



364539

PATENTE DE INVENCION

Ref: ICI Case D.20889 (1)-SPAIN.

Memoria Descriptiva

sobre:

SPAIN	INDUSTRIAL
C	09
B	

"Procedimiento para la producción de tintes reactivos de la serie triazínica".

=====

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

=====

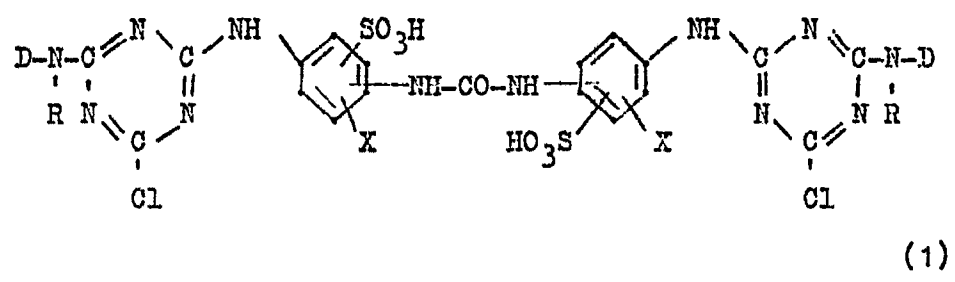
Este invento se refiere a un procedimiento para preparar nuevos tintes reactivos de la serie triazínica, útiles para el teñido de géneros textiles celulósicos.

5. La manufactura de tintes reactivos condensando



5. tintes azóicos con haluros cianúricos y después condensando dos moles del derivado resultante de dicloro-s-triazina con una variedad de diaminas, se describe, por ejemplo, en la memoria descriptiva provisional de la patente británica número 854.432. El presente invento se basa en la observación de que se pueden obtener tintes valiosos reactivos con celulosa de una manera análoga utilizando ácido N,N'-difencil-úrea disulfónico como diamina de enlace.

10. Según el invento se proporcionan nuevos tintes reactivos representados por la fórmula general:



en la que R representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, X es H, CH₃ ó Cl y D-N - representa el radical de un compuesto coloreado hidrosoluble que contiene un grupo -NHR.

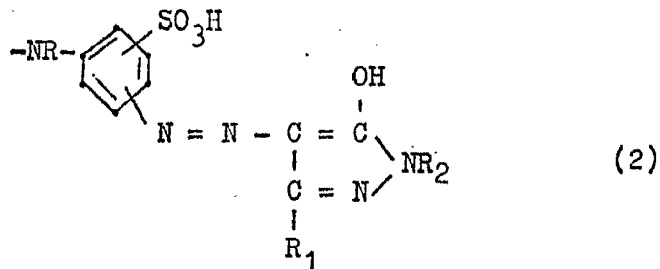
15. En la fórmula anterior, el radical D puede representar, por ejemplo, el radical de un compuesto coloreado hidrosoluble de la serie azóica, antraquinónica, o ftalocianínica, v.g., un tinte mono o diazóico que puede o no estar metalizado.

20. Los grupos aminos en los anillos benceñicos ilustrados pueden estar en posición meta- o para- entre sí y el grupo SO₃H de cada uno puede ir situado en cualquiera de los lugares restantes en el núcleo. No obstante, es preferible en general que los grupos NH estén en posición para entre

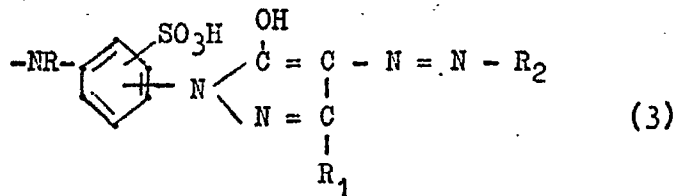


sí y que los grupos ácido sulfónico estén en posición orto al grupo -NH CONH-.

- Así, una clase preferida de tintes es aquella que se caracteriza porque el grupo de enlace es un radical de ácido de difenilúrea-2,2'-disulfónico-4,4'-divalente y D-NR es el radical de un compuesto fenilazopirazolona que contiene un grupo NHR y una pluralidad de grupos hidrosolubilizantes, v.g., DNR representa un radical de la fórmula:



o un radical de la fórmula:



10. en la que R₁ representa un grupo metilo o un ácido carboxílico o grupo amida de ácido carboxílico; R₂ representa un radical de benceno o naftaleno que puede estar sustituido, v.g., por Cl, CH₃, OCH₃, NHCOCH₃, CO₂H y en particular SO₃H.

15. Dichos tintes se distinguen por su valía al ser utilizados en el teñido empleando métodos de agotamiento, que se caracterizan porque ofrecen un grado de fijación dentro



- de una amplia gama de relaciones de líquido a géneros no poseidos por los tintes reactivos disponibles en el mercado. Al mismo tiempo, los nuevos tintes proporcionan tonalidades con una solidez muy buena a la luz, mientras que los tintes conocidos anteriormente de estructura similar suelen ser deficientes en esta propiedad.
- 5.

El invento proporciona también un procedimiento para la manufactura de los nuevos tintes reactivos que comprende el hacer reaccionar cloruro cianúrico, en cualquier orden, con un mol de un tinte hidrosoluble de la fórmula:

10.



y con medio mol de un ácido diaminodifenilúrea disulfónico que puede contener CH_3 ó Cl como sustituyente en cada anillo bencénico.

- El procedimiento anterior puede llevarse a la práctica convenientemente agitando una suspensión del cloruro cianúrico en un medio acuoso con el tinte de la fórmula (4) a una temperatura de 0 a 20°C hasta que un átomo de cloro del cloruro cianúrico ha sido reemplazado por el radical del tinte, añadiendo después la diamina y continuando la reacción a una temperatura ligeramente superior, normalmente del orden de 30 a 50°C, hasta que un segundo átomo de halógeno en el núcleo de la triazina ha reaccionado con cada grupo amino. Alternativamente, el cloruro cianúrico puede hacerse reaccionar primero con la diamina a la temperatura inferior para formar un derivado de bis-(diclorotriazina) y después con el tinte a la temperatura superior. Las condensaciones se llevan a cabo preferentemente a un pH de 4 a 7, añadiendo agente de condensación de ácido para neutralizar el ácido clorhídrico a medida que se desprende durante la reacción.
- 15.
- 20.
- 25.



Cuando la reacción es completa, los nuevos tintes reactivos pueden aislarse empleando técnicas normales adaptadas para el aislamiento de tintes reactivos hidrosolubles, por ejemplo, salificación y filtración, o deshidratando por aspersión la mezcla de reacción en la que se ha formado el tinte. Si así se desea, se pueden añadir estabilizadores, por ejemplo, bifosfatos de metal alcalino.

5.

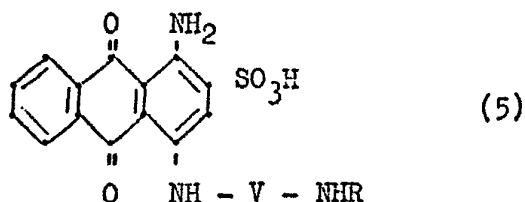
Como ejemplos de ácidos diaminodifenilúrea disulfónicos que pueden emplearse, se mencionan: ácidos 4,4'-diaminodifenilúrea-2,2'- y 3,3'-disulfónicos; ácidos 3,3'-diaminodifenilúrea-4,4'- y 6,6'-disulfónicos; ácido 2,2'-dimetil-3,3'-diaminodifenilúrea-5,5'-disulfónico y ácido 4,4'-diamino-2,2'-diclorodifenilúrea-6,6'-disulfónico.

10.

Como ejemplos de tintes hidrosolubles de la fórmula (4) que se pueden utilizar, se mencionan las clases que siguen:

15.

(i) Compuestos de antraquinona de la fórmula:



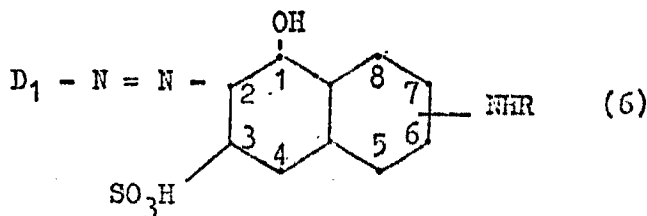
20.

en la que el núcleo de antraquinona puede contener un grupo ácido sulfónico adicional en la posición 5,6,7 u 8 y V representa un grupo de puente que preferiblemente es un radical divalente de la serie bencénica, por ejemplo, radicales fenileno, difenileno o estilbenceno 4,4'-divalente o azobenceno. Es preferible que V contenga un grupo ácido sulfónico por cada anillo bencénico presente. R tiene el significado expresado anteriormente.

25.



(ii) Compuestos monoazóicos de la fórmula:



5. en la que D_1 representa un radical arilo mono- o dicíclico libre de grupos azóicos y grupos NHR, el grupo -NHR va preferiblemente enlazado en la posición 6, 7 u 8 del núcleo de naftaleno, y que puede contener un grupo ácido sulfónico en la posición 5 ó 6 del núcleo de naftaleno.

10. D_1 puede representar un radical de la serie naftalénica o bencénica libre de sustituyentes azóicos, por ejemplo un radical estilbena, difenilo, benzotiazolilo/fenilo o difenilamina. Asimismo, en esta clase se han de considerar los tintes relacionados con los anteriores en los que el grupo NHR, en lugar de ir enlazado al núcleo de naftaleno, va enlazado al grupo benzoilamino o anilino que se enlaza en la posición 6, 7 u 8 del núcleo de naftaleno.

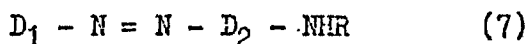
15. Se obtienen tintes particularmente valiosos a partir de aquellos en los que D_1 representa un radical fenilo o naftilo sulfonado, especialmente aquellos que contienen un grupo $-\text{SO}_3\text{H}$ en posición orto al enlace azóico; el radical fenilo puede estar sustituido adicionalmente por átomos de
20. halógeno como es el cloro, radicales alquilo como es el metilo, grupos acilamino como es el acetilamino y radicales alcoxi como es el metoxi.

25. (iii) Compuestos diazóicos de la fórmula (6), en la que D_1 representa un radical de la serie azobencénica, azonaftalénica o fenilazonaftalénica y el núcleo de naftaleno



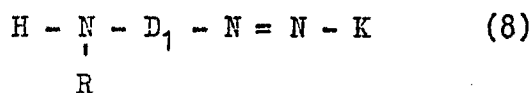
está sustituido por el grupo NHR, y opcionalmente por ácido sulfónico como en la clase (ii).

(iv) Compuestos mono- o diazónicos de la fórmula:



5. en la que D_1 representa un radical según se ha definido para la clase (ii) o la clase (iii) y D_2 es un radical 1:4-fenileno o un radical sulfo-1:4-naftileno o un radical estilbeno; los núcleos bencénicos en D_1 y D_2 pueden contener sustituyentes adicionales como son los átomos de halógeno, o grupos alquilo, alcoxi, ácido carboxílico o acilamino.

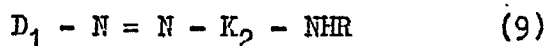
10. (v) Compuestos mono- o diazónicos de la fórmula:



15. en la que D_1 representa un radical alquileno como puede ser un radical de la serie azobencénica, azonaftalénica o fenil azonaftalénica, o, preferiblemente, un radical arileno como máximo dicíclico de la serie bencénica o naftalénica, y K representa el radical de un ácido naftolsulfónico o el radical de un compuesto cetometilénico enolizado o enolizable (como puede ser una acetoacetarilida o una 5-pirazolona) que tenga el grupo OH en posición \underline{q} con respecto al grupo azónico. D_1 representa preferiblemente un radical de la serie bencénica que contiene un grupo ácido sulfónico.

20.

(vi) Compuestos mono- o diazónicos de la fórmula:



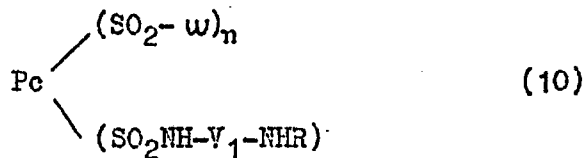
25. en la que D_1 representa un radical de los tipos definidos para D_1 en las clases (ii) y (iii) anteriores y K_2 representa el radical de un compuesto cetometilénico enolizable como puede ser una acetoacetarilida o una 5-pirazolona que tenga el grupo -OH en posición alfa con respecto al grupo



azóico.

- (vii) Un complejo 1:1-metálico, especialmente el complejo de cobre, compuestos de aquellos tintes de las fórmulas 6, 8 y 9, (en los que D₁, K y K₂ tienen todos los significados respectivos mencionados) que contienen un grupo metalizable (por ejemplo, un hidroxilo, alcoxi inferior o ácido carboxílico) en la posición orto con respecto al grupo azóico en D₁.

(viii) Compuestos de ftalocianina de la fórmula:



10. en la que Pc representa el núcleo de ftalocianina, preferiblemente de ftalocianina de cobre, ω representa un grupo hidroxilo y/o un grupo amino sustituido o insustituido, V₁ representa un grupo de puente, preferiblemente, un grupo de puente alifático, cicloalifático o aromático, n representa 1, 2 ó 3.

(ix) Tintes nitro de la fórmula:



en la que B₁ y B₂ representan núcleos de arilo monocíclico, estando el grupo nitro en B₁ en posición orto con respecto al grupo NH.

20. Como ejemplos de los compuestos de las clases (i) a (ix) se pueden mencionar los que siguen:



1969

En la Clase (i)

Acido 1-amino-4-(4'-aminoanilino)antraquinona-2,2'-disulfónico.

5. Acido 1-amino-4-(4'-metilaminoanilino)antraquinona-2:3'-disulfónico.

Acido 1-amino-4-(3'-amino-2':4':6'-trimetilamino)antraquinona-2,5'-disulfónico.

En la Clase (ii)

10. Acido 6-amino-1-hidroxi-2-(2'-sulfofenilazo)naftaleno-3-sulfónico.

Acido 8-amino-1-hidroxi-2-(2'-sulfofenilazo)naftaleno-3:6-sulfónico.

Acido 7-amino-2-(2':5'-disulfofenilazo)-1-hidroxinaftaleno-3-sulfónico.

15. Acido 7-metilamino-2-(2'-sulfofenilazo)-1-hidroxinaftaleno-3-sulfónico.

Acido 7-metilamino-2-(4'-metoxi-2'-sulfofenilazo)-1-hidroxinaftaleno-3-sulfónico.

20. Acido 8-(3'-aminobenzoilamino)-1-hidroxi-2-(2'-sulfofenilazo)naftaleno-3:6-disulfónico.

Acido 8-amino-1-hidroxi-2:2'-azonaftaleno-1':3:5'-6-tetrasulfónico.

Acido 6-amino-1-hidroxi-2-(4'-acetilamino-2'-sulfofenilazo)naftaleno-3-sulfónico.

25. Acido 6-metilamino-1-hidroxi-2-(4'-metoxi-2'-sulfofenilazo)naftaleno-3-sulfónico.

Acido 8-amino-1-hidroxi-2-fenilnaftaleno-3:6-disulfónico.

30. Acido 8-amino-1-hidroxi-2:2'-azonaftaleno-1':3:6-trisulfónico.



Acido 6-amino-1-hidroxi-2-(4'-metoxi-2'-sulfofenilazo)naftaleno-3-sulfónico.

Acido 8-amino-1-hidroxi-2:2'-azonaftaleno-1':5:5'-trisulfónico.

5. Acido 6-amino-1-hidroxi-2:2'-azonaftaleno-1'.3.5'-trisulfónico:

Acido 6-metilamino-1-hidroxi-2:2'-azonaftaleno-1':3:5'-trisulfónico.

10. Acido 7-amino-1-hidroxi-2:2'-azonaftaleno-1':3-disulfónico.

Acido 8-amino-1-hidroxi-2-(4'-hidroxi-3'-carboxifenilazo)naftaleno-3:6-disulfónico.

Acido 6-amino-1-hidroxi-2-(4'-hidroxi-3'-carboxifenilazo)naftaleno-3:5-disulfónico.

15. En la Clase (iii)

Acido 8-amino-1-hidroxi-2- \int 4'-(2''-sulfofenilazo)-2'-metoxi-5'-metilfenilazo \int naftaleno-3:6-disulfónico.

4:4'-di-(8''-amino-1''-hidroxi-3''':6''-disulfo-2''-naftilazo)-3:3'-dimetoxidifenilo.

20. Acido 6-amino-1-hidroxi-2- \int 4'-(2''-sulfofenilazo)-2'-metoxi-5'-metilfenilazo \int naftaleno-3:5-disulfónico.

En la Clase (iv)

Acido 2-(4'-amino-2'-metilfenilazo)naftaleno-4:8-disulfónico.

25. Acido 2-(4'-amino-2'-acetilaminofenilazo)naftaleno-5:7-disulfónico.

Acido 2-(4'-amino-2'-ureidofenilazo)naftaleno-3:6:8-trisulfónico.

30. Acido 4-nitro-4'-(4''-metilaminofenilazo)estilbeno-2:2'-disulfónico.



Acido 4-nitro-4'-(4''-amino-2''-metil-5''-metoxifenilazo)estilbeno-2:2'-disulfónico.

Acido 2-(4'-amino-2'-acetilaminofenilazo)-naftaleno-4:8-disulfónico.

5. Acido 4-amino-2-metilazobenceno-2':5'-disulfónico.

Acido 4- \int 4'-(2'',5''-disulfofenilazo)-2',5'-dimetilfenilazo \int -1-naftilamina-8-sulfónico.

Acido 4- \int 4'-(2'',5'',7''-trisulfonaft-1-ilazo)-2',5'-dimetilfenilazo \int -1-naftilamina-6-sulfónico.

10. Acido 4- \int 4'-(2'',5'',7''-trisulfonaft-1-ilazo)-2',5'-dimetilfenilazo \int -1-naftilamina-7-sulfónico.

Acido 4- \int 4'-(2'',5'',7''-trisulfonaft-1-ilazo)-naft-1-ilazo \int -1-naftilamina-6-sulfónico.

15. Acido 4- \int 4'-(2'',5''-disulfofenilazo)-6'-sulfonaft-1-ilazo \int -1-naftilamina-8-sulfónico.

Acido 4- \int 4'-(4''-sulfofenilazo)-2'-sulfofenilazo \int -1-naftilamina-6-sulfónico.

En la Clase (v)

20. 1-(2'-5'-dicloro-4'-sulfofenil)-3-metil-4-(3''-amino-4''-sulfofenilazo)-5-pirazolona.

1-(4'-sulfofenil)-3-carboxi-4-(4''-amino-3''-sulfofenilazo)-5-pirazolona.

1-(2'-metil-5'-sulfofenil)-3-metil-4-(4''-amino-3''-sulfofenilazo)-5-pirazolona.

25. 1-(2'-sulfofenil)-3-metil-4-(3''-amino-4''-sulfofenilazo)-5-pirazolona

Acido 4-amino-4'-(3''-metil-1''-fenil-4''-pirazol-5''-onilazo)estilbeno-2:2'-disulfónico.

30. Acido 4-amino-4'-(2''-hidroxi-3'',6''-disulfo-1''-naftilazo)estilbeno-2:2'-disulfónico.



Acido 8-acetilamino-1-hidroxi-2-(3'-amino-4'-sulfofenilazo)naftaleno-3:6-disulfónico.

Acido 7-(3'-sulfofenilamino)-1-hidroxi-2-(4'-amino-2'-carboxifenilazo)naftaleno-3-sulfónico.

5. Acido 8-fenilamino-1-hidroxi-2-(4'-amino-2'-sulfofenilazo)naftaleno-3:6-disulfónico.

Acido 6-acetilamino-1-hidroxi-2-(5'-amino-2'-sulfofenilazo)naftaleno-3-sulfónico.

10. Acido 6-ureido-1-hidroxi-2-(5'-amino-2'-sulfofenilazo)naftaleno-3-sulfónico.

Acido 8-benzoilamino-1-hidroxi-2-(5'-amino-2'-sulfofenilazo)naftaleno-3:6-disulfónico.

1-(4':8'-disulfonaft-2'-il)-3-metil-4-(5''-amino-2''-sulfofenilazo)pirazolona.

15. 1-(2'-sulfofenil)-3-carboxi-4-(5''-amino-2''-sulfofenilazo)-5-pirazolona.

1-(2':5'-dicloro-4'-sulfofenil)-3-metil-4-(5''-amino-2''-sulfofenilazo)-pirazolona.

En la Clase (vi)

20. 1-(3'-aminofenil)-3-metil-4-(2':5'-disulfofenilazo)-5-pirazolona.

1-(3'-aminofenil)-3-carboxi-4-(2'-carboxi-4'-sulfofenilazo)-5-pirazolona.

25. Acido 4-amino-4'-[3''-metil-4''-(2''':5'''-disulfofenilazo)-1''-pirazol-5''-onil]estilbena-2:2'-disulfónico.

1-(3'-aminofenil)-3-carboxi-4-[4''-(2''':5'''-disulfofenilazo)-2''-metoxi-5''-metilfenilazo]-5-pirazolona.

En la Clase (vii)

30. El complejo de cobre de ácido 8-amino-hidroxi-2-(2'-hidroxi-5'-sulfofenilazo)naftaleno-3:6-disulfónico.



El complejo de cobre de ácido 6-amino-1-hidroxi-2-(2'-hidroxi-5'-sulfofenilazo)naftaleno-3-sulfónico.

El complejo de cobre de ácido 6-amino-1-hidroxi-2-(2'-hidroxi-5'-sulfofenilazo)naftaleno-3:5-disulfónico.

5. El complejo de cobre de ácido 8-amino-1-hidroxi-2-(2'-hidroxi-3'-cloro-5'-sulfofenilazo)naftaleno-3:6-disulfónico.

10. El complejo de cobre de ácido 8-amino-1-hidroxi-2-[4'-(2''-sulfofenilazo)-2'-metoxi-5'-metilfenilazo]naftaleno-3:6-disulfónico.

El complejo de cobre de ácido 6-amino-1-hidroxi-2-[4'-(2'';5''-disulfofenilazo)-2'-metoxi-5'-metilfenilazo]naftaleno-3-disulfónico.

15. El complejo de cobre de 1-(3'-amino-4'-sulfofenil)-3-metil-4-[4'-(2'';5''-disulfofenilazo)-2'-metoxi-5'-metilfenilazo]-5-pirazolona.

El complejo de cobre de ácido 7-(4'-amino-3'-sulfoanilino)-1-hidroxi-2-[4'-(2'';5''-disulfofenilazo)-2'-metoxi-5'-metilfenilazo]naftaleno-3-sulfónico.

20. El complejo de cobre de ácido 6-(4'-amino-3'-sulfoanilino)-1-hidroxi-2-(2'-carboxifenilazo)naftaleno-3-sulfónico.

En la Clase (viii)

Acido 3-(3'-amino-4'-sulfofenil)sulfamil cobre ftalocianina-tri-3-sulfónico.

25. Acido 4-(3'-amino-4'-sulfofenil)sulfamil cobre ftalocianina-tri-4-sulfónico.

Acido 3-(3'- ó 4'-aminofenil)sulfamil cobre stalocianina-3-sulfonamida-di-3-sulfónico.

En la Clase (ix)

30. Acido 4-amino-2'-nitro-difenilamina-3:4'-disulfónico,



derivado de bis(diclorotriazina de un ácido diaminodifenil-
úrea disulfónico que puede contener CH_3 ó Cl como sustituyente en cada anillo bencénico.

5. Como ejemplos de diaminas de la fórmula (15) se pueden mencionar etilen- y hexametilendiaminas, N- β -hidroxi-
etil-etilendiamina, dietilentriamina, 1,4-diamino ciclohexano, n - y p-aminobencilamina y m- y p - fenilendiaminas y sus ácidos mono- y disulfónicos.

10. Los nuevos tintes reactivos son valiosos para teñir géneros textiles de celulosa que comprendan algodón natural o regenerado. Para teñir tales géneros, los nuevos tintes se aplican preferentemente bien empleando procesos de estampado pero preferiblemente de teñido, a los géneros textiles de celulosa junto con un tratamiento con agentes de condensación
15. de ácido, v.g., sosa cáustica, carbonato, fosfato, silicato o bicarbonato de sodio, que pueden aplicarse al género textil de celulosa antes, durante o después de la aplicación del tinte. Cuando se aplican de este modo los nuevos tintes reaccionan con la celulosa y producen tonalidades que poseen
20. una excelente solidez al lavado.

El invento puede ilustrarse por medio de los ejemplos que siguen en los que las partes se dan en peso pero que no limitan el alcance del mismo.

Ejemplo 1

25. Se virtió una solución de 3,7 partes de cloruro cianúrico en 30 partes de acetona en una solución refrigerada por hielo de 11,4 partes de la sal trisódica de 1-(4'-sulfofenil)-3-carboxi-4-(2'-sulfo-5''-aminofenilazo)-5-pirazolona en 200 partes de agua. Ulteriormente se añadieron 20 partes
30. de una solución de hidróxido de sodio N para neutralizar la



acidez generada.

5. Se añadió una solución de 4,5 partes de la sal disódica de ácido 4,4'-diaminodifenilúrea-2,2'-disulfónico en 100 partes de agua y se calentó la mezcla durante hora y media a 35°C mientras se añadían 20 partes de solución de hidróxido de sodio N para mantener neutra la solución. Después se añadieron 100 partes del cloruro potásico y el precipitado se filtró y se secó a 50°C.

10. El tinte así obtenido era un polvo amarillo; en el análisis se averiguó que contenía 2,08 átomos de cloro enlazado orgánicamente por molécula. Cuando se aplicó en géneros textiles celulósicos en presencia de agentes de condensación de ácido produjo tonalidades amarillas verdosas de excelente solidez a la luz y a los tratamientos en húmedo.

15. La fijación de los tintes anteriores se midió en géneros de algodón y rayón de viscosa tiñendo con relaciones de 5:1 y 20:1 de líquido a género a 80°C como sigue:

20. Una cantidad de tinte correspondiente a $\frac{1}{2000}$ moles se disolvió en agua y se compuso al volumen apropiado para un teñido de 5:1 ó 20:1. Se añadió sal común en la proporción de 60 gramos por litro y se calentó la solución a 80°C. Los materiales (una madeja de 5 gramos en el caso del teñido 20:1 de algodón, pieza de género en los otros tres casos) se añadió y se tiñó durante 30 minutos a 80°C. Se añadió carbonato sódico en la proporción de 20 gramos por litro y se continuó tiñendo por espacio de 1 hora a 80°C. Se sacó el género del líquido de teñido y se lavó en agua (20:1, líquido a géneros), a 80°C por espacio de 30 minutos.

30. Las cantidades relativas de tinte en el líquido de tinte fresco, líquido de tinte agotado y agua de lavado se



midieron a λ_{max} . mediante un espectrofotómetro de absorción y se obtuvieron las cantidades de fijación siguientes:

Relación de líquido a género

	5:1	20:1
5. Género		
Algodón	76 %	75 %
Rayón de viscosa	91 %	87 %

Teñidos similares empleando una cantidad de tinte correspondiente a $\frac{1}{600}$ moles y sal en una proporción de 100 gramos por litro dieron los siguientes resultados:

	5:1	20:1
10. Género		
Algodón	70 %	72 %
Rayón de viscosa	90 %	81 %

Estos tintes no solo dan fijaciones desusadamente elevadas en el teñido, sino que también en la estampación.

15. Por ejemplo, se obtuvieron fijaciones del 85 % o superiores con pastas para estampado que contenían carbonato sódico, sin que destiñeran o corrieran en un grado apreciable los estampados resultantes durante los tratamientos de lavado.

20. La tabla 1 da ejemplos adicionales de tintes del invento que se pueden obtener cuando las 11,4 partes de la sal trisódica de 1-(4'-sulfofenil)-3-carboxi-4-(2''-sulfo-5''-aminofenilazo)-5-pirazolona utilizada en el ejemplo 1 se reemplaza por la cantidad equivalente del tinte indicado en la columna II de la tabla 1. La columna III da la tonalidad obtenida cuando el tinte se aplicó en géneros textiles de celulosa en presencia de un agente de condensación de ácido.

25.



T A B L A I

I	II	III
Ejemplo 2	Sal trisódica de ácido 2-(4'-amino-2'-ureidofenilazo)naftaleno-3,6,8-trisulfónico	Amarillo
Ejemplo 3	Sal trisódica de ácido 6-(1'-5'-disulfonaft-2'-ilazo)-2-metilamino-5-naftol-7-sulfónico	Naranja-rojizo
Ejemplo 4	Sal disódica de 1-(2',5'-dicloro-4'-sulfofenil)-4-(5''-amino-2''-sulfofenilazo)-3-metil-5-pirazolona	Amarillo-verdoso
Ejemplo 5	Sal disódica de ácido 7-fenilazo-1-amino-8-naftol-3,6-disulfónico	Azul-rojo
Ejemplo 6	Sal trisódica de ácido 7-(2'-sulfofenilazo)-1-amino-8-naftol-3,6-disulfónico	Azul-rojo
Ejemplo 7	Sal trisódica de 4- \sphericalangle 4'(2'',5''-disulfofenilazo)2',5'-dimetilfenilazo-7-1-naftilamina-8-sulfónico	Naranja
Ejemplo 8	Sal trisódica del complejo de cobre de ácido 7-(2'-hidroxi-3'-cloro-5'-sulfofenilazo)-1-amino-8-naftol-3,6-disulfónico	Púrpura
Ejemplo 9	Sal trisódica del complejo de cobre de ácido 6-(2'-hidroxi-3',5'-disulfofenilazo)-2-metilamino-5-naftol-7-sulfónico	Rubina
Ejemplo 10	Sal trisódica del complejo de cobre de ácido 6-(2'-hidroxi-3',5'-disulfofenilazo)-2-amino-5-naftol-1,7-disulfónico	Rubina
Ejemplo 11	Sal disódica de ácido 1-amino-4-(4'-aminoanilino)antraquinona-2,3-disulfónico	Azul-verdoso



- Ejemplo 12 Sal disódica de ácido 1-amino-4-(4'-metil-aminoanilino)antraquinona-2,3'-disulfónico Azul
- Ejemplo 13 Sal disódica de ácido 1-amino-4-(3'-aminoanilino)antraquinona-2,4'-disulfónico Azul
- Ejemplo 14 Sal disódica de ácido 1-amino-4-(5'-amino-2'-4',6'-trimetilanilino)antraquinona-2,5'-disulfónico Azul-rojizo
- Ejemplo 15 Sal disódica de ácido 6-amino-1-hidroxi-2-(2'-sulfofenilazo)naftaleno-3-sulfónico Naranja
- Ejemplo 16 Sal trisódica de ácido 6-amino-1-hidroxi-2-(2',5'-disulfofenilazo)naftaleno-3-sulfónico Naranja
- Ejemplo 17 Sal disódica de ácido 6-metilamino-1-hidroxi-2-(2'-sulfofenilazo)naftaleno-3-sulfónico Naranja
- Ejemplo 18 Sal disódica de ácido 7-metilamino-2-(4'-metoxi-2'-sulfofenilazo)-1-naftol-3-sulfónico Rojo
- Ejemplo 19 Sal trisódica de ácido 8-(3'-aminobenzoil-amino)-2-(2'-sulfofenilazo)-1-naftol-3,6-disulfónico Azul-Rojo
- Ejemplo 20 Sal trisódica de ácido 8-amino-1-hidroxi-2,2-azonaftaleno-1',3,5',6-tetrasulfónico Azul-Rojo
- Ejemplo 21 Sal trisódica de ácido 8-amino-1-hidroxi-2,2'-azonaftaleno-1',3,6-trisulfónico Azul-Rojo
- Ejemplo 22 Sal disódica de ácido 6-amino-2-(4'-metoxi-2'-sulfofenilazo)-1-naftol-3-sulfónico Escarlata
- Ejemplo 23 Sal disódica de ácido 6-metilamino-2-(4'-metoxi-2'-sulfofenilazo)-1-naftol-3-sulfónico Escarlata



- Ejemplo 24 Sal trisódica de ácido 6-amino-1-hidroxi-2,2'-azonaftaleno-1',3,5'-trisulfónico Naranja-rojizo
- Ejemplo 25 Sal trisódica de ácido 7-amino-1-hidroxi-2,2'-azonaftaleno-1',3,5'-trisulfónico Rojo
- Ejemplo 26 Sal tetrasódica de ácido 6-amino-1-hidroxi-2,2'-azonaftaleno-1',3,5,5'-tetrasulfónico Naranja-rojizo
- Ejemplo 27 Sal trisódica de ácido 8-amino-2-(4'-(2''-sulfofenilazo)-2'-metoxi-5'-metilfenilazo)-1-naftol-3,6-disulfónico Azul-marino
- Ejemplo 28 Sal disódica de ácido 2-(4'-amino-2'-metilfenilazo)naftaleno-4,8-disulfónico Amarillo
- Ejemplo 29 Sal disódica de ácido 2-(4'-amino-2'-acetilaminofenilazo)naftaleno-5,7-disulfónico Amarillo
- Ejemplo 30 Sal disódica de ácido 4-nitro-4'-(4''-metilaminofenilazo)estilbeno-2,2'-disulfónico Amarillo
- Ejemplo 31 Sal trisódica de ácido 4-(4'-(2'',5'',7''-trisulfonaft-1-ilazo)-2',5'-dimetilfenilazo)-1-naftilamina-6-sulfónico Amarillo-Marrón
- Ejemplo 32 Sal trisódica de ácido 4-(4'-(4''-sulfofenilazo)-2'-sulfofenilazo)-1-naftilamina-6-sulfónico Naranja-Marrón
- Ejemplo 33 Sal trisódica de 1-(4'-sulfofenil)-3-carboxi-4-(4''-amino-3''-sulfofenilazo)-5-pirazolona Amarillo



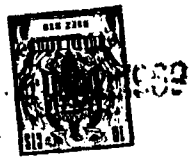
- Ejemplo 34 Sal trisódica de ácido de 8-acetilamino-2-(3'-amino-4'-sulfofenilazo)-1-naftol-3,6-disulfónico Rojo
- Ejemplo 35 Sal trisódica de ácido 8-fenilamino-2-(4'-amino-2'-sulfofenilazo)-1-naftol-3,6-disulfónico Azul
- Ejemplo 36 Sal disódica de ácido 6-ureido-2-(5'-amino-2'-sulfofenilazo)-1-naftol-3-sulfónico Naranja
- Ejemplo 37 Sal trisódica de ácido 8-benzoilamino-2-(5'-amino-2'-sulfofenilazo)-1-naftol-3,6-disulfónico Azul-Rojo
- Ejemplo 38 Sal trisódica de 1-(4',8'-disulfonaft-2'-il)-3-metil-4-(5"-amino-2"-sulfofenilazo)-5-pirazolona Amarillo
- Ejemplo 39 Sal trisódica de 1-(2'-metil-3'-amino-5'-sulfofenil)-3-carboxi-4- $\overline{2}$ "-sulfofenilazo $\overline{7}$ -5-pirazolona Amarillo
- Ejemplo 40 Sal trisódica del complejo de cobre de ácido 6-amino-2-(2'-hidroxi-5'-sulfofenilazo)-1-naftol-3,5-disulfónico Rubina
- Ejemplo 41 Sal trisódica del complejo de cobre de ácido 6-metilamino-2- $\overline{4}$ '-(2",5"-disulfofenilazo)-2'-metoxi-5'-metilfenilazo $\overline{7}$ -1-naftol-3-sulfónico Azul-marino
- Ejemplo 42 Sal trisódica del complejo de cobre de ácido 8-amino-1,2'-hidroxi-1',2'-azonaftaleno-3,4',6-trisulfónico Azul
- Ejemplo 43 Sal tetrasódica del complejo de cobre de ácido 8-amino-1,1'-dihidroxi-2,2'-azonaftaleno-2,4',6,8'-tetrasulfónico Azul



- Ejemplo 44 Sal trisódica del complejo de cobre de ácido 8-amino-2-(2'-hidroxi-3'-sulfo-5'-aminofenilazo)-1-naftol-5,7-disulfónico Azul
- Ejemplo 45 Sal trisódica del complejo de cobre de ácido 8-amino-2-(2'-hidroxi-4'-sulfo-6'-aminonaft-1'-ilazo)-1-naftol-5,7-disulfónico Azul
- Ejemplo 46 Sal trisódica del complejo de cobre del ácido 6-(4'-amino-3'-sulfofenilamino)-2-(2"-hidroxi-3"-nitro-5"-sulfofenilazo)-1-naftol-3-sulfónico Púrpura
- Ejemplo 47 Sal disódica de ácido 4-amino-2'-nitrodifenilamina-3,4-disulfónico Amarillo
- Ejemplo 48 Sal pentasódica de ácido de 8-amino-7-(2',5'-disulfofenilazo)-2-(5"-amino-2"-sulfofenilazo)-1-naftol-3,6-disulfónico Azul marino
- Ejemplo 49 Sal trisódica de ácido 2-amino-1-(4'-amino-2',5'-disulfofenilazo)-8-naftol-6-sulfónico Rojo
- Ejemplo 50 Sal tetrasódica de ácido 3-(3'-amino-4'-sulfofenil)sulfamil cobre ftalocianina-trisulfónica Turquesa

Ejemplo 51

Se virtió una solución de 3,7 partes de cloruro cianúrico en 30 partes de acetona en una solución refrigerada por hielo de 4,5 partes de la sal disódica de ácido 4,4'-diaminodifenilúrea-3,3'-disulfónico en 100 partes de agua. Posteriormente se añadieron 20 partes de una solución de hidróxido de sodio N para neutralizar la acidez generada. Se añadió una solución de 9,3 partes de la sal disódica de ácido



5. 2-(4'-amino-2'-metilfenilazo)naftaleno-4,8-disulfónico en 200 partes de agua y se agitó la mezcla y calentó por espacio de 20 horas a 35°C mientras se añadían 20 partes de una solución de hidróxido de sodio N para mantener neutra la solución. Después se añadieron 100 partes de cloruro de potasio y el precipitado se filtró y se secó a 50°C.

10. El tinte así obtenido era un polvo amarillo que cuando se aplicó en géneros textiles celulósicos en presencia de agentes de condensación de ácido produjo tonalidades amarillas de excelente solidez a la luz y a los tratamientos en húmedo.

15. La tabla 2 expone ejemplos adicionales de tintes amarillos similares del invento que se pueden obtener cuando las 4,5 partes de ácido 4,4'-diaminodifenilúrea-3,3'-disulfónico utilizado en el ejemplo 51 se reemplaza por la cantidad equivalente del compuesto indicado en la columna II de la tabla 2.

TABLA 2

	I	II
20.	Ejemplo 52	Acido 3,3'-diaminodifenilúrea-4,4'-disulfónico
	Ejemplo 53	Acido 3,3'-diaminodifenilúrea-6,6'-disulfónico
	<u>Ejemplo 54</u>	

25. Se virtió una solución de 3,7 partes de cloruro cianúrico en 30 partes de acetona en una solución refrigerada por hielo de 11,4 partes de la sal trisódica de 1-(4'-sulfofenil)-3-carboxi-4-(2"-sulfo-5"-aminofenilazo)-5-pirazolona en 200 partes de agua. Ulteriormente se añadieron 20 partes de una solución de hidróxido de sodio N para neutralizar la acidez generada. Se añadió una solución de 4,75 partes de la sal disódica de ácido 2,2'-dimetil-3,3'-diaminodifenilúrea-

30.



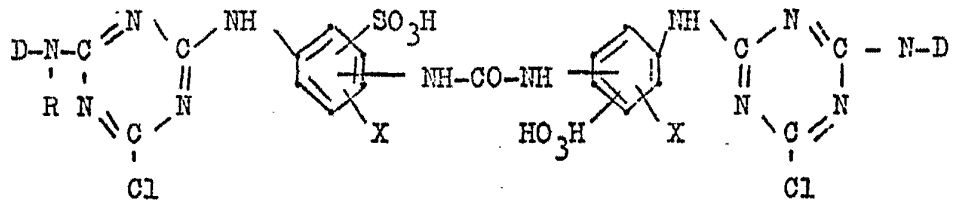
- 5,5'-disulfónico en 100 partes de agua y se calentó la mezcla por espacio de tres horas y media a 35° C mientras se añadían 20 partes de una solución de hidróxido de sodio N para mantener neutra la solución. Después se añadieron
5. 500 partes de cloruro de potasio y el tinte precipitado se filtró y se secó a 150° C.

- El tinte así obtenido era un polvo amarillo que, cuando se aplicaba en géneros textiles celulósicos en presencia de agentes de condensación de ácido, producía tonalidades amarillas verdosas de excelente solidez a la luz y a los tratamientos en húmedo.
- 10.

- 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 corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en Inglaterra, con fecha 8 de marzo de 1968, bajo
- 15.
20. el número 11462/68, 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, sobre: "PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE TINTES REACTIVOS DE LA SERIE TRIAZINICA"; caracterizándose por lo
25. siguiente:

1ª.- "Procedimiento para la producción de tintes reactivos de la serie triazínica" representados por la fórmula general



(1)

en la que R representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, X es H, CH₃ ó Cl y D-N- representa el radical de un compuesto coloreado hidrosoluble que comprende un grupo -NHR, caracterizado porque se hace reaccionar cloruro cianúrico, en cualquier orden, con un mol de un tinte hidrosoluble de la fórmula:

5.



y con medio mol de un ácido diaminodifenilúrea disulfónico que puede contener CH₃ ó Cl como un sustituyente en cada anillo bencénico.

10.

2ª.- "Procedimiento para la producción de tintes reactivos de la serie triazínica", tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 24 Hojas escritas a máquina por una sola cara.

15.

Madrid

3 MAR 1939

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED

Imp. Lit. y Gr. S. A. de España
Calle de la Princesa, 101, Madrid