PATENTE DE INVENCION

I.C.I. Case Nº D.18688

330879

Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para la obtención de tintes reactivos solubles en agua".

=.=.=.=.=.=

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

=.=.=.=.=.=

Este invento se refiere a nuevos tintes reactivos azoicos solubles en agua, a los métodos de preparación de los mismos y al uso de tales tintes para teñir productos textiles.

5. Es conocido el uso de tintes que contienen

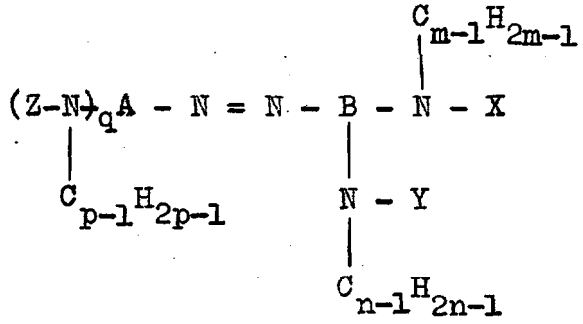
grupos capaces de reaccionar con grupos hidroxilo de la molécula de celulosa en presencia de agentes aglutinantes de ácidos, especialmente a temperaturas elevadas, con objeto de teñir fibras que contienen grupos hidroxilo, particularmente los materiales de celulosa tales como el algodón y el rayón de viscosa. Con este objeto se aplican los tintes en soluciones acuosas o en pastas de estampado acuosas y no se fija en la fibra una proporción considerable del tinte, debido a una reacción secundaria en la que el grupo hidroxilo-reactivo reacciona con agua en lugar de hacerlo con la molécula de celulosa.

Por consiguiente, ha de usarse un exceso de tinte y se deben lavar por completo los teñidos o estampados con soluciones de jabón en ebullición. El derroche de tinte y la elaboración excesiva hacen que los procedimientos de teñido o estampado resulten caros, especialmente cuando se requieren tonos profundos.

El presente invento trata de la producción de tintes reactivos solubles en agua que tienen un grado de fijación en la fibra notablemente alto y para los cuales se pueden reducir considerablemente los tratamientos de lavado. Se ha comprobado que tales propiedades se presentan en ciertos tintes azoicos que tienen, por lo menos, un núcleo de benceno o naftaleno el cual lleva dos grupos amino cada uno de los cuales, a su vez, tiene un grupo capaz de entrar en reacción con los grupos hidroxilo de la celulosa, hallándose como mínimo 3 de tales grupos amino sustituí

dos en la molécula.

Los nuevos tintes del invento se representan con la fórmula:



(1)

en la que A es un radical aromático,

B es un radical de benceno o naftaleno que puede llevar otros sustituyentes,

X, Y y Z representan grupos capaces de reaccionar con los grupos hidroxilo de la celulosa,

m, n y p representan números enteros de como máximo 6, q es 1 ó 2 y que contiene como mínimo 2 grupos de ácido sulfónico.

Como ejemplos de radicales aromáticos representados por A se pueden mencionar, por ejemplo, los radicales de benceno y naftaleno y también radicales aromáticos que contienen más de un núcleo de benceno o naftaleno, por ejemplo, radicales difenil, difeniloxido, difenilamina, estilbeno, azobenceno y fenilazonaftaleno, y también radicales aromáticos que contienen un núcleo heterocíclico, por ejemplo, radicales bentiazol o naftatriazol. Los radicales aromáticos pueden llevar sustituyentes, por ejemplo, átomos de cloro y bromo, hidroxilo, amino, metilo, alcoxi, nitro, acilamino, alquil-

y aril-carbonilo, éster carboxílico, carbamilo, ácido carboxílico, alquil- y aril-sulfonilo, grupos de sulfamilo y ácido sulfónico, así como, si así se desea, grupos adicionales de la clase representada por

$$-N(C_{p-1}H_{2p-1})-Z$$

de la fórmula (1) anterior.

El núcleo de benceno o naftaleno representado por B puede también llevar sustituyentes de la clase que se indica en el párrafo anterior. Los átomos de nitrógeno descritos están con preferencia unidos a las posiciones 1, 2 y 4 del núcleo de benceno o naftaleno.

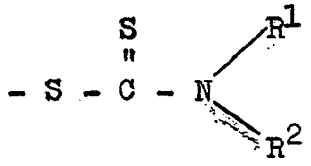
Como ejemplos de grupos que se representan por X, Y y Z, se pueden mencionar por ejemplo, los radicales $\alpha:\beta$ insaturados de ácidos alifático carboxílicos, tales como el ácido acrílico, el ácido α-cloroacrílico, ácido propiólico, el ácido maleico y los ácidos mono- y di-cloromaleicos; de manera más particular X ó Y pueden representar el radical de un ácido que contiene un átomo halógeno lábil o un grupo que se divide con facilidad para formar un anión, por ejemplo, el radical de un ácido alifático halogenado tal como el ácido cloroacético, ácidos β-cloro y β-bromopropiónicos y ácido α,β-dicloropropiónico y muy especialmente, un radical heterocíclico que contiene de 2 a 3 átomos de nitrógeno en el anillo heterocíclico y por lo menos un sustituyente lábil en un átomo de carbono del anillo. Por sustituyente lábil se quiere dar a entender un átomo o grupo que está unido

a un átomo de carbono en la posición orto de un átomo de nitrógeno del anillo heterocíclico, cuyo átomo o grupo se sustituye fácilmente por un grupo hidroxilo bajo condiciones alcalino-acuosas.

Como ejemplos de tales radicales heterocíclicos se pueden mencionar 2,3-dicloro-quinoxalina-5- ó 6-sulfonil, 2,3-dicloro-quinoxalina-5- ó 6-carbonil, 2,4-dicloro-quinazolina-6- ó 7-sulfonil, 2,4,6-tricloro-quinazolina-7- u 8-sulfonil, 2,4,7- ó 2,4,8-tricloro-quinazolina-6-sulfonil, 2,4-dicloroquinazolina-6-carbonil, 1,4-dicloroftalacina-6-carbonil y, de manera más particular, radicales s-triacina-2-il y pirimidin-2-il o 4-il que contienen, por lo menos en una de las restantes posiciones 2,4 ó 6, un átomo de bromo o, mejor, un átomo de cloro, un grupo ácido sulfónico, un grupo tiociano, y un grupo ariloxi o ariltio que contienen un sustituyente electronegativo tal como sulfofenoxi, sulfofeniltio, nitrosulfofenoxi, disulfofenoxi y sulfonaftoxi; o un grupo de la fórmula:

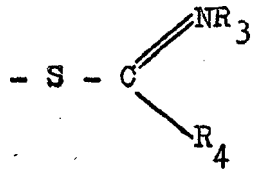
(2)

en la que Y' representa el 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; o un amonio cuaternario o grupo piridinio; o un grupo de la fórmula:



(3)

en la que R^1 y R^2 cada uno representa el mismo o diferente grupo alquilo, cicloalquilo, arilo o aralquilo, o R^1 y R^2 juntos forman, junto con el átomo de nitrógeno, un anillo heterocíclico de 5- ó 6- miembros; o un grupo de la fórmula:



(4)

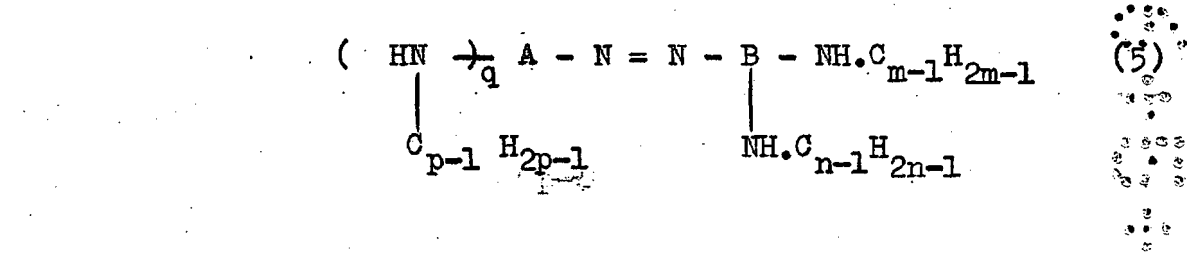
en la que R_3 y R_4 pueden ser lo mismo o diferente y cada uno representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, arilo o aralquilo.

En los casos en que el anillo de pirimidina o el anillo de triacina lleva un solo sustituyente lábil, dicho anillo puede tener un sustituyente no-lábil en el restante átomo o átomos de carbono.

Por un sustituyente no-lábil se quiere dar a entender un grupo que está ligado por un grado de afinidad covalente a un átomo de carbono del núcleo de triacina o pirimidina, cuyo grado de afinidad no se quiebra bajo las condiciones que se emplean para aplicar el tinte reactivo. Como ejemplos de tales sustituyentes se pueden mencionar los grupos amino e hidroxilo primarios, también los grupos amino mono-

o di-sustituídos, los grupos hidroxilo eterificados y mercapto eterificados; en el caso de los grupos amino sustituídos se incluyen, por ejemplo, los grupos mono- y di-alquilamino en los cuales los grupos alquilo contienen de preferencia 4 átomos de carbono como máximo, y los que también pueden contener tales sustituyentes como átomos de cloro o grupos hidroxilo, alcoxi o sulfato; y grupos fenilamino o naftilamino con preferencia los que contienen sustituyentes de ácido sulfónico; en el caso de los grupos hidroxilo y mercapto se incluyen por ejemplo,los grupos alcoxi y alquiltio, con preferencia los de peso molecular bajo, v.g., los que tienen hasta 4 átomos de carbono y los grupos fenoxi, feniltio, naftoxi, y naftiltio; como ejemplos particulares de todas estas clases se pueden mencionar metilamino, etilamino, dimetilamino, β-hidroxietilamino, di-(β-hidroxietil)amino, β-cloro--etilamino, ciclohexilamino, anilino, sulfofenilamino, disulfofenilamino, N-metil-sulfofenilamino, N-β--hidroxietilsulfofenilamino, carboxifenilamino, y sulfocarboxifenilamino y los grupos sulfocarboxifenil--amino, metoxi, etoxi y butoxi, fenoxi, metilfenoxi, clorofenoxi y feniltio. Entran en la categoría de sustituyentes no-lábiles los átomos de cloro o los grupos ciano, nitro, carboxi o carbalcoxi en la posición 5- de un radical pirimidinil.

Según una característica adicional del invento se proporciona un procedimiento para la fabricación de los nuevos tintes azoicos que comprende la interacción de un compuesto azoico de la fórmula:

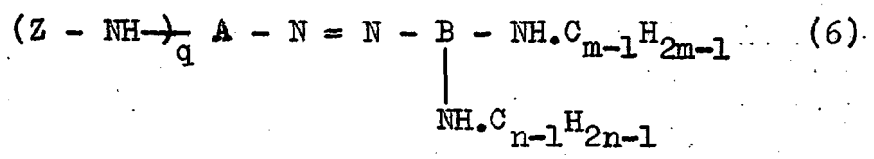


(5)

en la que A, B, m, n, p y q tienen los significados indicados anteriormente con (q + 2) proporciones moleculares de un reactivo apropiado para reemplazar un átomo de hidrógeno de una amina orgánica por un grupo capaz de reaccionar con los grupos hidroxilo de la celulosa formando un grado de afinidad covalente entre el tinte y la molécula de celulosa, v.g., el haluro de ácido o el anhídrido de un ácido que contiene tal grupo.

A lo largo de esta memoria se usa el término "un reactivo como el que aquí se define" para referirnos a tal reactivo.

En una modificación del procedimiento anterior, se hace reaccionar un compuesto azoico de la fórmula:



(6)

en la que A, B, Z, m, n y q tienen los significados indicados antes, con dos proporciones moleculares de un reactivo como el que se define anteriormente,

En una segunda modalidad del procedimiento anterior se reacciona un compuesto azoico de la fórmula:

$$(Z - NH \rightarrow_{q} A - N = N - \underset{\underset{NH.Y}{|}}{B} - NH.C_{m-1}H_{2m-1} \qquad (7)$$

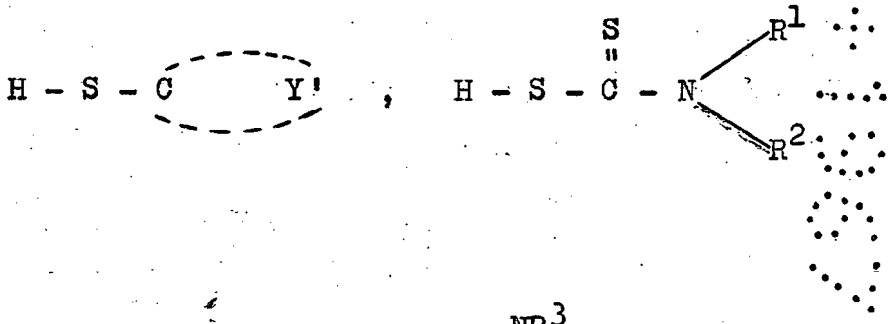
en la que A, B, Y, Z, m, y q, tienen los significados expuestos anteriormente, con una proporción molecular de un reactivo como el que se define antes.

Se puede llevar a cabo fácilmente el tratamiento del compuesto azoico con el reactivo agitando una solución acuosa del compuesto con una suspensión o solución acuosa del reactivo, pudiendo variarse la temperatura de reacción de 0° a 100°C ya que debe elegirse ésta con la consideración debida a una reacción secundaria en la cual el agua reacciona con el reactivo e hidroliza el grupo capaz de reaccionar con la fibra.

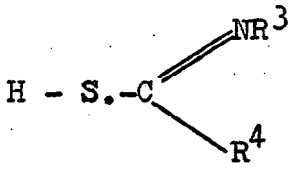
Como ejemplos de reactivos que se pueden usar se citan, los anhídridos o haluros de ácido, de ácidos alifáticos $\alpha:\beta$-insaturados tales como anhídrido cloromaleico, cloruro de propiolilo y cloruro de acrililo, los cloruros de ácido de ácidos alifático halogenados tales como cloruro de cloracetilo, cloruro de sulfocloracetilo, cloruro de β-bromo y β-cloropropionilo y cloruro de α,β-dicloropropionilo, y de preferencia, compuestos heterocíclicos que contienen por lo menos 2 átomos de nitrógeno en los anillos heterocíclicos y que contienen 2 o más átomos de halógeno, especialmente cloro, en la posición <u>orto</u> de los átomos de nitrógeno, tales como cloruro de 2,3-dicloroquinoxalina-5- y ácido 6-carboxílico cloruros de 2,3-

dicloro-quinoxalina-5- y 6-sulfofenil, cloruros de 2,4-dicloro-quinazolina-6- y 7-sulfofenil, cloruros de 2,4,6-tricloro-quinazolina-7- y 8-sulfofenil, cloruros de 2,4,7- y 2,4,8-tricloro-quinazolina-6-sulfofenil, cloruro de 2,4-dicloro-quinazolina-6-carboxililo, cloruro de 1,4-dicloro-ftalacina-6-carboxililo, 2,4,6-tribromo y tricloro-pirimidinas, 2,4,5,6-tetracloro-pirimidina, 5-metil-2,4,6-tricloropirimidina, 5-nitro-2,4,6-tricloropirimidina, 2,4-tricloro-5-nitro-6-metil-pirimidina, 2,4-dicloro-5-nitropirimidina, 2,4,6-tricloro-5-cianopirimidina, 5-carboetoxi-2,4-dicloro-pirimidina, 5-carboxi-2,4-dicloro-pirimidina, bromuro cianúrico y, con preferencia, cloruro cianúrico y los productos de condensación primaria del bromuro cianúrico o cloruro cianúrico con amoníaco, un sulfito o tiocianato alcalino o un órganotiol, compuesto hidroxi o una amina orgánica primaria o secundaria, por ejemplo, metanol, etanol, isopropanol, fenol, o-, m- y p-clorofenoles, o-, m- y p-cresoles, o-, m- y p-sulfofenoles, tiofenol, ácido tioglicólico, ácido dimetil-ditiocarbámico, mercaptobenztiazol, tioacetamida, metil-, dimetil-, etil-, dietil-, n-propil-, iso-propil-, butil-, hexil- o ciclohexilamina, toluidina, piperidina, morfolina, metoxietil-amina, etanol-amina, ácido aminoacético, anilina-2:5-, 2:4 y 3:5-ácidos disulfónicos, ácidos metanílico, ortanílico y sulfanílico, ácidos 2,3- y 4-aminobenzoicos, ácidos 4- y 5-sulfo-2-aminobenzoicos, ácido 5-amino-2-hidroxibenzoico, ácido 2-aminoetanesulfónico, ácidos aminonaftaleno mono- y di-sulfónico y ácido N-metil-aminoetano sulfónico;

también, los productos de condensación del cloruro cianúrico con sulfitos alcalinos, tiocianatos alcalinos, fenoles y tiofenoles que contienen un sustituyente electronegativo, y compuestos de las fórmulas:

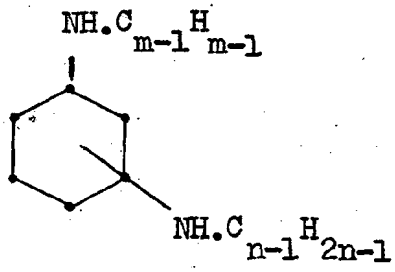


y

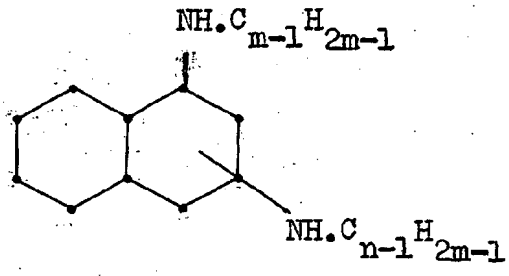


en las que Y', R^1, R^2, R^3 y R^4 tienen los significados antes indicados.

Pueden obtenerse los compuestos azoicos apropiados para uso en la fabricación de los nuevos tintes, por ejemplo, diazotizando una dinitro anilina, copulando el compuesto de diazonio resultante con un componente de copulación que contenga por lo menos un grupo amino y reduciendo el grupo nitro a amino. Sin embargo se prefiere usar compuestos azoicos obtenidos por la copulación de compuestos de diazonio aromáticos, que contienen un grupo acetilamino, con un componente de copulación que tenga un núcleo de benceno o naftaleno que lleve dos grupos amino, y de manera más especial un componente de copulación de la fórmula:



(8)



(9)

en las que el núcleo de benceno o naftaleno puede llevar sustituyentes adicionales, e hidrolizando el compuesto resultante.

Se pueden obtener otros compuestos azoicos apropiados copulando una diamina aromática tetrazotizada con dos moles de dicho componente de copulación.

Como ejemplos de componentes de copulación de la fórmula (8) o de la fórmula (9) se pueden citar 1,3-diaminobenceno, 3-metilaminoanilina, 2-metil- y 2-metoxi-1:3-diaminobenceno y 1:3, 1:5- y 1:7-naftilenodiaminas.

Se puede utilizar de manera alternativa un derivado monoacilo de un componente de copulación de fórmula (8) o (9), hidrolizándose el compuesto azoico para eliminar el grupo acilo.

Como ejemplos de aminas aromáticas o de sus derivados monoacilados que pueden utilizarse para la

preparación de los compuestos azoicos de la fórmula (5), se pueden citar ácido 4,4'-diaminoestilbeno-2,2'-disulfónico, ácido 4,4'-diaminodifenil-2,2'-disulfónico, ácido 4-acetilamino-4'-aminoestilbeno-2,2'-disulfónico, ácidos 4-N-acetilamino-1-aminonaftaleno-6- (y 7)-sulfónicos y ácidos 6-N-acetilamino-2-aminonaftaleno-4,8 disulfónicos, también los compuestos azoicos que se obtienen por la copulación de sales diazónicas de tales aminas aromáticas con componentes de copulación que contengan un grupo amino diazotizable, por ejemplo, 2-metoxi-5-metilanilina, 2:5-dimetoxianilina, 2-metoxianilina, 2-carboxianilina, 2-metilanilina, 3-metilanilina, 3-ureidoanilina, 3-acetilaminoanilina y ácidos 1-naftilamina-6- (y 7) sulfónicos.

Se pueden conseguir los compuestos azoicos de la fórmula (6) al condensar una poliamina aromática de fórmula $(NH_2) - A - NH_2$ (10) con q moles de un reactivo como el que aquí se define, diazotizando la monoamina aromática resultante, y copulando el compuesto diazonio resultante con un componente de copulación de fórmula (8) o de fórmula (9).

Se pueden obtener los compuestos azoicos de fórmula (7) condensando una poliamina aromática de fórmula (10) con q moles de un reactivo como el que aquí se define, diazotizando la monoamina aromática resultante, y copulando el compuesto de diazonio resultante con un componente de copulación de fórmula:

$$\begin{matrix} H.B - NH.C_{m-1}H_{2m-1} \\ | \\ NH.Y \end{matrix} \qquad (11)$$

Como ejemplos de poliaminas de fórmula (10) se pueden citar ácido 2,6-diaminonaftaleno-4,8-disulfónico, m-fenileno-diamina y ácido 1,3-fenileno diamina--4-sulfónico, también los compuestos aminoazoicos que se obtienen al diazotizar el derivado monoacilado de una diamina aromática, de la cual se han citado antes una cantidad de ejemplos, copulando el producto con un componente de copulación que contenga un grupo amino diazotizable, de los cuales se han citado antes una cantidad de ejemplos, e hidrolizando el producto resultante.

Se pueden conseguir los componentes de copulación de la fórmula (11) haciendo reaccionar una diamina de fórmula $H.B - NH.C_{n-1}H_{n-2}$, por ejemplo,

NH_2

m-fenileno diamina, 3-metilamino anilina, 2-metil- y 2-metoxi-1,3-diamino-bencenos y 1,3-, 1,5- y 1,7-naftilendiaminas, con un mol de un reactivo como el que aquí se define.

En otra modalidad del procedimiento del invento, se pueden obtener los tintes de fórmula (1) en la que A, B, m, n, p y q tienen los significados indicados antes y X, Y y Z representan grupos 2-cloro--s-triacin-6-il en los que la posición 4 del núcleo de triacina lleva un grupo amino o amino sustituído, por medio de la reacción de un tinte de fórmula (1) en la que A, B, m, n, p y q tienen los significados indicados antes y X, Y y Z cada uno representa un grupo 2,4-dicloro-s-triacin-6-il con (q + 2) moles

de amoníaco o de una amina.

Los nuevos tintes azoicos pueden separarse por medio de las técnicas de separación de costumbre en los tintes solubles en agua, por ejemplo, por secado de pulverización o precipitando el tinte en la forma de su sal sódica al añadirle cloruro sódico al medio de reacción y filtrando y secando el precipitado resultante.

Los nuevos tintes azoicos del invento son valiosos para teñir productos textiles tales como algodón, lino y rayón de viscosa. Los nuevos tintes azoicos se pueden aplicar, para teñir los productos textiles de celulosa, bien por un procedimiento de teñido o bien de estampado, de preferencia en unión de un tratamiento con un agente aglutinante de ácidos tal como carbonato o bicarbonato sódico o una sustancia como el tricloroacetato sódico que con el calor libera un agente aglutinante de ácido, llevándose a cabo dicho tratamiento antes, durante o después de la aplicación del tinte. Cuando se aplican de esta manera a los productos textiles de celulosa, los nuevos tintes azoicos producen tonos que poseen excelente resistencia a los tratamientos húmedos, como el lavado, y se distinguen por la eficacia con la que el tinte reacciona con la molécula de celulosa.

Los ejemplos siguientes en los que las partes son en peso, ilustran pero en modo alguno limitan este invento:

Ejemplo 1

Se disuelven 16 partes de la sal disódica

del compuesto triaminoazoico que se obtiene por la copulación de ácido 6-acetilamino-2-aminonaftaleno-4:8-disulfónico diazotizado con m-aminoacetanilida en un medio ácido e hidrolizándolo a continuación para dividir los grupos acetilaminos, en 200 partes de agua, y esta solución se añade a una solución de 36 partes de la sal sódica de 2:4-dicloro-6-(3'-sulfofenilamino)-s-triacina en 200 partes de agua y 135 partes de acetona. Se calienta la mezcla a 45-50°C. durante 5 horas, manteniéndose el pH en 7 añadiendo una solución acuosa al 10% de carbonato sódico. Se trata la mezcla con un 10% de cloruro potásico, se filtra y se seca entonces el residuo del filtro.

La composición tinte así obtenida contiene 3 átomos de cloro hidrolizable por molécula. Cuando se aplica el tinte a productos textiles de celulosa, en unión de un tratamiento con un compuesto aceptor de ácidos, posee una excelente fijación y produce tonos amarillo rojizos que tienen muy buena resistencia al lavado y a la luz. Por ejemplo, cuando se trata el rayón de viscosa en una proporción de líquido : géneros de 30:1 a 80°C. en presencia de 30-45 g./l. de sal durante 30 minutos, se le añade a continuación 10 g./l. de carbonato sódico y se continúa el teñido durante 2 horas, se fija cerca de un 95% del tinte.

Ejemplo 2

Se añade una solución de 18,78 partes de la sal disódica al compuesto diazoico obtenido por la copulación de una proporción molecular de ácido bencidina-2:2'- disulfónico tetrazotizado con dos proporciones moleculares de 1:3 fenilendiamina en

un medio ácido, en 250 partes de agua, a una solución de 41,16 partes de la sal sódica de 2:4-dicloro-6-(3'--sulfofenilamino)-s-triacina en una mezcla de 150 partes de agua y 170 partes de acetona. Se agita la mezcla durante 3 horas a 45-50°C., manteniéndose el pH de la mezcla en 7 por la adición de una solución acuosa al 10% de carbonato sódico. Se añaden 80 partes de cloruro sódico y el compuesto una vez precipitado se filtra y luego se seca.

La composición tinte así obtenida contiene 3,6 átomos de cloruro hidrolizable por molécula. Cuando se aplica el tinte a los productos textiles de celulosa, en unión de un tratamiento con un agente aceptor de ácidos, posee una excelente fijación y produce tonos amarillo rojizos que tienen muy buena resistencia al lavado y a la luz.

Ejemplo 3

Se copula ácido 6-acetilamino-2-naftilamina--4:8-disulfónico con una proporción molecular de m--fenilendiamina en un medio ácido y se convierte el grupo acetilamino en amino por hidrólisis con ácido clorhídrico. Se añade gradualmente a 0-5°C, una solución de 12 partes de la sal disódica del compuesto monoazoico de triamina así obtenido en 200 partes de agua, a una suspensión de 14,0 partes de cloruro cianúrico en 120 partes de acetona, 50 partes de agua y 50 partes de hielo. Se agita la mezcla durante 3 horas a 0-5°C. y luego se neutraliza el pH en 7,0 añadiendo una solución acuosa al 10% de carbonato sódico. Se añade a la mezcla anterior una solución de 16,8

partes de la sal sódica de 2-metil-5-sulfoanilina en 100 partes de agua y ésta última mezcla se agita a 45-50°C. durante 3 horas manteniéndose el pH en 7 por la adición de una solución acuosa al 10% de carbonato sódico.

La composición de tinte que se obtiene de esta manera contiene 2,87 átomos de cloro hidrolizable por molécula. Cuando se aplica el tinte a los productos textiles de celulosa, en unión con un agente aglutinante de ácidos, posee una excelente fijación y produce tonos amarillos rojizos que tienen una resistencia óptima al lavado y a la luz.

Ejemplo 4

Se añade una solución de 3,9 partes de la sal sódica de ácido metanílico en 50 partes de agua, gota a gota a menos de 5°C., a una suspensión de 3,7 partes de cloruro cianúrico en 40 partes de acetona y 40 partes de agua. Se agita la mezcla durante una hora a menos de 5°C., manteniéndose el pH de la solución en 7 por la adición de una solución acuosa de carbonato sódico. Se añade después gota a gota una solución de 2,2 partes de m-fenilendiamina en 150 partes de agua. Se calienta la mezcla a 30°C. durante media hora, manteniéndose el pH de la solución en 7 por la adición de una solución acuosa al 10% de carbonato sódico.

Se añade gota a gota una solución de 4,2 partes de la sal sódica de ácido 1,3-fenilendiamina--4-sulfónico en 50 partes de agua, a una suspensión de 3,7 partes de cloruro cianúrico en 40 partes de

acetona y 40 partes de agua. Se agita la mezcla durante una hora a menos de 5°C. manteniéndose el pH de la solución en 7 por la adición gradual de una solución acuosa al 10% de carbonato sódico. Después se le añaden a la mezcla 10 partes de una solución acuosa 2N de nitrito sódico seguida de 6 partes de ácido clorhídrico concentrado. Se agita la mezcla a 0°-5°C. durante 30 minutos y luego se elimina el ácido nitroso por la adición de ácido sulfámico. Se añade la mezcla agitándola con rapidez, a menos de 5°C, a la solución de 1-(4'-cloro-6'-metanilino-1':3':5'-triacin-2'-ilamino)-3-aminobenceno y entonces se eleva el pH a 6 por la adición gradual de una solución acuosa al 10% de carbonato sódico. Se agita la mezcla durante 2 horas hasta completar la copulación.

Se añade, por debajo de 5°C, una solución de 6,0 partes de la sal disódica de anilina-3:5-ácido disulfónico en 60 partes de agua, a una suspensión de 3,7 partes de cloruro cianúrico en 40 partes de acetona y 40 partes de agua. Se agita la mezcla durante una hora a menos de 5°C. manteniéndose el pH de la solución en 7 por la adición gradual de una solución acuosa al 10% de carbonato sódico. Se añade la suspensión monoazoica a esta solución. Se calienta la mezcla durante 2 horas a 40°C, manteniendo el pH de la solución en 7 por la adición gradual de una solución acuosa al 10% de carbonato sódico. Se precipita el tinte por la adición de 90 partes de cloruro sódico y se separa por filtración. Se lava el producto filtrado con 50 partes de acetona y se deja secar.

El tinte contiene 3,6 átomos de cloro hidrolizable por molécula. Cuando se aplica el tinte a los productos textiles de celulosa, en unión de un tratamiento con agente aglutinante de ácidos, produce tonos naranja que poseen buena resistencia al lavado y a la luz.

El cuadro siguiente indica los tonos de nuevos tintes adicionales del invento que se obtuvieron como se explica en los ejemplos 1 y 2 condensando el compuesto poliamino-azoico, indicado en la primera columna, con el compuesto heterocíclico (B), indicado en la segunda columna del cuadro, utilizando una proporción de una molécula de este último por cada grupo amino presente en el compuesto poliamino azoico.

Ejemplo	Compuesto poliaminoazoico	Compuesto heterocíclico (B)	Tono
5	Acido 4:4'-bi(2":4"-diaminofenil-1"-azo)-difenil-2:2'-disulfónico	2:4-dicloro-6-(3'-sulfenilamino)-s-triacina (4 molec.)	Amarillo rojizo
6	Acido 6-amino-2(2':4'-diaminofenilazo)-naftaleno-4:8-disulfónico	2:4-dicloro-6-(sulfofenilamino)-s-triacina	Amarillo rojizo
7	id.	2:4-dicloro-6-(2'-metil-5'-sulfo-fenilamino)-s-triacina	Amarillo rojizo
8	id.	2:4-dicloro-6-(2'-metil-4'-sulfo-fenilamino)-s-triacina	Amarillo rojizo
9	id.	2:4'-dicloro-6-(2'-carboxi-4'-sulfo-fenilamino)-s-triacina	Amarillo rojizo
10	id.	2:4-dicloro-6-(3':5'-disulfofenil-amino)-s-triacina	Amarillo rojizo
11	2':3:4'-triamino-6-sulfo-1:1'-azo-benceno	2:4-dicloro-6-(3'-sulfofenilamino)-s-triacina	Amarillo rojizo
12	id.	2:4-dicloro-6-(4'-sulfofenilamino)-s-triacina	Amarillo rojizo
13	id.	2:4-dicloro-6-(3':5'-disulfofenil-amino)-s-triacina	Amarillo rojizo
14	2':4:4'-triamino-6-sulfo-1:1'-azo-benceno	2:4-dicloro-6-(3'-sulfofenilamino)-s-triacina	Amarillo rojizo
15	2':4:4'-triamino-6-sulfo-1:1'-azo-benceno	2:4-dicloro-6-(2'-metil-5'-sulfo-fenilamino)-s-triacina	Amarillo rojizo

Ejemplo	Compuesto poliaminoazoico	Compuesto heterocíclico (B)	Tono
16	Acido 6-amino-2-(2':4'-diaminofenilazo)-naftaleno-4:8-disulfónico	2:4-dibromo-6-(3'-sulfofenilamino)-s-triacina	Amarillo rojizo
17	Acido 4-amino-4'-(2":4"-diaminofenilazo)-estilbeno-2:2'-disulfónico	2:4-dicloro-6-(3'-sulfofenilamino)-s-triacina	Amarillo rojizo
18	id.	2:4-dicloro-6-(3':5'-disulfofenil-amino)-s-triacina	Amarillo rojizo
19	id.	2:4-dicloro-6-(2'-metil-5'-sulfo-fenilamino)-s-triacina	Amarillo rojizo
20	Acido 6-amino-2-(2':4'-diamino-3'-metil-fenilazo)naftaleno-4:8-disulfónico	2:4-dicloro-6-(3'-sulfofenilamino)-s-triacina	Amarillo rojizo
21	Acido 6-amino-2-(2'-amino-4'-N-metil-amino-fenilazo)naftaleno-4:8-disulfónico	id.	Amarillo rojizo
22	Acido 1-amino-4-(2':4'-diaminofenilazo)-naftaleno-7-sulfónico	2:4-dicloro-6-(3'-sulfofenilamino)-s-triacina	Naranja
23	Acido 2,2':5'-dimetil-4'(2":4"-diamino-fenilazo)fenilazo 7-6-aminonaftaleno--4:8-disulfónico	2:4-dicloro-6-(3':5'-disulfofenil-amino)-s-triacina	Naranja
24	Acido 2-4'-(2",4"-diaminofenilazo)2'-aminofenilazo 7-6-aminonaftaleno-4,8-disulfónico	2,4-dicloro-6-(3'-sulfofenilamino)-s-triacina	Pardo
25	id.	2,4-dicloro-6-(2'-metil-5'-sulfo-fenilamino)-s-triacina	Pardo

Ejemplo 26

Se diazotiza 6-amino-2-(5'-ciano-2':6'-di--cloropirinidin-4'-ilamino)-naftaleno-4:8-disulfónico y se copula con una proporción equimolecular de m--fenilenediamina en un medio ácido. Se añade una solución de 6,5 partes de la sal disódica del compuesto monoazoico así obtenido en 100 partes de agua, agitándolo a una suspensión de 6,4 partes de 2-(3'-sulfo--fenilamino)-4:6-dicloro-s-triacina en 40 partes de acetona y 80 partes de agua. Se calienta la mezcla a 40°C. durante 3 horas manteniendo el pH en 7 por la adición de una solución acuosa de carbonato sódico. Se añaden 20 partes de cloruro sódico, se filtra la mezcla y luego se deja secar el residuo del filtro.

El tinte que se obtiene de esta manera contiene 3,3 átomos de cloro hidrolizable por molécula. Cuando se aplica el tinte a los productos textiles de celulosa, en unión de un tratamiento con agente aglutinante de ácidos, produce tonos amarillo rojizos que tienen buena resistencia al lavado y a la luz.

El siguiente cuadro muestra tonos de más ejemplos de los nuevos tintes del invento que se han obtenido por el procedimiento general del ejemplo 26, copulando una sal diazoica del compuesto amino indicado en la segunda columna del cuadro, con el componente de copulación, indicado en la tercera columna, y condensando el compuesto amino azoico con una proporción equivalente de un agente acilador, indicado en la cuarta columna del cuadro.

Ejemplo	Compuesto amino	Componente de copulación	Componente heterocíclico	Tono
27	Acido 6-amino-2'-5'-ciano-2':6'-dicloropirimidin-4'-ilamino)	1:3-diaminobenceno	2:4-dicloro-6-(3':5'-disulfofenilamino)-s-triacina	Amarillo rojizo
28	id.	2-metil-1:3-diaminobenceno	2:4-dicloro-6-(3':5'-disulfofenilamino)-s-triacina	id.
29	Acido 6-amino-2-(β-cloropropionilamino)naftaleno-4:8.	1:3-diaminobenceno	2:4-dicloro-6-(3'-sulfofenilamino)-s-triacina	id.
30	Acido 6-amino-2(2':5':6'-tricloropirimidin)naftaleno-4:8-disulfónico	id.	2:4-dicloro-6-(3'-sulfofenilamino)-s-triacina	id.
31	Acido 6-amino-2-(4'-cloro-6'-metoxi-triacin-2'-ilamino)-naftaleno-4:8-disulfónico	id.	2:4-dicloro-6-(3':5'-disulfofenilamino)-s-triacina	id.

N O T A

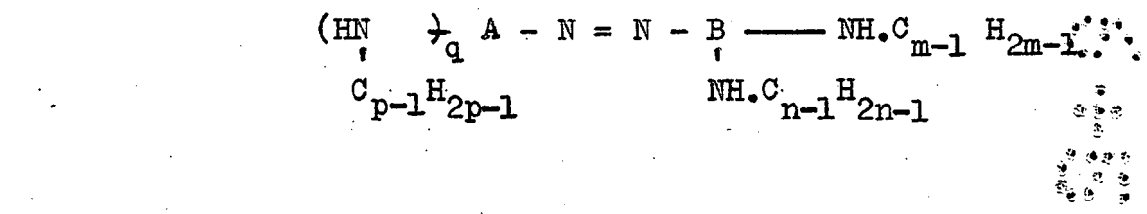
Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento se refiere a una solicitud de patente británica, presentada con fecha 3 de septiembre de 1965, número 37695/65, acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE TINTES REACTIVOS SOLUBLES EN AGUA"; caracterizándose por lo siguiente:

1ª.- Procedimiento para la obtención de tintes reactivos solubles en agua, de fórmula general:

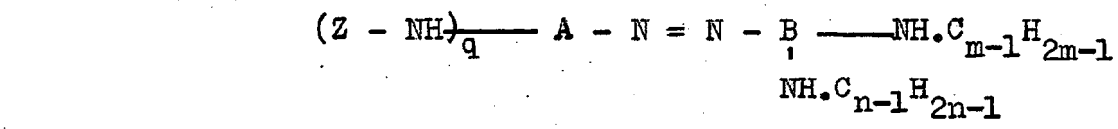
$$(Z - \underset{C_{p-1}H_{2p-1}}{N}\rangle_q A - N = N - B(\overset{C_{m-1}H_{2m-1}}{N} - X)(\overset{C_{n-1}H_{2n-1}}{N} - Y) \qquad (1)$$

en la que A es un radical aromático, B es un radical benzeno o naftaleno que pueden llevar otros componentes, X, Y y A representan grupos capaces de entrar en reacción con los grupos hidroxilo de la celulosa, m, n y p representan números enteros de 6 por lo menos, q es 1 ó 2 y que contienen al menos 2 grupos de ácido

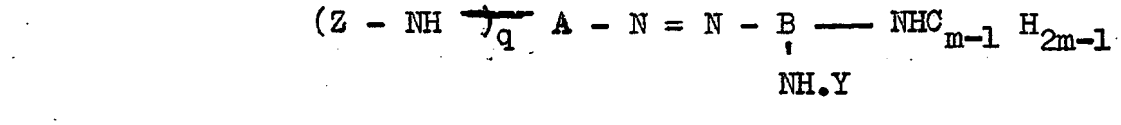
sulfónico, caracterizado porque se provoca la interacción de un compuesto azoico de la fórmula general:



en la que A, B, m, n, p y q tienen los significados indicados anteriormente, con(q+2) proporciones moleculares de un reactivo apropiado para reemplazar un átomo de hidrógeno de una amina orgánica por un grupo capaz de reaccionar con los grupos hidroxilo de la celulosa con la formación de un enlace covalente entre el tinte y la molécula de celulosa; o la interacción de un compuesto azoico de la fórmula:



en la que A, B, Z, m, n y q tienen los significados indicados, con 2 proporciones moleculares de dicho reactivo; o la interacción de un compuesto azoico de la fórmula:



en la que A, B, Y, Z, m y q tienen los significados indicados, con 1 proporción molecular de dicho reactivo.

2ª.- Procedimiento, según la reivindicación

1ª, caracterizado porque el reactivo es cloruro cianúrico o el producto de condensación primaria de cloruro cianúrico con amoníaco o un organotiol, compuesto hidroxi o una amina orgánica primaria o secundaria.

3ª.- Procedimiento, según la reivindicación 2ª, caracterizado porque el compuesto azoico se hace reaccionar con una proporción molecular de cloruro cianúrico por cada grupo amino presente en el compuesto azoico y el producto resultante se hace reaccionar con una proporción molecular de amoníaco o una amina primaria o secundaria para cada grupo 2,4-dicloro-s-triazina así introducido.

4ª.- Procedimiento, según las reivindicaciones 2ª ó 3ª, caracterizado porque la citada amina primaria o secundaria es ácido ortanílico, metanílico o sulfanílico o anilina-2,4-, 2,5- o ácido 3,5-disulfónico.

5ª.- "Procedimiento para la obtención de tintes reactivos solubles en agua"; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

Esta memoria consta de veintisiete hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 3/9/66

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.-

J. GOMEZ ACEBO Y MODET
p. p. Firmado: A. GARCIA BRAVO