El complejo 1:2 de cromo del ácido
2-fenilamino-6-(3'-nitrofenilazo)-
2':5-dihidroxinaftaleno-5':7'-disulfónico Púrpura



250436

EJEMPLO 61 - Se añade gradualmente, a 5°C., una solución de 2,42 partes de tiocianato potásico seco en 35 partes de acetona, a una solución bien agitada de 4,65 partes de cloruro cianúrico en 35 partes de acetona. La mezcla se agita durante dos horas, se filtra, y el cloruro potásico que queda sobre el filtro, se lava con un poco de acetona. A la solución de 2:4-dicloro-6-tiociano-s-triazina así obtenida, se le añade una solución, en 200 partes de agua, de 14,25 partes de la sal trisódica del compuesto amino-azoico ácido 1-amino-3-hidroxi-7-(fenilazo) naftaleno-2':3:6-trisulfónico, obtenido hidrolizando el producto obtenido acoplando ácido anilino-2-sulfónico, diazotizado, con ácido 1-acetilamino-3-naftol-3:6-disulfónico; a la mezcla se le añaden 2,65 partes de carbonato sódico y se agita durante 18 horas a 20°C. Se añade cloruro sódico en la proporción de 100 gramos por litro y el tinte precipitado se separa por filtración, se lava bien con acetona y se seca. El tinte azoico obtenido contiene nitrógeno, azufre y cloro en la relación de 7:3.65:1 (que teóricamente debería ser 7:4:1), indicando que el tinte contiene un átomo de cloro y prácticamente un grupo ciano unido al anillo triazínico.

Cuando el tejido de algodón se empapa con una solución del tinte y luego, se trata con una solución que contenga sal y alcali, y se somete a la acción del vapor, se obtienen tintes rojos de buena resistencia al lavado, y de resistencia moderada a la luz.

Si en el aislamiento del tinte se añade al



250436

producto que queda en el filtro 3 partes de una mezcla de N:N-dietilmetanilato sódico y sulfato ácido de sodio mezclados en la relación de 15 a 1, se obtiene un tinte de estabilidad superior como lo demuestran sus características perfeccionadas de teñido, cuando se aplica a materiales celulósicos, por el método anterior.

EJEMPLO 62 - Se añade una solución de 11,4 partes de tiocianato potásico seco en 200 partes de acetona, a una solución de 21,6 partes de 2:4-dicloro-6-metoxi-g-triazina, en 300 partes de acetona. La mezcla se calienta a 40°C. y se agita a esta temperatura durante 1 hora, se filtra y el cloruro potásico del filtro se lava perfectamente con acetona.

La solución de 2-cloro-4-metoxi-6-tiocianotriazina así obtenida, se añade a una suspensión de 46,5 partes de la sal disódica del compuesto obtenido acoplando ácido 2-naftilamino-4+8-disulfónico con m-toluidina, junto con 8,4 partes de carbonato ácido de sodio.

La mezcla se calienta a 40°C. y se agita a esta temperatura durante 20 horas. Después de enfriar a 20°C. el producto se separa por filtración y se lava perfectamente con acetona. La torta del filtro se mezcla con 8 partes de una mezcla, en la relación de 15:1 en peso, de N:N-dietilmetanilato sódico y sulfato ácido de sodio, y luego se seca a 60°C.

Quando se empapa tejido de algodón en una solución del tinte y alcali, se seca y luego se somete a la acción del vapor, se obtienen tonos de color amarillo.

250436



EJEMPLO 63 - Se añade una solución de 2,04 partes de tiocianato potásico en 20 partes de acetona anhidra, a una solución bien agitada de 1,94 partes de cloruro cianúrico en 16 partes de acetona anhidra, a la temperatura ambiente. El cloruro potásico que se separa, se elimina por filtración, y la solución resultante se añade, aproximadamente durante 10 minutos, a una solución agitada de 5,33 partes de la sal disódica del ácido 1-amino-4-(4'-amino) anilino-antraquinona-2:3'-disulfónico en 150 partes de agua, manteniéndose el pH de la mezcla entre 6 y 7 durante la adición, por la adición simultánea de solución normal de hidróxido sódico. La mezcla se agita luego durante 1 hora a unos 10°C., manteniéndose el pH entre 6 y 7 durante este período, y luego se filtra. A los filtrados se añade cloruro sódico equivalente a una concentración de 50 g/litro y la mezcla se agita hasta que la separación del tinte es completa. El tinte se filtra finalmente, se lava sobre el filtro con solución de cloruro sódico al 5%, luego se mezcla íntimamente con una parte de metanilato sódico, compensador, y se seca a la temperatura ambiente.

Tiñe la celulosa en un tono azul verdoso.

EJEMPLO 64 - En 1.500 partes de agua se disuelven 56,3 partes de sal de cobre de ácido ftalocianina-3-N-(3'-amino-4'-sulfofenil) sulfamida-sulfónico obtenido como luego se describe y solución acuosa 2N de hidróxido sódico suficiente para dar una solución de pH = 7. Esta solución se enfría por debajo de 10°C, y se añade gota a gota la solución en aceto-



250436

na de 2-cloro-4:6-ditiociano-s-triazina obtenida de
13,6 partes de cloruro cianúrico, por el método des-
crito en el ejemplo 1, y al mismo tiempo, solución
acuosa 2N de carbonato sódico, de tal modo que el pH
5 de la mezcla de reacción se mantenga entre 6,8 y 7.
Cuando la reacción es completa, se añaden a la mezcla
12 partes de dietilmetanilato sódico, y luego se fil-
tra. Se añade 400 partes de sal y el tinte precipita-
do se separa por filtración, se mezcla con 6 partes
10 de dietilmetanilato sódico, y se seca.

Este producto, al aplicarlo al algodón por
empapado en una solución del tinte, seguido por un
tratamiento ulterior con hidróxido sódico acuoso, pro-
porciona tintes de tono azul verdoso, y buena resis-
15 tencia al lavado.

La sal de cobre de ácido ftalocianina-3-N-
(3'-amino-4'-sulfofenil)-sulfamida-sulfónico que se
emplea como material de partida puede obtenerse como
sigue: se convierten 288 partes de ftalo cianina de
20 cobre en tetrasulfoncloruro por el método descrito
en el ejemplo 1 de la solicitud de patente nº 515.637
del Reino Unido, y la torta húmeda se suspenden en
3.000 partes de agua helada. Se añaden 336 partes de
bicarbonato sódico, luego una solución de 188 partes
25 de ácido 2:4-diaminobenceno-sulfónico en 1.500 partes
de agua, y 1.000 partes de solución normal acuosa de
bicarbonato sódico. La mezcla se agita durante 18 ho-
ras y durante este período se permite que la tempera-
tura ascienda a 25°C.; a continuación se acidifica la
30 solución azul resultante, por adición de 360 partes



250436

de ácido clorhídrico acuoso al 38%. La mezcla se filtra, y el residuo sólido se lava con ácido clorhídrico acuoso 2N y se seca para dar un polvo azul.

5 EJEMPLO 65 - Si en el Ejemplo 64 la sal de cobre de ácido ftlocianina-3-N-(3'-amino-4'-sulfofenil) sulfamida-sulfónico, se sustituye por una cantidad equivalente de sal de cobre de ácido ftalocianina-4-N-(3'-amino-4-sulfofenil) sulfamido-sulfónico (obtenido calentando sal de cobre de ácido ftalocianino-tetra-4-sulfónico en ácido clorosulfónico a 120°C. durante 4 horas y haciendo reaccionar el sulfoncloruro así obtenido con ácido 2:4-diaminobenceno-sulfónico) se obtiene un tinte análogo.

15 EJEMPLO 66 - Si en el Ejemplo 64 la sal de cobre de ácido ftalocianina-3-N-(3'-amino-4-sulfofenil) sulfamido-sulfónico se sustituye por una cantidad equivalente de sal de cobre de ácido ftalocianino-3-N-(4'-amino-3'-sulfofenil) sulfamido-sulfónico (obtenido condensando ftalocianina de cobre, clorosulfonada, con ácido 2:5-diaminobenceno-sulfónico) se obtiene un tinte análogo.

20 EJEMPLO 67 - Si en el Ejemplo 64 la sal de cobre de ácido ftalocianino-3-N-(3'-amino-4'-sulfofenil) sulfamido-sulfónico se sustituye por una cantidad equivalente de sal de cobre de ácido ftalocianino-4-N-(4'-amino-3'-sulfofenil) sulfamido-sulfónico (obtenido calentando sal de cobre de ácido ftalocianino-tetra-4-sulfónico con ácido cloro sulfónico a 120°C. durante 4 horas, y haciendo reaccionar el sulfoncloruro así obtenido con ácido 2:5-diaminoben-

25

30



- 30 -

250436

ceno-sulfónico) se obtiene un tinte análogo.

EJEMPLO 68 - Si en el Ejemplo 64 la 2-cloro-4,6-di-
tiociano-1,3,5-triazina se sustituye
por una cantidad equivalente de 2,4-dicloro-6-tiocia-
5 no-1,3,5-triazina, se obtiene un tinte dotado de pro-
piedades análogas.

EJEMPLO 69 - Si en el Ejemplo 64 la sal de cobre del
ácido ftalocianino-3-N-(3'-amino-4'-sul-
fofenil) sulfamido-sulfónico se sustituye por una can-
10 tidad equivalente de sal de ácido 3-amino-4-sulfofenil-
-aminometil ftalocianina de cobre-sulfónico, (obteni-
do como se describe a continuación, se obtiene un tin-
te análogo que proporciona un color algo más verde
que el obtenido con el tinte del ejemplo 64.

15 El ácido 3-amino-4-sulfofenilaminometil fta-
locianina de cobre sulfónico usado en el ejemplo ante-
rior, puede obtenerse como sigue.

A 20-30°C. se añaden 75 partes de ftalocia-
nina de cobre durante 2 horas, a una mezcla agitada
20 de 106 partes de ácido cloro sulfónico y 74 partes de
ácido sulfúrico (monohidratado). Luego durante 2 ho-
ras, se añaden 75 partes de paraformaldehído. La mez-
cla se calienta a 85°C. y se agita durante 16 horas;
a continuación se enfría a 40°C. Se añaden 68 partes
25 de ácido clorosulfónico, y la mezcla se calienta a
120°C. y se agita durante 3,5 horas.

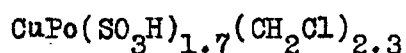
La mezcla se vierte en agua helada, y el
sólido se separa por filtración, se lava perfectamen-
te con ácido clorhídrico 2N y se escurre. El sólido
30 se suspende en 1.000 partes de solución de acetato

3 JUN



250436

potásico al 20%, durante 8 horas y luego se separa por filtración. Finalmente, se agita con 1.000 partes de ácido clorhídrico 2N y luego se separa por filtración, se lava perfectamente con ácido clorhídrico y se seca. El análisis muestra que el producto es una mezcla que tiene la constitución media



Se agitan 10 partes de la sal anterior clorometilada de cobre del ácido ftalo cianino-sulfónico, con 80 partes de agua, y se añade solución normal de hidróxido sódico hasta obtener un pH = 7. A continuación se añade una solución de 17,3 partes de la sal sódica del ácido metafenilenodiamina-sulfónico en 100 partes de agua. La mezcla se agita durante 36 horas a 60°C., se enfría y se añaden 25 partes de ácido clorhídrico concentrado. Se recoge el precipitado, se lava perfectamente con ácido clorhídrico 2N y se seca a 50°C. El análisis demuestra que este producto contiene aproximadamente 1,6 residuos de ácido metafenileno diamina-sulfónico.

N O T A

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, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España es "PROCEDIMIENTO DE

250436



FABRICACIÓN DE NUEVOS TINTES"; caracterizándose por lo siguiente.

- 5 1ª - Procedimiento de fabricación de nuevos tintes, caracterizado por comprender el hacer reaccionar entre sí una s-triazina que contenga por lo menos un átomo halógeno y, como mínimo, un grupo tiocianato, y un amino compuesto soluble en agua y coloreado, que contenga un átomo de hidrógeno reactivo, unido al grupo amino.
- 10 2ª - Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 1ª, caracterizado porque la s-triazina es la 2:4-ditiociano-6-cloro-s-triazina.
- 15 3ª - Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 1ª ó 2ª, caracterizado porque el compuesto amínico soluble en agua y coloreado que se emplea, es un compuesto aminoazoico acuosoluble.
- 20 4ª - Procedimiento, según lo especificado en las reivindicaciones anteriores, caracterizado por realizarse la estabilización de tintes acuosolubles que contienen un anillo tiocianato-s-triazina unido al resto de la molécula del tinte, a través de un átomo de nitrógeno y por comprender la estabilización el añadir a dichos tintes un compensador que proporcione una solución acuosa de pH 5 á 8 aproximadamente.
- 25 5ª - Procedimiento, según lo especificado en las reivindicaciones anteriores, caracterizado por permitir la coloración de materiales textiles que contengan grupos amino y por comprender el aplicar a di-
- 30

250436

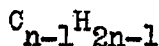


chos materiales un tinte de acuerdo con lo descrito en un medio acuoso, en condiciones débilmente alcalinas, neutras o ácidas.

5 6ª - Procedimiento, según lo especificado en las reivindicaciones anteriores, caracterizado por permitir la coloración de materiales textiles que contengan grupos hidroxilo y por comprender el aplicar a dichos materiales un tinte de acuerdo con lo descrito, en un medio acuoso en combinación con
10 un tratamiento con una sustancia alcalina.

15 7ª - Procedimiento, según lo especificado en las reivindicaciones anteriores, caracterizado por permitir la obtención de nuevos tintes en cuyos amino compuestos acuosolubles y coloreados, el grupo amino está sustituido por un grupo s-triazina que contiene por lo menos un grupo tiocianato unido a un átomo de carbono de aquél.

20 8ª - Procedimiento, según lo especificado en las reivindicaciones anteriores, caracterizado por permitir la obtención de tintes de la fórmula



25 en la que D representa el radical de un tinte acuoso-soluble; T, un anillo s-triazínico que contenga por lo menos un grupo SCN y n es un número entero positivo de 1 á 5.

30 9ª - Procedimiento, según lo especificado en las reivindicaciones anteriores, caracterizado por permitir la obtención de tintes según lo especi-



30 JUN 1959

250436

ficado en la reivindicación 8ª, en cuya fórmula D representa el radical de un tinte acuosoluble de la serie azoica.

5 10ª - Procedimiento, según lo especificado en las reivindicaciones anteriores, caracterizado por permitir la obtención de tintes según lo especificado en la reivindicación 9ª ó 10ª, en cuya fórmula T representa un grupo-2:4-ditiociano-6-s-triazinilo.

10 11ª - Procedimiento, según lo especificado en las reivindicaciones anteriores, caracterizado por permitir la obtención de composiciones de tintes estabilizados, que contengan un tinte según lo especificado en la reivindicación 7ª, y como estabilizador para el mismo un compensador que proporcione una solución acuosa de pH 5 á 8 aproximadamente.

15 12ª - Procedimiento de fabricación de nuevos tintes; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria.

20 Esta memoria consta de treinta y cuatro hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

30 JUN 1959

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED,

J. COMEZA ACEDO Y MODESTO