

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

19 ES	11	NUMERO	10 A1
	21	443587	
	22	FECHA DE PRESENTACION	
		17 DIC. 1975	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
16893/74	18-12-74	Suiza

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	52 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	CO9B/006P	

64 TITULO DE LA INVENCION
"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COLORANTES REACTIVOS"

71 SOLICITANTE (S)
CIBA-GEIGY AG

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
BASILEA (Suiza)

72 INVENTOR (ES)
Dr. Herbert Seiler Dr. Gert Hegar

73 TITULAR (ES)
CIBA-GEIGY AG

74 REPRESENTANTE
D. JAIME ISERN OUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial.

OASE 1-9711/-

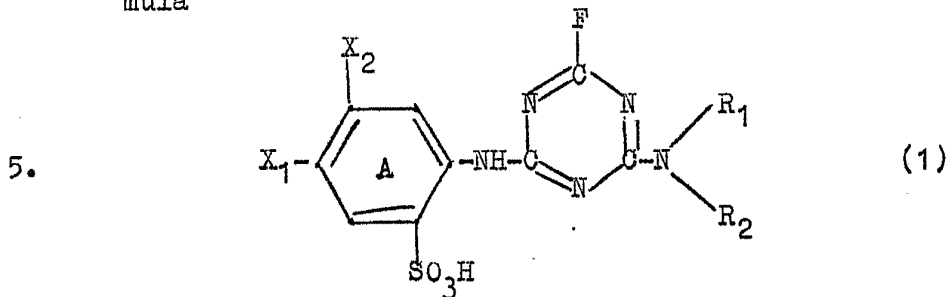
P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COLORANTES REACTIVOS", a favor de la firma suiza CIBA-GEIGY AG, residente en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a colorantes de la fórmula



en la que

10. R₁ significa hidrógeno o un grupo alquílico de peso molecular bajo,

- R_2 significa hidrógeno, un grupo alquílico de peso molecular bajo, un radical arílico o el radical de un colorante orgánico, provisto de grupos sulfónicos, de la serie mono- o poli-azoica, de los complejos metálicos, ftalocianínica, antraquinónica, estilbénica, oxacínica, dioxacínica, trifenilmetánica, nitrosa o azometínica
5. y además los radicales
10. R_1 y R_2 junto con el átomo de nitrógeno pueden formar eventualmente un anillo con 6 átomos de carbono a lo sumo, el cual puede estar interrumpido por otros heteroátomos más, como -O- o -S-.
15. En la fórmula (1), X_1 y X_2 significan hidrógeno, un grupo sulfónico o el radical $-N=N-K$ (donde K es el radical de un componente de copulación de la serie bencénica, naftalínica, acetoacetarilídica o heterocíclica), con la condición de que siempre que una X signifique el radical $-N=N-K$, la otra X será un grupo $-SO_3H$.
20. El núcleo fenílico A puede llevar, además del grupo sulfónico y de los radicales X, todavía otros sustituyentes, como, por ejemplo, grupos de metilo o etilo, grupos de metoxilo o etoxilo, átomos de halógeno (como, por ejemplo, cloro) y grupos de ácido carboxílico.
- 25.

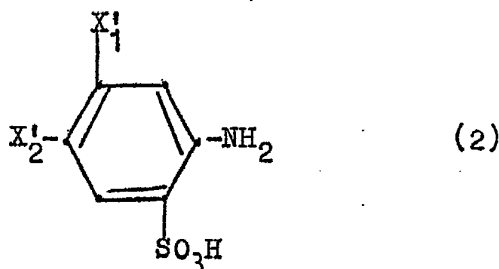
Si R_2 es un radical arílico sin carácter de colorante, significa en particular un radical bencénico o naftalínico que está substituido por grupos de alquilo de peso molecular bajo, por grupos de ácido sulfónico o

por grupos de ácido carboxílico o que lleva substituyentes tales que posibilitan todavía una ulterior diazoación y/o copulación, como, por ejemplo, un grupo amínico o hidroxílico o un anillo heterocíclico (como, por ejemplo, un anillo pirazolónico).

5.

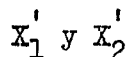
La preparación de los colorantes de este invento se efectúa en la práctica haciendo reaccionar primeramente una amina de la fórmula

10.



en la que

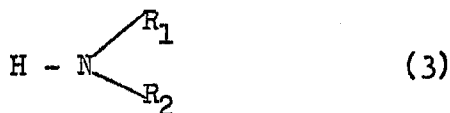
15.



significan hidrógeno, un grupo amínico primario o un grupo sulfónico, con la condición de que siempre que una X' sea un grupo amínico la otra X' represente un grupo sulfónico,

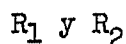
20.

con 2,4,6-trifluoro-1,3,5-triacina, condensando a continuación el producto de condensación resultante con un compuesto de la fórmula



25.

en la que



tienen el significado que se ha expuesto en la explicación de la fórmula (1),

y, eventualmente, obteniendo por último el colorante mediante diazoación y/o copulación.

En calidad de aminas de la fórmula (2) cabe re-
señar:

- el ácido anilino-2-sulfónico,
- el ácido anilino-2,4- o -2,5-disulfónico,
- 5. el ácido 4-aminotoluen-3-sulfónico,
- el ácido 3-aminotoluen-4-sulfónico,
- el ácido 2-amino-4- o -5-clorobenzoensulfónico,
- el ácido 4-aminoanisol-3-sulfónico,
- el ácido 4-amino-3-sulfobenzoico,
- 10. el ácido 1,3-fenilendiamino-4,6-disulfónico,
- el ácido 1,4-fenilendiamino-2,5-disulfónico y
- el ácido 4-amino-1,3-xilen-5-sulfónico.

En calidad de compuestos de la fórmula (3) cabe
señalar:

- 15. a) Monoaminas alifáticas y aromáticas
amoniaco, metilamina, dimetil- o dietil-amina, mono-
o di-etanolamina, 3-metoxipropilamina, morfolina,
piperidina, hidracina, N-metilhidracina, anilina,
N-metilanilina, 2-, 3- o 4-metilanilina, ácido 2-,
20. 3- o 4-aminobenzoico, ácido metanílico, ácido sulfa-
nílico, ácido 2-aminotoluen-5-sulfónico, 2-amino-4-
-clorotolueno, ácido 5-aminosalicílico, ácido 2-ami-
no-4- o -5-sulfobenzoico y ácidos naftilamino-mono-,
-di- y -tri-sulfónicos.
- 25. b) Diaminas
ácido 1,3-fenilendiamino-4-sulfónico,
ácido 1,4-fenilendiamino-2-sulfónico,
ácido 2,4-diaminotoluen-5-sulfónico y
ácido 2,5-diaminotoluen-3-sulfónico.

c) Compuestos copulables

ácido 6- o 7-amino-1-naften-3-sulfónico,

ácido 6-metilamino-1-naften-3-sulfónico,

ácido 8-amino-1-naften-3,5- o -3,6-disulfónico,

5. 1-(4'-aminofenil)-3-metilpirazolona-5,

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

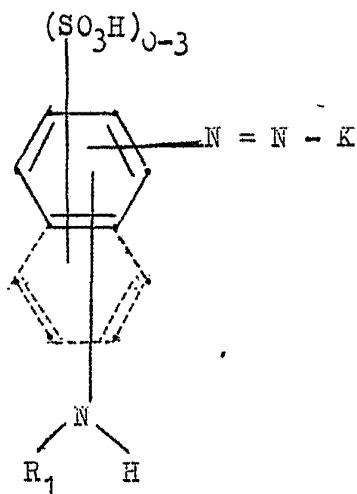
y

ácido 1-(4'-aminofenil)-pirazolona-(5)-3-carboxílico.

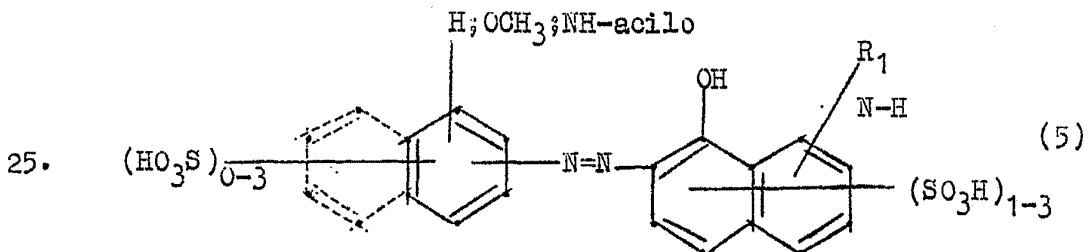
d) Colorantes provistos de grupos amínicos

10. 1.- Colorantes azoicos

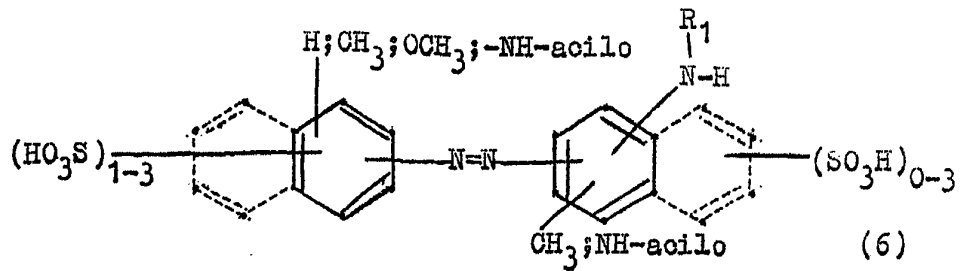
15.



20.

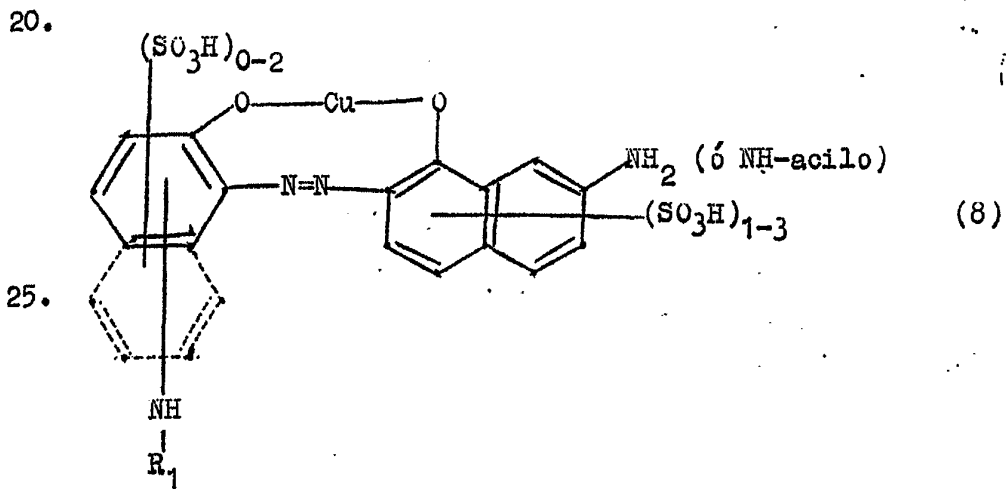
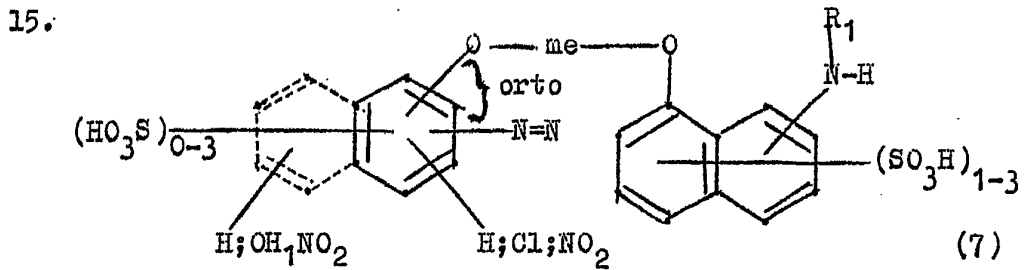


25.



En las fórmulas anteriores, K significa el radical de un componente de copulación de la serie bencénica, naftalínica o heterocíclica, "acilo" significa un radical acílico alifático de peso molecular bajo, que contiene a lo sumo 3 átomos de carbono, o un radical aromático que contiene a lo sumo 8 átomos de carbono, mientras que R₁ tiene el mismo significado que se le ha atribuido en la explicación de la fórmula (1).

2. Colorantes azoicos de complejo metálico



R_1 y "acilo" tienen aquí el mismo significado que se expone en la explicación de las fórmulas (4), (5) y (6),

mientras que

5. Me representa Cu, Cr o Co.

3. Colorantes antraquinónicos

A título de compuestos colorantes de la serie antraquinónica que pueden emplearse como productos de partida en el procedimiento de este invento merecen mención

10. los compuestos antraquinónicos que contienen uno de los grupos de la fórmula -NHR definidos antes, ligado a un grupo alquilamínico o arilamínico, el cual a su vez está ligado a la posición alfa del núcleo antraquinónico. Como ejemplos de tales compuestos antraquinónicos cabe señalar:

15. el ácido 1-amino-4-(4'-aminoanilino)-antraquinon-2,3'-disulfónico y los respectivos ácidos 2,3',5-, 2,3',6- y 2,3',7-trisulfónicos,

el ácido 1-amino-4-(4"-amino-4'-benzoilaminoanilino)-antraquinon-2,3-disulfónico y el respectivo ácido -2,3',5-trisulfónico,

20. el ácido 1-amino-4-[4'-(4"-aminofenilazo)anilino]-antraquinon-2,2",5-trisulfónico,

el ácido 1-amino-4-(4'-amino-3'-carboxianilino)-antraquinon-2,5-disulfónico,

25. el ácido 1-amino-4-(3'-aminoanilino)-antraquinon-2,4',5'-trisulfónico y el respectivo ácido 2,4-disulfónico,

el ácido 1-amino-4-[4'-(4"-aminofenil)-anilino]-antraquinon-2,3",5-trisulfónico,

el ácido 1-amino-4-(4'-metilamino)-anilinoantraquinon-

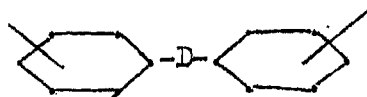
- 2,3'-disulfónico y el respectivo ácido 2,3',5-trisulfónico,
- el ácido 1-amino-4-(4'-n-butilamino)-anilinoantraquinon-2,3'-disulfónico,
5. el ácido 1-amino-4-(4'-metilamino-3'-carboxianilino)-antraquinon-2-sulfónico,
- el ácido 1-amino-4-(3'-beta-hidroxietilamino)-anilinoantraquinon-2,5-disulfónico,
- el ácido 1-(4'-aminoanilino)-antraquinon-2,3'-disulfónico
10. nico y
- el ácido 1-amino-4-(4'-amino-2'-metoxianilino)-antraquinon-2,3'-disulfónico.

- Tales compuestos colorantes de la serie antraquinónica pueden a su vez obtenerse a partir de compuestos antraquinónicos que contengan un átomo de halógeno o un grupo nitro ligado a la respectiva posición alfa del núcleo antraquinónico, o a partir del derivado leuco de una 1,4-dihidroxi-, -diamino- o -amino-hidroxi-antraquinona, por reacción del compuesto antraquinónico respectivo con una porción molar, a lo menos, de una diamina alifática o aromática.
- 15.
- 20.

4. Colorantes ftalocianínicos

- Los compuestos colorantes de la serie ftalocianínica que pueden emplearse en el procedimiento de este invento son preferentemente ftalocianinas metalizadas (como las cuproftalocianinas) que contienen a lo menos un grupo hidrosolubilizante (como un grupo de ácido sulfónico) y a lo menos un grupo de la fórmula -NHR como se ha definido antes. El grupo -NHR o los grupos -NHR pueden
- 25.

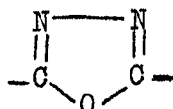
- estar ligados a los anillos bencénicos del núcleo ftalocianínico directamente o por medio de un puente divalente; por ejemplo, por medio de un puente de -fenileno-, -CO-fenileno, -SO₂-fenileno, -NH-fenileno-, -S-fenileno-,
5. -O-fenileno-, -CH₂S-fenileno-, -CH₂O-fenileno-, -CH₂-fenileno-, -SCH₂-fenileno-, -SO₂CH₂-fenileno-, -SO₂NR₁-fenileno-, -CH₂-, -SO₂NR₁-arileno-, -NR₁CO-fenileno-, -NR₁SO₂-fenileno-, -SO₂O-fenileno-, -CH₂-, -CH₂NR₁-fenileno-, -CH₂NH-CO-fenileno-, -SO₂NR₁-alquileno-, -CH₂NR₁-alquileo,
10. -CONR₁-fenileno-, -SONR₁-arileno-, -SO₂- o -CO-. En los eslabones de puente divalente citados R₁ significa hidrógeno, alquilo o cicloalquilo; "arileno" significa un radical aromático divalente (eventualmente substituído, por ejemplo por halógeno, alquilo o alcoxilo) en el que
15. los enlaces terminales pueden estar ligados a núcleos iguales o diferentes; y "alquileno" significa un radical alifático divalente, el cual puede incluir heteroátomos (como nitrógeno) en la cadena atómica, como, por ejemplo, el radical -CH₂CH₂-NH-CH₂CH₂-.
20. Como ejemplos de tales radicales aromáticos divalentes que se designan por "arileno" cabe reseñar: los núcleos aromáticos (por ejemplo, un núcleo bencénico, naftalínico, acridínico o carbazólico), los cuales pueden llevar otros substituyentes más, y los radicales de la
25. fórmula



(9)

en los que los anillos bencénicos pueden llevar otros substituyentes más y -D significa un grupo puenteante; por ejemplo -CH=CH-, -NH-, -S-, -O-, -SO₂-, -NO=N-, -N=N-, -NH-CO-NH-CO-NH-O-CH₂CH₂O- o

5.



Como ejemplos especiales de compuestos colorantes de la serie ftalocianínica que pueden emplearse en el procedimiento de este invento cabe señalar: el ácido cuproftalocianin-4-N-(4-amino-3-sulfofenil)-sulfonamido-4',4'',4'''-trisulfónico, el ácido cobaltoftalocianin-4,4'-di-N-(4'-amino-4'-sulfofenil)-carbonamido-4'',4'''-dicarboxílico y la cupro-4-(4'-amino-3'-sulfobenzoil)-ftalocianina.

15.

También pueden emplearse mezclas de aminoftalocianinas. Por ejemplo, pueden emplearse una mezcla de partes aproximadamente iguales de ácido cuproftalocianin-4-N-(4-amino-3-sulfofenil)-sulfonamidotrisulfónico y ácido cuproftalociano-di-N-(4-amino-3-sulfofenil)-sulfonamido-disulfónico.

20.

Las aminoftalocianinas que contienen un ácido sulfónico pueden obtenerse por sulfonación de ftalocianinas conocidas que contienen grupos amínicos primarios o secundarios o por síntesis a partir de mezclas de derivados de ácido ftálico y derivados de ácido ftálico sulfonados. En calidad de agentes de sulfonación se utiliza, por ejemplo, óleum (como una solución al 20 % de trióxido de azufre en ácido sulfúrico). Pueden obtenerse además por los procedimientos de conocimiento general

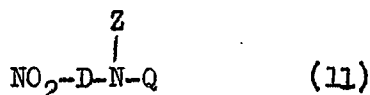
25.

- mediante calentamiento conjunto de derivados apropiados de ácido ftálico sulfonado y ácidos ftálicos substituídos; por ejemplo, mediante calentamiento conjunto de una mezcla de anhídrido 4-sulfoftálico y anhídrido 4-p-nitrobenzoil-ftálico, urea, cloruro de cobre (II) y molibdato de amonio en o-diclorobenceno a 150° C aproximadamente.
5. También pueden prepararse, por sulfonación de las respectivas aminas primarias o secundarias o por reacción de una nitroanilina primaria o una N-alquil- o N-cicloalquilnitroanilina secundaria con una ftalocianina que contenga grupos de clorometilo y ácido sulfónico o de ácido carboxílico, ftalocianinas que se emplean como productos de partida. Por otra parte, tales aminoftalocianinas pueden prepararse asimismo por reacción de una ftalocianina que contenga grupos de clorosulfonilo con una monoacetilalquilendiamina o una amino-N-bencilacetamida en presencia de agua y tratamiento del producto así obtenido (que contiene tantos grupos de sulfenamida como grupos de ácido sulfónico) con álcali acuoso, para la hidrólisis del grupo acetilamínico; o bien por reacción de una ftalocianina que contenga grupos de clorometilo y ácido sulfónico o de ácido carboxílico con una monoacetilalquilendiamina y tratamiento del producto así obtenido con álcali acuoso, para la hidrólisis de los grupos acetilamínicos. Igual -
10. 20. 25. mente pueden obtenerse por sulfonación directa o por calentamiento conjunto de una mezcla de derivados apropiados de ácido carboxi- o sulfoftálico con derivados de ácido ftálico substituídos (por ejemplo, mediante calentamiento de los anhídridos con urea y un catalizador, en

- un disolvente orgánico, y reducción del ácido nitroftalocianin-sulfónico o -carboxílico así obtenido o hidrólisis del ácido acilaminoftalocianin-sulfónico o -carboxílico así obtenido); o bien por reacción de un compuesto ftalocianínico que contenga grupos de cloruro carboxílico con un ácido diaminobencen-sulfónico o -carboxílico, con un ácido aminobencensulfónico o con un ácido aminobenzoico que contenga también un grupo nitro y reducción del compuesto así obtenido; o bien, por último, por reacción de un compuesto ftalocianínico que contenga grupos de cloruro carboxílico con una N-aminobencilacetamida e hidrólisis consecutiva con álcali acuoso del producto así obtenido.

5. Colorantes nitrosos

15. Compuestos colorantes de la serie nitro que pueden emplearse en el procedimiento de este invento son preferentemente los de la fórmula



20. en la que

D significa un núcleo naftalínico o bencénico, que puede estar ulteriormente substituído, el átomo de nitrógeno

N se halla en posición orto respecto al grupo nitro,

- 25.

Z significa hidrógeno o un radical de hidrocarbano, eventualmente substituído,

Q significa hidrógeno o un radical orgánico ligado al nitrógeno por un átomo de carbono

y

Q y Z no son ambos hidrógeno, además de que

Q puede estar ligado a Z, cuando Z es un radical de hidrocarbano, o a D, en posición orto respecto al átomo de nitrógeno N, con formación

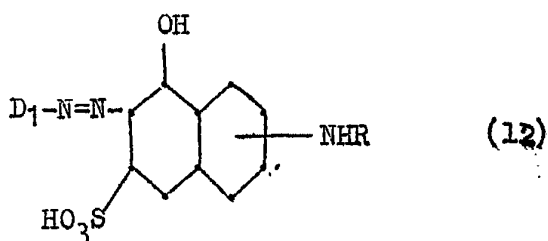
5. de un anillo heterocíclico,

y que contienen a lo menos un grupo de la fórmula -NHR tal como se ha definido antes.

10. Como ejemplos especiales de compuestos colorantes que contienen a lo menos un grupo -NHR y que pueden emplearse como productos de partida en el procedimiento de este invento, cabe reseñar los compuestos de las clases siguientes :

1. Los compuestos monoazoicos de la fórmula

15.



20. en la que

D_1 significa un radical arílico, a lo sumo bicclico, desprovisto de grupos azoicos y -NHR y el grupo

-NHR está ligado preferentemente a la posición 6,

25. 7 ó 8 del núcleo naftalínico,

y que pueden contener un grupo de ácido sulfónico en posición 5 ó 6 del núcleo naftalínico.

D_1 pueden significar aquí un radical de la serie naftalínica o bencénica que carezca de substituyentes

- azoicos; por ejemplo, un radical de estilbena, de difenilo, de benzotiazoilfenilo o de difenilamina. En esta clase entran también en cuenta los colorantes afines en los que el grupo -NHR, en lugar de estar ligado al núcleo naftalínico, está ligado a un grupo benzoilamínico o anilínico ligado a la posición 6, 7 ó 8 del núcleo naftalínico.

- Son colorantes de partida muy valiosos aquellos en los que D_1 significa un radical fenílico o naftílico sulfonado, y en particular los que contienen un grupo -SO₃H en posición orto respecto al enlace azoico; el radical fenílico puede estar ulteriormente substituído, por ejemplo por átomos de halógeno, como cloro, por radicales alquílicos, como metilo, por grupos acilamínicos, como acetilamino, y por radicales alcoxílicos, como metoxilo.

- 2.- Los compuestos disazoicos de la fórmula (12) en la que

- D_1 significa un radical de la serie azobencénica, azonaftalínica o fenilazonaftalínica

y el núcleo naftalínico está substituído por el grupo -NHR, y si se desea por ácido sulfónico, como en la clase 1.

- 3.- Los compuestos monoazoicos de la fórmula
-



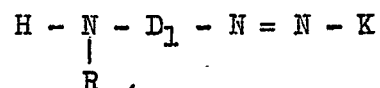
5. en la que

D_1 significa un radical arílico, bicíclico a lo sumo, como se ha descrito en la clase 1, y de preferencia un radical disulfonaftílico o estilbénico

10. y el núcleo bencénico puede contener toda vía otros substituyentes, como átomo de halógeno o grupos de alquilo, de alcoxilo, de ácido carboxílico y de acilamino.

4.- Los compuestos monoazoicos o disazoicos de la

15. fórmula



en la que

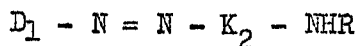
20. D_1 significa un radical arilénico (como un radical de la serie azobencénica, azonaftalínica o fenilazonaftalínica) o, de preferencia, un radical arilénico, a lo sumo bicíclico, de la serie bencénica o naftalínica y

25. K significa el radical de un ácido naftensulfónico o el radical de un compuesto cetometilénico enolizado o enolizable (como una acetarilida o una 5-pirazolona) con el grupo OH en posición orto respecto al grupo azoico.

D_1 significa preferentemente un radical de la

serie bencénica que contiene un grupo de ácido sulfónico.

5.- Los compuestos monoazoicos o disazoicos de la fórmula



5. en la que

D_1 significa un radical de los tipos definidos antes para D_1 en las clases 1 y 2 y

K_2 significa el radical de un compuesto cetometilénico enolizable (como una acetoacetarilida

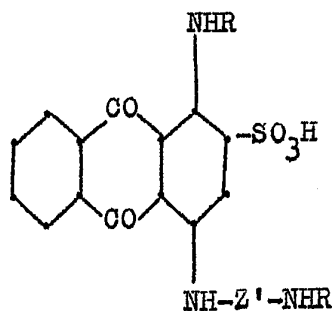
10. o una 5-pirazolona) con el grupo OH en posición orto respecto al grupo azoico.

6.- Los compuestos complejos metálicos (por ejemplo, los complejos de cobre, cromo y cobalto) de los colorantes de las fórmulas indicadas en los que D_1 , K y K_2 tienen el significado indicado en cada caso y en los que además se halla en D_1 , en posición orto respecto al grupo azoico, un grupo metalizable (por ejemplo, un grupo de hidroxilo, de alcoxilo inferior o de ácido carboxílico).

15.

7.- Los compuestos antraquinónicos de la fórmula

20. mula

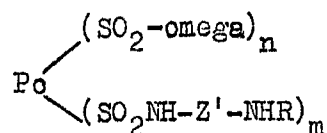


en los que el núcleo antraquinónico puede contener un grupo suplementario de ácido sulfónico en la posición 5, 6, 7 ó 8 y Z' significa un miembro puente, que de preferencia es un radical divalente de la serie bencénica (por ejemplo, un radical de fenileno, de difenileno, de 4,4'-estilbeno o de 4,4'-azobenceno). De preferencia Z' debería contener un grupo de ácido sulfónico para cada anillo bencénico existente.

5.

10.

8.- Los compuestos ftalocianínicos de la fórmula



en la que

15.

Pc significa un núcleo ftalocianínico (de preferencia, cuproftalocianina), ω -OH y/o -NH₂,

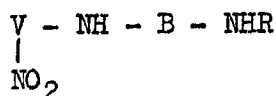
Z' significa un miembro puente (de preferencia, un puente alifático, cicloalifático o aromático) y

20.

n y m significan cada uno 1, 2 ó 3 y pueden ser iguales o diferentes a condición de que n + m sea mayor de 4.

9.- Los colorantes nitrosos de la fórmula

25.



en la que

V y B significan núcleos arílicos monocíclicos y el grupo nitro en V se halla en posición orto respecto al grupo NH.

En calidad de colorantes de partida entran en cuenta en las clases que se han mencionado los siguientes, por ejemplo :

En la clase 1:

5. el ácido 6-amino-1-hidroxi-2-(2'-sulfofenilazo)-naftalin-3-sulfónico,
el ácido 6-metilamino-1-hidroxi-2-(4'-acetilamino-2'-sulfofenilazo)-naftalin-3-sulfónico,
el ácido 8-amino-1-hidroxi-2-(2'-sulfofenilazo)-naftalin-3,6-disulfónico,
10. el ácido 8-amino-1-hidroxi-2-(4'-cloro-2'-sulfofenilazo)-naftalin-3,5-disulfónico,
el ácido 7-amino-2-(2',5'-disulfofenilazo)-1-hidroxinaftalin-3-sulfónico,
15. el ácido 7-metilamino-2-(2'-sulfofenilazo)-1-hidroxinaftalin-3-sulfónico,
el ácido 7-metilamino-2-(4'-metoxi-2'-sulfofenilazo)-1-hidroxinaftalin-3-sulfónico,
el ácido 8-(3'-aminobenzoilamino)-1-hidroxi-2-(2'-sulfofenilazo)-naftalin-3,6-disulfónico,
20. el ácido 8-amino-1-hidroxi-2,2'-azonaftalin-1',3',5',6'-tetrasulfónico,
el ácido 8-amino-1-hidroxi-2,2'-azonaftalin-1',3,5'-trisulfónico,
25. el ácido 6-amino-1-hidroxi-2,2'-azonaftalin-1',3,5'-trisulfónico,
el ácido 6-metilamino-1-hidroxi-2,2'-azonaftalin-1',3,5'-trisulfónico,
el ácido 7-amino-1-hidroxi-2,2'-azonaftalin-1',3-disul -

fónico,

el ácido 8-amino-1-hidroxi-2-(4'-hidroxi-3'-carboxifenilazo)-naftalin-3,6-disulfónico y

5. el ácido 6-amino-1-hidroxi-2-(4'-hidroxi-3'-carboxifenilazo)-naftalin-3,5-disulfónico.

En la clase 2:

el ácido 8-amino-1-hidroxi-2-[4''-(2''-sulfofenilazo)-2'-metoxi-5'-metilfenilazo]-naftalin-3,6-disulfónico,

10. el ácido 8-amino-1-hidroxi-2-[4''-(4''-metoxifenilazo)-2'-carboxifenilazo]-naftalin-3,6-disulfónico,

el ácido 8-amino-1-hidroxi-2-[4''-(2''-hidroxi-3'',6''-disulfo-1''-naftilazo)-2'-carboxifenilazo]-naftalin-3,6-disulfónico,

15. el 4,4'-bis-(8''-amino-1''-hidroxi-3'',6''-disulfo-2''-naftilazo)-3,3'-dimetoxidifenilo y

el ácido 6-amino-1-hidroxi-2-[4''-(2''-sulfofenilazo)-2'-metoxi-5'-metilfenilazo]-naftalin-3,5-disulfónico.

En la clase 3:

20. el ácido 2-(4'-amino-2'-metilfenilazo)-naftalin-4,8-disulfónico,

el ácido 2-(4'-amino-2'-acetilaminofenilazo)-naftalin-5,7-disulfónico,

el ácido 4-nitro-4''-(4''-metilaminofenilazo)-estilben-2,2'-disulfónico,

25. el ácido 4-nitro-4''-(4''-amino-2''-metil-5''-metoxi-fenilazo)-estilben-2,2'-disulfónico,

el ácido 4-amino-4''-(4''-metoxifenilazo)-estilben-2,2'-disulfónico y

el ácido 4-amino-2-metilazobencen-2',5-disulfónico.

En la clase 4 :

- 1a 1-(2',5'-dicloro-4'-sulfofenil)-3-metil-4-(3"-amino-4"-sulfofenilazo)-5-pirazolona,
- 1a 1-(4'-sulfofenil)-3-carboxi-4-(4'-amino-3"-sulfofenilazo)-5-pirazolona,
5. 1a 1-(2'-metil-5'-sulfofenil)-3-metil-4-(4"-amino-3"-sulfofenilazo)-5-pirazolona,
- 1a 1-(2'-sulfofenil)-3-metil-4-(3"-amino-4"-sulfofenilazo)-5-pirazolona,
10. el ácido 4-amino-4'-(3"-metil-1"-fenil-4"-pirazol-5"-onilazo)-estilben-2,2'-disulfónico,
- el ácido 4-amino-4'-(2"-hidroxi-3",6"-disulfo-1"-naftilazo)-estilben-2,2'-disulfónico,
- el ácido 8-acetilamino-1-hidroxi-2-(3'-amino-4'-sulfofenilazo)-naftalin-3,6-disulfónico,
15. el ácido 7-(3-sulfofenilamino)-1-hidroxi-2-(4'-amino-2'-carboxifenilazo)-naftalin-3-sulfónico,
- el ácido 8-fenilamino-1-hidroxi-2-(4"-amino-2'-sulfofenilazo)-naftalin-3,6-disulfónico y
20. el ácido 6-acetilamino-1-hidroxi-2-(5'-amino-2'-sulfofenilazo)-naftalin-3-sulfónico.

En la clase 5:

- 1a 1-(3'-aminofenil)-3-metil-4-(2',5'-disulfofenilazo)-5-pirazolona,
25. 1a 1-(3'-aminofenil)-3-carboxi-4-(2'-carboxi-4'-sulfofenilazo)-5-pirazolona,
- el ácido 4-amino-4'-[3"-metil-4"-[2",5"-disulfofenilazo)-1"-pirazol-5"-onil]-estilben-2,2'-disulfónico y
- 1a 1-(3'-aminofenil)-3-carboxi-4-[4"-[2",5"-disulfofenil-

azo)-2"-metoxi-5"-metilfenilazo]-5-pirazolona.

En la clase 6 :

- el complejo de cobre del ácido 8-amino-1-hidroxi-2-(2'-hidroxi-5"-sulfofenilazo)-naftalin-3,6-disulfónico,
5. el complejo de cobre del ácido 6-amino-1-hidroxi-2-(2'-hidroxi-5'-sulfofenilazo)-naftalin-3-sulfónico,
- el complejo de cobre del ácido 6-amino-1-hidroxi-2-(2'-hidroxi-5'-sulfofenilazo)-naftalin-3,5-disulfónico,
- el complejo de cobre del ácido 8-amino-1-hidroxi-2-(2'-hidroxi-3'-cloro-5'-sulfofenilazo)-naftalin-3,6-disulfónico,
10. el complejo de cobre del ácido 6-metilamino-1-hidroxi-2-(2'-carboxi-5'-sulfofenilazo)-naftalin-3-sulfónico,
- el complejo de cobre del ácido 8-amino-1-hidroxi-2-[4'-(2"-sulfofenilazo)-2'-metoxi-5'-metilfenilazo]-naftalin-3,6-disulfónico,
15. el complejo de cobre del ácido 6-amino-1-hidroxi-2-[4'-(2"-5"-disulfofenilazo)-2'-metoxi-5'-metilfenilazo]-naftalin-3,5-disulfónico,
20. el complejo de cobre de la 1-(3'-amino-4'-sulfofenil)-3'-metil-4-[4"-(2",5"-disulfofenilazo)-2"-metoxi-5"-metilfenilazo]-5-pirazolona,
- el complejo de cobre del ácido 7-(4'-amino-3'-sulfoanilino)-1-hidroxi-2-[4"-(2',5"-disulfofenilazo)-2"-metoxi-5"-metilfenilazo]-naftalin-3-sulfónico,
25. el complejo de cobre del ácido 6-(4'-amino-3'-sulfoanilino)-1-hidroxi-2-(2"-carboxifenilazo)-naftalin-3-sulfónico,
- el complejo 1,2-crómico del ácido 7-amino-6'-nitro-1,2'-

- dihidroxi-2,1'-azonaftalin-3,4'-disulfónico,
el complejo 1,2-crómico del ácido 6-amino-1-hidroxi-2-(2'-
-carboxifenilazo)-naftalin-3-sulfónico,
el complejo 1,2-crómico del ácido 8-amino-1-hidroxi-2-(4'-
5. -nitro-2'-hidroxifenilazo)-naftalin-3,6-disulfónico,
el complejo 1,2-cobáltico del ácido 6-(4'-amino-3'-sulfo-
anilino)-1-hidroxi-2-(5"-cloro-2"-hidroxifenilazo)-
-naftalin-3-sulfónico,
el complejo 1,2-crómico de la 1-(3'-amino-4'-sulfofenil)-
10. -3-metil-4-(2"-hidroxi-4"-sulfo-1"-naftilazo)-5-pira-
zolona,
el complejo 1,2-crómico del ácido 7-(4'-sulfoanilino)-1-
-hidroxi-2-(4"-amino-2"-carboxifenilazo)-naftalin-3-
-sulfónico y
15. el complejo 1,2-crómico de la 1-(3'-aminofenil)-3-metil-
-4-(4"-nitro-2"-carboxifenilazo)-5-pirazolona.

En la clase 7 :

- el ácido 1-amino-4-(3'-amino-4'-sulfoanilino)-antraquinon-
-2-sulfónico,
20. el ácido 1-amino-4-(4'-amino-3'-sulfoanilino)-antraquinon-
-2,5-disulfónico,
el ácido 1-amino-4-[4'-(4"-amino-3'-sulfofenil)-anilino]-
-antraquinon-2,5-disulfónico,
el ácido 1-amino-4-[4'-(4"-amino-2"-sulfofenilazo)-anili-
25. no]-antraquinon-2,5-disulfónico y
el ácido 1-amino-4-(4'-metilamino-3'-sulfoanilino)-antra-
quinon-2-sulfónico.

En la clase 8 :

- el ácido 3-(3'-amino-4'-sulfofenil)-sulfamilcuproftalo-

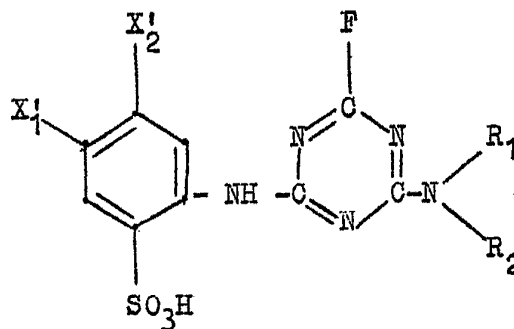
- cianin-tri-3-sulfónico,
el ácido di-4-(3'-amino-4'-sulfofenil)-sulfamilcuproftalo-
cianin-di-4-sulfónico y
el ácido 3-(3'-aminofenilsulfamil)-3-sulfamilcuproftalo -
5. cianin-di-3-sulfónico.

En la clase 9 :

el ácido 4-amino-2'-nitro-difenilamino-3,4'-disulfónico.

En calidad de productos intermediarios de la
fórmula

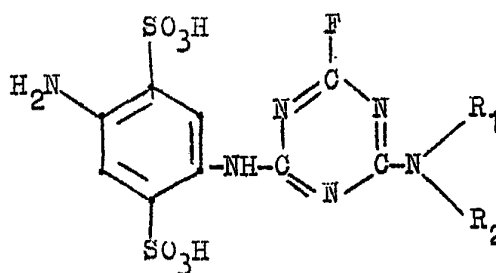
10.



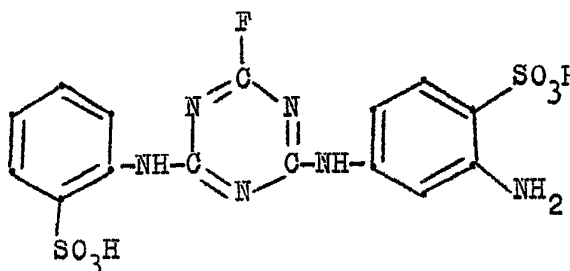
15.

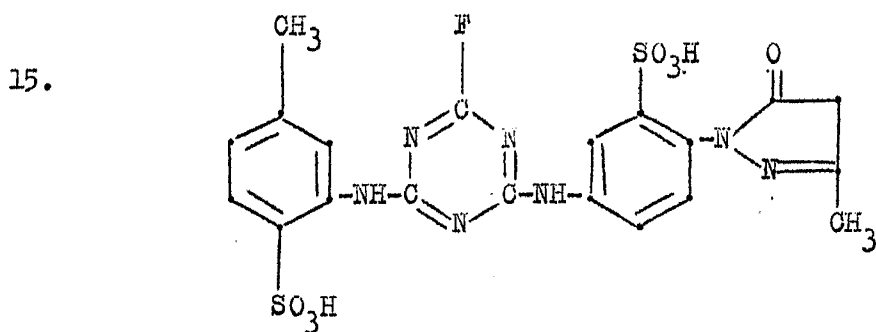
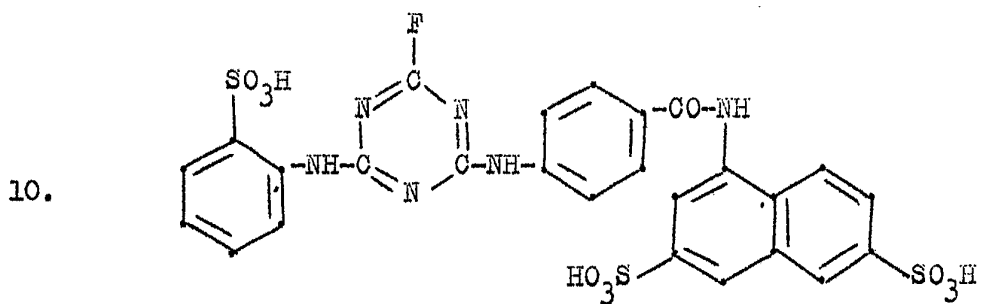
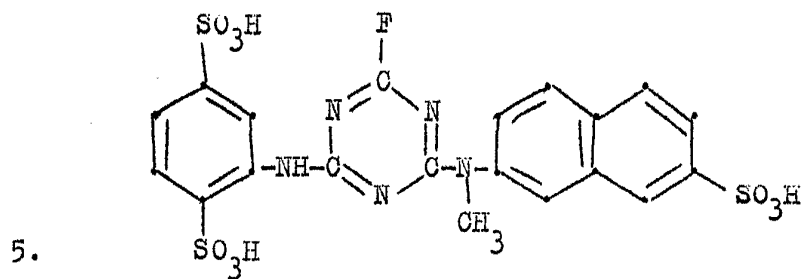
que por diazoción y/o copulación pueden ser convertidos
en colorantes, cabe citar, por ejemplo los siguientes :

20.



25.





20.

Como ejemplos de aminas primarias aromáticas que pueden ser diazoadas y copuladas con los productos intermedios copulables cabe señalar :

- la anilina,
- 25. la o-, m- y p-toluidina,
- la o-, m- y p-anisidina,
- la o-, m- y p-cloroanilina,
- la 2,5-dicloroanilina,
- la alfa- y la beta-naftilamina,

- la 2,5-dimetilanilina,
el 5-nitro-2-aminoanisol,
el 4-aminodifenilo,
los ácidos anilino-2,3- y 4-carboxílico,
5. el éter 2-aminodifenílico,
la 2-, 3- o 4-aminobencensulfonamida,
las sulfomonometil- o -etil-amidas o sulfodimetil- o
sulfodietilamidas de 4-aminobenceno,
el ácido dehidrotio-p-toluidin-monosulfónico o
10. dehidrotio -p-toluidin-sulfónico,
los ácidos anilino-2-, -3- y -4-sulfónico,
el ácido anilino-2,5-disulfónico,
el ácido 2,4-dimetilanilino-6-sulfónico,
el ácido 3-aminobenzotrifluoro-4-sulfónico,
15. el ácido 4-cloro-5-metilanilino-2-sulfónico,
el ácido 5-cloro-4-metilanilino-2-sulfónico,
el ácido 3-acetilaminoanilino-6-sulfónico,
el ácido 4-acetilaminoanilino-2-sulfónico,
el ácido 4-cloroanilino-2-sulfónico,
20. el ácido 3,4-dicloroanilino-6-sulfónico,
el ácido 4-metilanilino-2-sulfónico,
el ácido 3-metilanilino-6-sulfónico,
el ácido 2,4-dimetoxianilino-6-sulfónico,
el ácido 4-metoxianilino-2-sulfónico,
25. el ácido 5-metoxianilino-2-sulfónico,
el ácido 2,5-dicloroanilino-4-sulfónico,
el ácido 2-naftilamino-4,8- y 6,8-disulfónico,
el ácido 1-naftilamino-2-, -4-, -5-, -6- o -7-monosul -
fónico,

- el ácido 1-naftilamino-3,6-disulfónico,
el ácido 2-naftilamino-3,6- y -5,7-disulfónico,
el ácido 2-naftilamino-3,6,8-trisulfónico,
la m- y p-nitroanilina,
5. el ácido 4-nitroanilino-2-sulfónico,
el ácido 3-nitroanilino-6-sulfónico,
la m- o p-aminoacetanilida,
el ácido 4-amino-2-acetilaminotoluen-5-sulfónico,
el ácido 2-aminonaftalin-5,7-disulfónico,
10. el ácido 1-amino-8-hidroxinaftalin-4-sulfónico,
el ácido 1-amino-8-hidroxinaftalin-3,6-disulfónico,
el ácido 6-acetilamino-2-aminonaftalin-4,8-disulfónico,
el ácido 2-aminonaftalin-1,7-disulfónico,
el ácido 2-aminonaftalin-1,5-disulfónico,
15. el ácido 2-aminonaftalin-1,5,7-trisulfónico,
el ácido 2-aminonaftalin-1-sulfónico,
el ácido 1-aminonaftalin-3,7-disulfónico,
el ácido 2-aminonaftalin-4,6,8-trisulfónico,
el ácido 1-aminonaftalin-2,4,7-trisulfónico,
20. el ácido 1-aminonaftalin-2,5,7-trisulfónico,
el ácido 1-amino-5-acetilaminonaftalin-3,7-disulfónico y
el ácido 2-aminonaftalin-3,7-disulfónico.

Componentes de copulación K-H apropiados son,

por ejemplo :

25. el 3-cresol,
el ácido fenol-4-sulfónico,
el beta-nafteno,
el ácido 2-naften-6- o -7-sulfónico,
el ácido 2-naften-3,6- o -6,8-disulfónico,

- el ácido 1-naften-4-sulfónico,
la 1-fenil-3-metil-5-pirazolona,
la 1-(4'-sulfofenil)-3-metil-5-pirazolona,
la 1-(2',5'-dicloro-4'-sulfofenil)-3-metil-5-pirazolona,
5. la 3-aminocarbonil-4-metil-6-hidroxipiridona-2,
la 1-etil-3-ciano- o -3-cloro-4-metil-6-hidroxipiridona-2,
la 1-etil-3-sulfometil-4-metil-6-hidroxipiridona-2,
la 2,4,6-triamino-3-cianopiridina,
la 2-(3'-sulfofenilamino)-4,6-diamino-3-cianopiridina,
10. la 2-(2'-hidroxietilamino)-3-ciano-4-metil-6-aminopiridina,
dina,
la 2,6-bis-(2'-hidroxietilamino)-3-ciano-4-metilpiridina,
el ácido 2-benzoilamino-5-naften-7-sulfónico,
el ácido 1-benzoilamino-8-naften-3,6- o -4,6-disulfónico,
15. el fenol,
el p-cresol,
la acetoacetanilida,
el ácido acetoacet-2-metoxianilin-5-sulfónico,
el ácido 1-(4'-sulfofenil)-pirazolona-(5)-3-carboxílico,
20. la 3-metilpirazolona-(5),
la 4-hidroxiquinolona-(2),
el ácido 8-acetilamino-1-naften-3-sulfónico,
el ácido 2-aminonaftalin-5,7-disulfónico y
el ácido 1-naften-4,6- o -4,7-disulfónico.

25. La preparación de los colorantes y productos intermediarios de colorante de este invento se efectúa preferentemente en solución o suspensión acuosas, a temperatura baja y con pH débilmente ácido, neutro hasta débilmente alcalino. Es ventajoso neutralizar continuamente

por adición de hidróxidos, carbonatos o bicarbonatos alcalinos acuosos el fluoruro de hidrógeno que se va desprendiendo durante la condensación. La diazoación de los productos intermediarios que contienen un grupo amínico diazoable se realiza por lo regular mediante la acción de

5. ácido nitroso en solución ácido mineral-acuosa, a temperatura baja, y la copulación, con pH débilmente ácido, neutro hasta débilmente alcalino.

Los colorantes de este invento se distinguen,

10. respecto a los que no contienen ningún grupo sulfónico en posición orto respecto al grupo amínico en el anillo tria-cínico, por mayor reactividad.

Son aptos para teñir y estampar los más diversos materiales, como seda, cuero, lana, fibras de super-

15. poliamida y superpoliuretanos, pero en particular materiales celulósicos de estructura fibrosa, como lino, viscosilla, celulosa regenerada y, sobre todo, algodón. Se prestan tanto para el método de extracción como para teñir por el método del fular, según el cual se impregna el género con soluciones de colorante acuosas, y eventual-

20. mente también salinas, y se fijan los colorantes después de un tratamiento alcalino o en presencia de álcali, eventualmente con intervención de calor.

Sirven también para la estampación, especial-

25. mente sobre algodón, pero igualmente para estampar fibras de contenido nitrogenado, como, por ejemplo, lana, seda o tejidos mixtos que contengan lana.

Se recomienda someter las tinturas y los estampados a un enjuague a fondo con agua fría y agua caliente.

te, eventualmente con adición de un agente de acción dispersante y que facilite la difusión de las porciones no fijadas.

5. En los ejemplos que siguen, las partes significan partes en peso y las temperaturas están expresadas en grados centígrados.

EJEMPLO 1

10. Con adición de lejía de sosa cáustica se disuelven neutramente en 200 volúmenes de agua 26,8 partes de ácido 1,4-diaminobencen-2,5-disulfónico. A 02, se instalan en un período de 15 minutos 13,6 partes de 2,4,6-trifluoro-1,3,5-triacina y al mismo tiempo se mantiene el pH de la mezcla reaccional a 6 por adición de lejía de sosa cáustica. Terminada la condensación, se añade una solución de 19,5 partes de sal sódica del ácido 1-aminobencen-3-sulfónico en 60 partes de agua, mientras se mantiene el pH entre 6 y 7 por adición simultánea de lejía de sosa cáustica. La temperatura es al final de 20°. Se añaden todavía 7 partes de nitrito sódico sólido y después de la disolución completa de éste se vierte la mezcla reaccional en una mezcla de 25 volúmenes de ácido clorhídrico 10 N y 100 partes de hielo desmenuzado. En la solución diazoica así obtenida se introduce entonces una solución neutralizada de 29 partes de 1-etil-3-sulfometil-4-metil-25. -6-hidroxipiridon-(2)-5-carbonamida en 100 partes de agua, se ajusta a pH 7,5 y con este pH se agita hasta coagulación completa. Por adición de cloruro potásico a la mezcla reaccional se precipita el colorante y a continuación se aísla éste por filtración. Después de secar y moler,

se obtiene un polvo colorante anaranjado que en baños acuosos tiñe el algodón con matices amarillos ligeramente rojizos, de colorido intenso.

- Si, terminada la condensación de 2,4,6-trifluoruro-1,3,5-triacina con ácido 1,4-diaminobencen-2,5-disulfónico, se emplean en lugar del ácido metanílico las aminas reseñadas en la Tabla 1 que sigue y en lugar de la 1-etil-3-sulfometil-4-metil-6-hidroxipiridon-(2)-5-carbonamida los componentes de copulación que se indican, se obtienen otros colorantes valiosos que dan sobre las fibras de celulosa los matices expuestos en la tabla.

TABLA 1

Nº	Amina	Componente de copulación	Matiz sobre celulosa
15.	1 amoniaco	1-(4'-sulfofenil)-3-carboxi-pirazolona-(5)	amarillo
	2 N-metilanilina	1-(2',5'-dicloro-4'-sulfofenil)-3-metil-pirazolona-(5)	"
	3 ácido 1-amino-4-metilbencen-3-sulfónico	1-(4',8'-disulfonaft-2'-il)-3-metil-pirazolona-(5)	amarillo rojizo
20.	4 1-amino-2-metilbenceno	1-etil-3-aminocarbonil-4-metil-6-hidroxipiridona-(2)	amarillo
	5 alcohol 2-amino-etílico	"	"
	6 ácido 1-aminobencen-4-sulfónico	3-aminocarbonil-4-sulfometil-2,6-dihidroxipiridina	"
25.	7 ácido 4-amino-bencilsulfónico-(1)	2-(3'-sulfofenilamino)-4,6-diamino-3-ciano-piridina	rojo
	8 ácido 2-amino-etansulfónico	ácido 1-hidroxinaftalin-4-sulfónico	rojo azulado

TABLA 1 (Cont.)

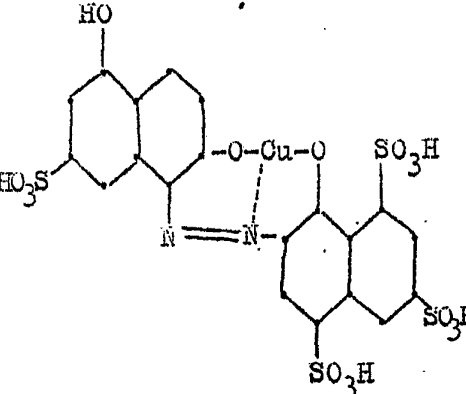
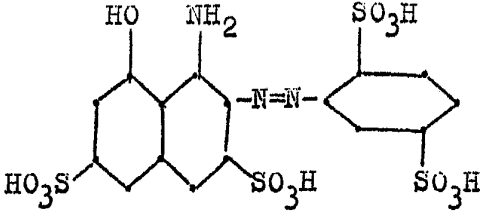
Nº	Amina	Componente de copula - ción	Matiz sobre celulosa
9	Morfolina	ácido 1-hidroxinaftalin-4,6- disulfónico	rojo
10	Dietilamina	ácido 2-hidroxinaftalin-6,8- disulfónico	"
11	Sulfato de 2- -metilami- no-etanol	ácido 2-hidroxinaftalin-6- sulfónico	"
12	ácido 1-amino -4-acetilami- nobencen-3-sul- fónico	ácido 2-acetilamino-5-hidro- xinaftalin-7-sulfónico	rojo ama- rillento
13	ácido 1-amino -3-hidroxiben- cen-4-carboxi- lico	ácido -1-acetilamino-8-hi- droxinaftalin-3,6-disulfó- nico	rojo azulado
14	ácido 2-metil- amino-etan- sulfónico	ácido 1-benzoilamino-8-hi- droxinaftalin-4,6-disulfó- nico	rojo
15	ácido 2-amino naftalin-4,8- -disulfónico	ácido 2-acetilamino-8-hidro- xinaftalin-6-sulfónico	rojo
16	ciclohexilami- na		azul rojizo

TABLA 1 (cont.)

Nº	Amina	Componente de copulación	Matiz sobre celulosa
17	Dibutilamina		azul

5.

10.

EJEMPLO 2

Con adición de lejía de sosa cáustica se disuelven neutramente en 100 partes de agua 17,3 partes de ácido 1-aminobencen-2-sulfónico. A 0°, se instilan con buena agitación y en un período de 15 minutos 13,5 partes de 2,4,6-trifluoro-1,3,5-triacina. Mediante instilación simultánea de solución acuosa de bicarbonato sódico se mantiene el pH entre 5 y 6. En la suspensión resultante del producto de monocondensación se vierte una solución de 27,5 partes de sal sódica de ácido 2-metilamino-5-hidroxinaftalin-7-sulfónico y se condensa a 15° y con pH constante de 6.

15.

20.

25.

Mientras tanto se diazoan de la manera ordinaria 17,3 partes de ácido 1-aminobencen-2-sulfónico. Se hace afluir la suspensión del compuesto diazoico al producto de condensación preparado aparte y se termina la copulación por adición de lejía acuosa de sosa cáustica hasta pH 7. Se aísla el colorante por esparcimiento de cloruro sódico en la solución anaranjada y después de secar y moler se obtiene

un polvo colorante anaranjado que en solución acuosa tinte el algodón en tonos anaranjados brillantes.

5. La Tabla 2 que sigue contiene otros colorantes que se obtienen por condensación de un o-sulfoaminobenceno con 2,4,6-trifluoro-1,3,5-triacina, condensación consecutiva con un componente de copulación que contenga un grupo amínico acilable y copulación consecutiva con un componente diazoico. La última columna indica el matiz de la tintura reactiva obtenida sobre los materiales de celulosa.
- 10.

TABLA 2

Nº	Acido aminosulfónico	Componente acilable de copulación	Componente diazoico	Matiz sobre celulosa	
15.	1	ácido 1-aminobencen-2-sulfónico	1-(4'-amino-2'-sulfenil)-3-metilpirazolona-(5)	ácido 1-amino-4-etoxibencen-2-sulfónico	amarillo rojizo
	2	ácido 1-amino-4-metoxibencen-2-sulfónico	1-(3'-aminofenil)-3-carboxipirazolona-(5)	ácido 1-amino-bencen-2,4-disulfónico	amarillo
20.	3	ácido 1-amino-4-acetilaminobencen-2-sulfónico	ácido 2-amino-5-hidroxi-naftalin-7-sulfónico	ácido 1-amino-4-metoxibencen-2-sulfónico	es carlata
	4	ácido 1-amino-4-metilbencen-2-sulfónico	"	ácido 2-amino-naftalin-1,5-disulfónico	anaranjado
25.	5	ácido 1-aminobencen-2,5-disulfónico	ácido 1-amino-5-hidroxi-naftalin-7-sulfónico	ácido 1-amino-4-(2'-hidroxietiloxi)-bencen-2-sulfónico	anaranjado
	6	ácido 1-amino-4-metoxibencen-2-sulfónico	ácido 2-amino-5-hidroxi-naftalin-7-sulfónico	ácido 2-amino-naftalin-3,6,8-trisulfónico	es carlata

TABLA 2 (Cont.)

Nº	Acido aminosulfónico	Componente acilable de copulación	Componente diazoico	Matiz sobre celulosa
5.	7 ácido 1-amino-4-metoxibencen-2,5-disulfónico	ácido 2-amino-8-hidroxi-naftalin-6-sulfónico	ácido 1-amino-4-metoxibencen-2-sulfónico	rojo
	8 ácido 1-aminobencen-2,4-disulfónico	ácido 1-(4'-amino-benzoilamino)-8-hidroxi-naftalin-3,6-disulfónico	ácido 2-amino-naftalin-1-sulfónico	rojo azulado
10.	9 ácido 1-amino-4-clorobencen-2-sulfónico	ácido 1-(3'-amino-benzoilamino)-8-hidroxi-naftalin-4,6-disulfónico	ácido 1-amino-4-metilbencen-2-sulfónico	rojo

EJEMPLO 3

Se disuelven a pH 7 en 100 partes de agua 25,3 partes de ácido 1-aminobencen-2,5-disulfónico y se condensa la solución con 2,4,6-trifluoro-1,3,5-triacina de la misma manera que en el Ejemplo 2. A la solución resultante de monocondensado se añade la solución acuosa de 21 partes de sal sódica del ácido 1,3-diaminobencen-4-sulfónico y se condensa a 152 y con pH de 6,5 hasta que ya no se percibe diamina. El producto de condensación obtenido, que contiene todavía un grupo amínico diazoable, se diazoa entonces igual que se ha indicado en el Ejemplo 1. A la solución del compuesto diazoico se agregan 40,5 partes de sal disódica del ácido 1-acetilamino-8-hidroxi-naftalin-3,6-disulfónico y a continuación se copula con pH de 7 a 7,5. Mediante evaporación de toda la mezcla reaccional se obtiene un polvo colorante rojo, que tinte el algodón en brillantes tonos rojos.

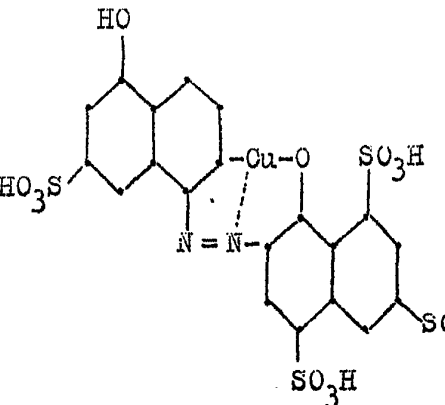
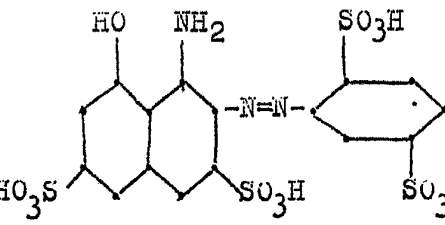
De manera semejante pueden prepararse otros colo -

- rantes conforme al invento si se condensa 2,4,6-trifluoro-1,3,5-triacina de modo análogo al descrito antes primeramente con un ácido aminobencensulfónico de la columna 2 de la tabla que sigue y a continuación con un ácido diaminobencensulfónico de la columna 3 de dicha tabla. Si se diazoa el producto de reacción secundario así obtenido y se le combina con el componente de copulación reseñado en la columna 4, se obtienen colorantes reactivos que tiñen el material de celulosa con los tonos sólidos a la luz
- 5.
- 10.

TABLA 3

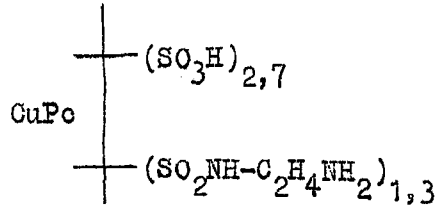
Nº	Acido aminoben- sulfónico	Acido diaminoben- censulfónico	Componente de co pulación	Matiz so bre ce lulosa
15.	ácido 1-aminoben- cen-2-sulfónico	ácido 1,4-diamino bencen-2-sulfóni co	1-(2',5'-disulfo fenil)-3-metil- pirazolona-(5)	amari- llo ro jizo
2	ácido 1-amino-4- metilbencen-2- sulfónico	ácido 1,3-diamino bencen-4-sulfóni co	1-etil-3-sulfome til-4-metil-6- hidroxipiridona -(2)	ama- rillo
20.	ácido 1-amino-3- metilbencen-6- sulfónico	"	ácido 2-aminonaf talin-5,7-disul fónico	ana - ranja do
4	ácido 1-aminoben cen-2,4-disulfó nico	"	ácido 1-hidroxi- naftalin-4-sul fónico	escar lata
5	ácido 1-amino-4- metoxibencen-2- sulfónico	"	ácido 2-hidroxi- naftalin-3,6-di sulfónico	ana - ranja do
25.	ácido 1-amino-4- carboxibencen-2- sulfónico	"	ácido 2-sulfoace tilamino-5-hidro xinaftalin-7-sul fónico	ana - ran- jado
7	ácido 1-amino-4- -metoxibencen-2,5 -disulfónico	"	ácido 2-acetilami n-8-hidroxinaftā lin-6-sulfónico	rojo ama- rillen to

TABLA 3 (cont.)

Nº	Acido aminobencen-sulfónico	Acido diaminoben-censulfónico	Componente de copulación	Matiz sobre celulosa
5.	ácido 1-aminobencen-2,5-disulfónico	ácido 1,3-diaminobencen-4-sulfónico	ácido 1-benzoilamino-8-hidroxi naftalin-3,6-disulfónico	rojo azulado
10.	ácido 1-aminobencen-2-sulfónico	ácido 1,3-diaminobencen-4-sulfónico		azul rojizo
15.	ácido 1-amino-4-clorobencen-2-sulfónico	"		azul
20.				

EJEMPLO 4

Se condensan primeramente de la manera indicada en el Ejemplo 2, 17,3 partes de ácido 1-aminobencen-2-sulfónico con 13,5 partes de 2,4,6-trifluoro-1,3,5-triacina. A la suspensión del monocondensado se añade una solución, ajustada a pH 8, de 126 partes de un colorante ftalocianínico de la fórmula



5. (que contiene 1 mol de grupos amínicos primarios en 1260 g) y se condensa a 20° y con un pH de la mezcla reaccional de 7,5. Terminada la condensación, se precipita el colorante por esparcimiento de sal común. Después de secar y moler, se obtiene un polvo colorante azul que tñe el algodón en tonos de azul turquí.

10. De manera análoga se obtienen, por acilación de los ácidos aminobencensulfónicos reseñados en la columna 3 de la Tabla 4 que sigue con 2,4,6-trifluoro-1,3,5-triglicina y condensación de los ácidos acilaminobencensulfónicos formados con los colorantes amínicos indicados en la columna 2, otros valiosos colorantes reactivos que tiñen el material de celulosa en los tonos señalados en la columna 4.

15. En la tabla, la expresión "saponificado" o respectivamente "reducido" significa que ulteriormente se ha saponificado, o respectivamente reducido, un grupo de acilamino, o respectivamente de nitro, contenido en el colorante aminoazoico, con lo cual se ha formado el colorante aminoazoico deseado.

20.

25.



TABLA 4

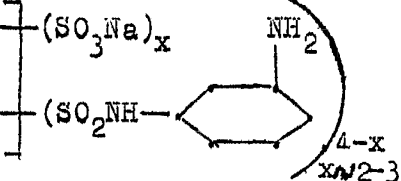
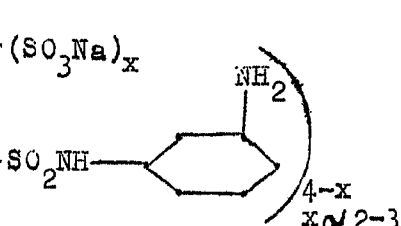
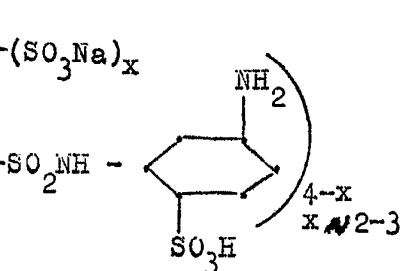
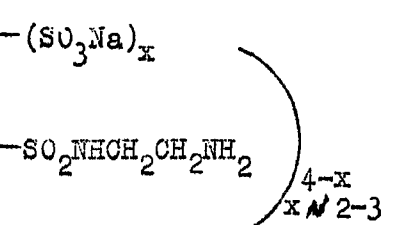
Nº	Colorante amínico	Acido aminobencen sulfónico	Matiz sobre celulosa
5.	<p>1</p> <p>Cu-ftalocianina</p> 	ácido 1-amino-bencen-2-sulfónico	azul turquí
10.	<p>2</p> <p>Ni-ftalocianina</p> 	ácido 1-amino-bencen-2,4-disulfónico	"
15.	<p>3</p> <p>Cu-ftalocianina</p> 	ácido 1-amino-4-metilbencen-2-sulfónico	"
20.	<p>4</p> <p>Cu-ftalocianina</p> 	ácido 1-amino-4-metoxibencen-2,5-disulfónico	"
25.	<p>5</p> <p>ácido 1-amino-3-acetilaminobencen-6-sulfónico → 1-(2',5'-disulfofenil)-3-metil-pirazolona-(5) (saponificado)</p>	ácido 1-amino-bencen-2-sulfónico	amarillo
25.	<p>6</p> <p>ácido 1-amino-3-acetilaminobencen-6-sulfónico → 1-(4',8'-disulfonaft-2'-il)-3-metil-pirazolona-(5) (saponificado)</p>	ácido 1-amino-bencen-2,5-disulfónico	"
<p>7</p> <p>ácido 1-amino-3-nitrobencen-6-sulfónico → 1-etil-3-sulfometil-4-metil-6-hidroxi-piridona-(2) (reducido)</p>	ácido 1-amino-4-metoxibencen-2-sulfónico	"	

TABLA 4 (cont.)

Nº	Colorante amínico	Acido aminobencensulfónico	Matiz sobre celulosa
5.	ácido 1-amino-3-acetilaminobencen-6-sulfónico → 1-etil-3-aminocarbonil-4-metil-6-hidroxipiridona-(2) (saponificado)	ácido 1-aminobencen-2,5-disulfónico	amarillo
10.	ácido 1-amino-3-acetilaminobencen-6-sulfónico → 3-sulfometil-4-metil-2,6-dihidroxipiridona (saponificado)	ácido 1-amino-4-clorobencen-2-sulfónico	"
10	ácido 4-amino-4'-nitroestilben-2,2'-disulfónico → N-metilaniлина	ácido 1-aminobencen-2,4-disulfónico	"
15.	ácido 2-aminonaftalín-4,8-disulfónico → 1-amino-3-acetilaminobenceno	ácido 1-aminobencen-2-sulfónico	"
12	ácido 2-aminonaftalín-4,6,8-trisulfónico → 3-aminofenilurea	"	"
20.	ácido 1-aminobencen-2-sulfónico → 1-amino-5-hidroxinaftalín-7-sulfónico	ácido 1-amino-4-metoxibencen-2,5-disulfónico	anaranjado
14	ácido 1-amino-3-acetilaminobencen-6-sulfónico → ácido 1-hidroxinaftalín-3,6-disulfónico (saponificado)	ácido 1-amino-3-metilbencen-6-sulfónico	anaranjado rojizo
25.	ácido 1-aminonaftalín-2,5,7-trisulfónico → 1-amino-2,5-dimetilbenceno → ácido 1-naftilamino-6-sulfónico	ácido 1-aminobencen-2-sulfónico	pardo

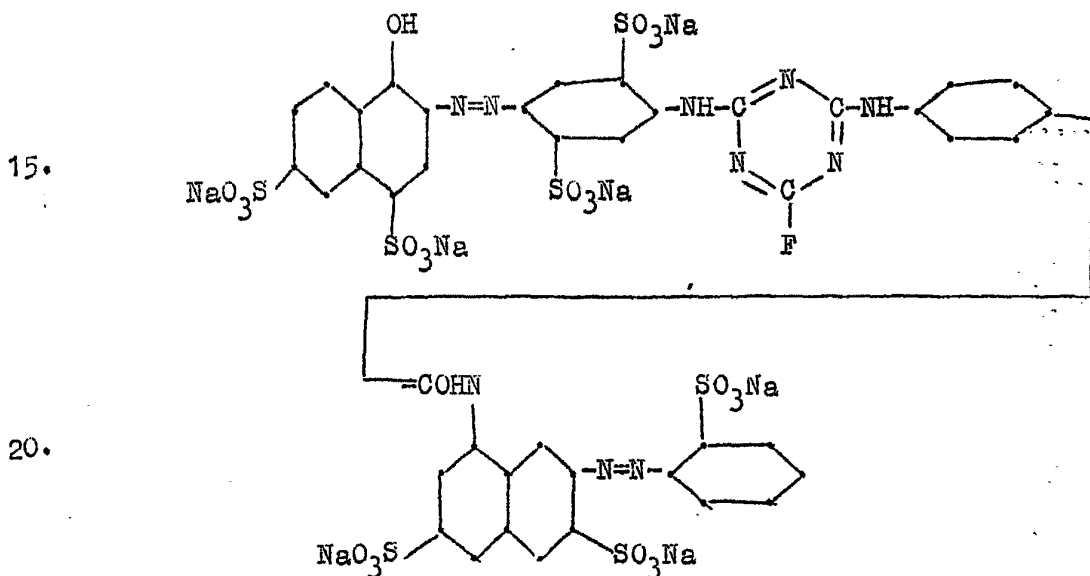
TABLA 4 (cont.)

Nº	Colorante amínico	Acido aminobencensulfónico	Matiz sobre celulosa
5. 16	ácido 1-amino-4-etoxi- bencen-2-sulfónico → ácido 2-ace- tilamino-5-hidroxi- naftalin-7-sulfónico (saponificado)	ácido 1-aminobencen- -2-sulfónico	escarla- ta
10. 17	ácido 2-aminonafta- lin-1,5-disulfónico → ácido 1-(4'- -nitrobenzoylamino)- -8-hidroxinaftalin- -3,6-disulfónico (re- ducido)	ácido 1-aminobencen- -2-sulfónico	rojo
15. 18	ácido 1-amino-2-hi- droxi-6-nitronafta- lin-4-sulfónico → ácido 1-amino-8-hi- droxinaftalin-2,4- -disulfónico (redu- cido) complejo de Cu	ácido 1-aminobencen- -2-sulfónico	azul
20. 19	ácido 1-hidroxi-2- -amino-4-acetilami- nobencen-6-sulfóni- co → ácido 1-ami- no-8-hidroxinafta- lin-2,4-disulfónico (saponificado) com- plejo de Cu	ácido 1-aminobencen- -2,4-disulfónico	"

EJEMPLO 5

25. A la solución de 13,4 partes de ácido 1,4-diemi-
nobencen-2,5-disulfónico en 200 volúmenes de agua se aña-
den a gotas, a 0°, 6,8 partes de 2,4,6-trifluoro-1,3,5-
-triacina, y mediante amortiguación constante del fluoru-
ro de hidrógeno que se va desprendiendo se mantiene un
pH de 4 a 5. El curso de la reacción se sigue por cromatografía. La solución resultante de producto intermedia-
rio se condensa a pH de 7 a 8 y con temperatura de 10 a

- 20^o con 31 partes del colorante aminoazoico obtenido por copulación de ácido 1-aminobencen-2-sulfónico, diazoado, con ácido 1-(4'-nitrofenilamino)-8-hidroxi-naftalín-3,6-disulfónico y reducción consecutiva del grupo nitro con sulfuro sódico. Se precipita el colorante completamente por salificación con sal común, se le filtra por succión, se le lava y se le vuelve a disolver neutramente en 500 volúmenes de agua. Por nueva diazoación del colorante aminoazoico obtenido y copulación con 15 partes de ácido 1-hidroxi-naftalín-4,6-disulfónico se obtiene el colorante de la fórmula

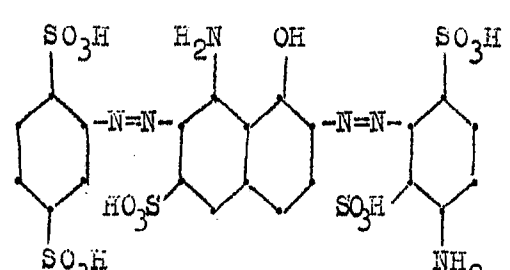


25. que se precipita con sal común, se aísla y luego se lava y se seca. Constituye un polvo rojo oscuro, que se disuelve en agua dando color rojo.

Se obtienen colorantes de propiedades semejantes si se condensa el producto de condensación primario a base de 2,4,6-trifluoro-1,3,5-triacina y ácido 1,4-dia

- minobencen-2,5-disulfónico según las indicaciones del Ejemplo 5 con partes equivalentes de los colorantes aminoazoicos reseñados en la columna 2 de la Tabla 5 que sigue y a continuación se combina, para formar colorantes, con los componentes de copulación reseñados en la columna 3.

TABLA 5

Nº	Colorante aminoazoico	Componente de copulación	Matiz sobre celulosa
10.	1 ácido 1-aminobencen-2-sulfónico → ácido 2-acetilamino-5-hidroxinaftalín-3-sulfónico (saponificado)	1-etil-3-sulfometil-4-metil-6-hidroxipiridona-(2)	anaranjado
	2 ácido 1-amino-3-acetilaminobencen-6-sulfónico → 1-(2',5'-dicloro-4'-sulfofenil)-3-metil-pirazolona-(5) (saponificado)	"	amarillo
15.	3 ácido 1-amino-3-acetilaminobencen-6-sulfónico → ácido 1-hidroxinaftalín-3,6-disulfónico (saponificado)	ácido 2-hidroxinaftalín-3,6-disulfónico	anaranjado
20.	4 	1-(4'-sulfofenil)-3-metil-pirazolona-(5)	verde

Prescripción tintórea I

25. Con adición de 0,5 partes de sodio m-nitrobencen sulfónico se disuelven en 100 partes de agua 2 partes del colorante obtenido según el Ejemplo 1. Con la solución así obtenida se impregna un tejido de algodón de manera que se incremente su peso en el 75% y luego se le seca.

A continuación se impregna el tejido con una so-

- lución, caliente a 20^o, que contiene por litro 5 gramos de hidróxido sódico y 300 gramos de cloruro sódico, se le exprime hasta la retención de 75% de incremento de peso, se vaporiza la tintura durante 30 segundos a temperatura de 100 a 101^o, se le enjuaga, se le enjabona durante un cuarto de hora en una solución hirviente al 0,3% de un detergente desionizado, se vuelve a enjuagar y se seca.

Prescripción tintórea II

- Se disuelven en 100 partes de agua 2 partes del colorante obtenible según el Ejemplo 1.

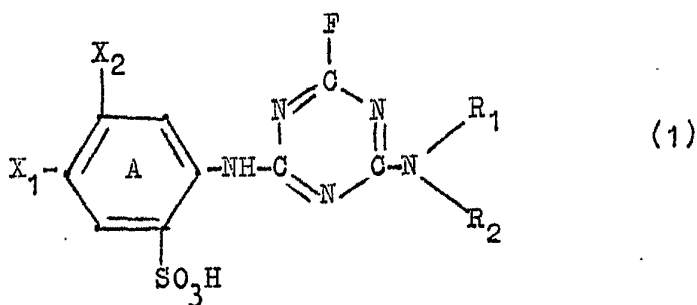
Se añade esta solución a 1900 partes de agua fría, se añaden 60 partes de cloruro sódico y se introducen en este baño tintóreo 100 partes de un tejido de algodón.

- Se aumenta la temperatura hasta 40^o y al cabo de 30 minutos se añaden 40 partes de sosa calcinada y 60 partes más de cloruro sódico. Se mantiene la temperatura a 40^o durante 30 minutos, se enjuaga, se enjabona luego la tintura durante 15 minutos en una solución hirviente al 0,3% de un detergente desionizado, se vuelve a enjuagar y se seca.

REIVINDICACIONES

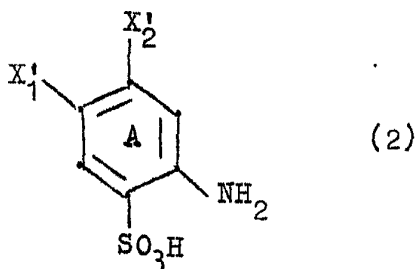
- Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patente suiza n^o 16893/74 del 18 de diciembre de 1974.

1.- Procedimiento para la preparación de colorantes reactivos de la fórmula general



en la que

- R_1 significa hidrógeno o un grupo alquílico de peso molecular bajo,
10. R_2 significa hidrógeno, un grupo alquílico de peso molecular bajo, un radical arílico o el radical de un colorante orgánico provisto de grupos sulfónicos,
- aunque
15. R_1 y R_2 junto con el átomo de nitrógeno pueden formar un anillo,
- X_1 y X_2 significan hidrógeno, un grupo sulfónico o el radical $-N=N-K$ (donde K es el radical de un componente de copulación), pero cuando una X es el radical $-N=N-K$, la otra X es un grupo sulfónico,
20. y el anillo bencénico
- A puede contener otros substituyentes todavía, caracterizado por hacerse reaccionar una amina de la
25. fórmula



Handwritten signature

en la que

X_1' y X_2' significan hidrógeno, un grupo amínico primario o un grupo sulfónico, pero cuando una X' es un grupo amínico, la otra X' es un grupo sulfónico,

5.

con 2,4,6-trifluoro-1,3,5-triacina, condensarse a continuación el producto de condensación originado con un compuesto de la fórmula

10.



en la que

R_1 significa hidrógeno o un grupo alquílico de peso molecular bajo y

15.

R_2 significa hidrógeno, un grupo alquílico de peso molecular bajo, un radical arílico o el radical de un colorante orgánico portador de grupos sulfónicos,

y eventualmente, al final, formarse por diazoación y/o

20.

copulación el colorante de la fórmula general (1) previsto.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1,

caracterizado en una forma más selectiva de realización por hacerse reaccionar una amina de la fórmula (2) en la

25.

que X_1' y X_2' significan hidrógeno o un grupo sulfónico con 2,4,6-trifluoro-1,3,5-triacina y condensarse a continuación con una amina de la fórmula (3) en la que R_1 es hidrógeno o un grupo alquílico de peso molecular bajo y R_2 es el radical de un colorante orgánico de la serie




mono- o poli-azoica, de los complejos metálicos; ftalocianínica, antraquinónica, estilbénica, oxacínica, dioxacínica, trifenilmetánica, nitrosa o azometínica.

5. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en otra forma también selectiva de realización por condensarse una amina de la fórmula (2) en la que X'_1 y X'_2 son hidrógeno o un grupo sulfónico con 2,4,6-trifluoro-1,3,5-triacina, condensarse a continuación el producto intermediario resultante con un compuesto diaminobencénico de la fórmula (3) y formarse por diazoación y copulación con un componente de copulación de la fórmula K-H (donde K es el radical de un componente de copulación de la serie bencénica o naftalínica o de la serie heterocíclica) el colorante de la fórmula general (1) previsto.
- 10.

15. 4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado por emplearse en calidad de componente de copulación de la fórmula K-H un ácido aminonaftensulfónico.

20. 5.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado por emplearse también en calidad de componente de copulación de la fórmula K-H un componente de copulación de la serie pirazolónica, 6-hidroxipiridónica o di- o tri-aminopiridínica.

25. 6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en otra forma también selectiva de realización por hacerse reaccionar una diamina de la fórmula (2) en la que una X' es un grupo amínico primario y la otra X' es un grupo sulfónico con 2,4,6-trifluoro-1,3,5-triacina, condensarse a continuación con una amina de la
- 

fórmula (3) en la que R_1 es hidrógeno o un grupo alquílico de peso molecular bajo y R_2 es hidrógeno, un grupo alquílico de peso molecular bajo o un radical arílico, pero R_1 y R_2 junto con el átomo de nitrógeno pueden formar un anillo con 6 átomos de carbono a lo sumo, el cual puede estar interrumpido por otros heteroátomos más, como oxígeno o azufre, y por último formarse por diazoación del grupo amínico primario y copulación con un componente de copulación K-H el colorante de la fórmula general (1) previsto.

5.

10.

7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado por emplearse en calidad de componente de copulación de la fórmula K-H un componente de copulación de la serie bencénica o naftalínica o de la serie heterocíclica.

15.

8.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado por emplearse selectivamente como componente de copulación de la fórmula K-H un ácido aminonaftén-sulfónico.

20.

9.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado por emplearse también selectivamente en calidad de componente de copulación de la fórmula K-H un componente de copulación de la serie pirazolónica, 6-hidroxipiridónica o di- o tri-aminopiridínica.

25.

10.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en otra forma también selectiva de realización, por hacerse reaccionar una amina de la fórmula (2) en la que X_1' y X_2' son hidrógeno o un grupo sulfónico con 2,4,6-trifluoro-1,3,5-triacina, condensarse a continua-

ción el producto de condensación originado con un compuesto de la fórmula (3) en el que R_1 sea hidrógeno o un grupo alquílico de peso molecular bajo y R_2 sea el radical de un componente de copulación de la serie naftalínica o de la serie heterocíclica y a continuación formarse por copulación con una amina aromática primaria diazoada, de la serie bencénica o naftalínica, el colorante de la fórmula general (1) previsto.

5.

11.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado por emplearse en calidad de compuesto de la fórmula (3) un ácido aminonaftensulfónico o una aminopirazolona.

10.

12.- Procedimiento según las reivindicaciones 10 u 11, caracterizado por emplearse para la copulación un ácido aminobencenmono- o di-sulfónico diazoado o un ácido aminonaftalínmono-, -di- o -tri-sulfónico.

15.

13.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplearse como materias de partida de las fórmulas (2) y (3) aquellas en que una X^1 es un grupo sulfónico, la otra X^1 es el radical $-N=N-K$, R_1 es hidrógeno o un grupo alquílico de peso molecular bajo y R_2 es hidrógeno, un grupo alquílico de peso molecular bajo o un radical arílico, pero R_1 y R_2 junto con el átomo de nitrógeno pueden formar un anillo con 6 átomos de carbono a lo sumo, el cual puede estar interrumpido por otros heteroátomos más, como oxígeno o azufre.

20.

25.

14.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplearse como materias de partida de las fórmulas (2) y (3) aquellas en que X_1^1 es hidrógeno,

AA

X_2^1 es hidrógeno o un grupo sulfónico, R_1 es hidrógeno o metilo y R_2 es un radical de colorante azoico, de colorante complejo metálico o de colorante ftalocianínico.

5. 15.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplearse como materias de partida de la fórmula (2) aquellas en que X_1 y X_2 son hidrógeno.

10. 16.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplearse como materias de partida de las fórmulas (2) y (3) aquellas en que X_1^1 y X_2^1 son hidrógeno o un grupo sulfónico y R_2 es el radical de un colorante, portador de grupos sulfónicos, de la serie mono- o poliazoica, de los complejos metálicos, ftalocianínica, antraquinónica, estilbénica, oxacínica, dioxacínica, trifenilmetánica, nitrosa o azometánica.

15. 17.- Procedimiento para la preparación de colorantes reactivos.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 49 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

20. Madrid, a 17 Diciembre 1975

p.a.

J A I M E I Z E R N

P. P.

Firmado: JOSÉ L. MORA

MLA.