

Case 1-9744/1+2

444.104



Int. Cl. E 09 B // D 06 P

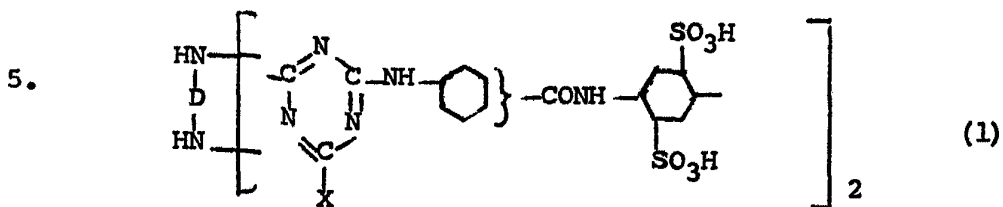
P A T E N T E  
D E  
I N V E N C I O N

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

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a colorantes disazoicos fibrorreactivos de la fórmula



en la que

- 10.
- X es un átomo de halógeno,
  - Y es el radical de un componente de copulación enolizable



y el miembro puente

-NH-D-NH- es el radical de una diamina alifática o aromática.

5. El átomo de halógeno X en la fórmula (1) es un átomo de flúor, de cloro o de bromo. De preferencia X es cloro.

10. A título de radical de un componente de copulación cíclico enolizable Y entra en cuenta, por ejemplo, el radical de un componente de copulación heterocíclico ligado en posición vecina de un grupo ceto enolizado o enolizable, como el radical de una quinolina, del ácido barbitúrico, de una 6-hidroxipiridona, de un compuesto acetoacetílico o de una pirazolona. De preferencia Y es el radical de una sulfoarilpirazolona.

15.

20. El miembro puente -NH-D-NH- se deriva de una diamina alifática o aromática. Así, D puede ser un radical alquilénico más largo (por ejemplo, con 10 o más átomos de carbono) o más corto, de cadena lineal o ramificado; entra en cuenta particularmente un radical alquilénico con 1 a 6 átomos de carbono, como etileno, propileno, butileno, hexileno o ciclohexileno. De preferencia D es un radical aromático; por ejemplo, un radical naftilénico, el radical del difenilo o del estilbena o en especial un radical fenilénico. Este puede contener todavía otros substituyentes; por ejemplo, átomos de

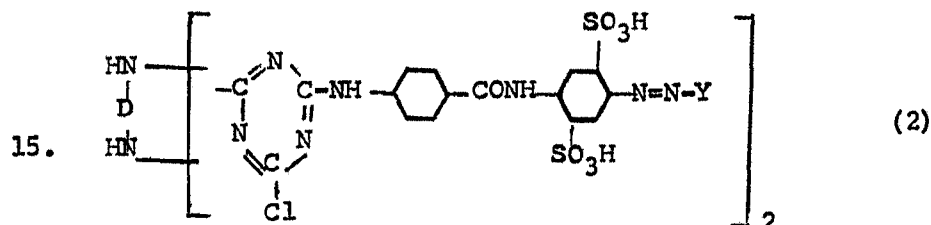
25.



halógeno, grupos de alquilo o alcoxilo de peso molecular bajo o grupos de amino, acilamino, ureido, nitro, hidroxilo, carboxilo y sulfo. De preferencia D es el radical 1,3-fenilénico o el radical 4-metil-1,3-fenilénico.

5. El radical bencénico de la fórmula (1), libre de grupos sulfónicos, está ligado en posición meta o para, respecto al grupo -NH, al grupo -CONH; se prefiere la posición para.

10. Una modalidad preferida de realización de los colorantes disazoicos fibrorreactivos de la fórmula (1) son por tanto los colorantes disazoicos fibrorreactivos de la fórmula



en la que

20. Y es un radical de sulfoarilpirazolona y el miembro puente -NH-D-NH- es el radical de una fenilendiamina.

25. En virtud de la existencia de dos átomos de halógeno dissociables en los dos radicales s-triacínicos de los colorantes disazoicos de la fórmula (1), éstos son fibrorreactivos.



Por compuestos fibrorreactivos deben entenderse los capacitados para reaccionar con los grupos hidroxílicos de la celulosa o con los grupos amínicos de las poliamidas naturales o sintéticas con formación de enlaces químicos covalentes.

5.

La preparación de los colorantes disazoicos fibrorreactivos de la fórmula (1) se realiza uniendo por condensación y copulación una trihalogen-s-triacina, un ácido 4-(3'- o 4'-aminobenzoilamino)-1-aminobencen-

10. -2,5-disulfónico (o respectivamente un ácido 4-(3'- o 4'-nitrobenzoilamino)-1-aminobencen-2,5-disulfónico en el que el grupo nitro es reducido ulteriormente a grupo amínico), una diamina alifática o aromática y un componente de copulación enolizable, para formar colorantes

15. disazoicos de la fórmula (1) fibrorreactivos.

15.

Dado que los diversos pasos del procedimiento puede efectuarse en orden de sucesión diferente, en ocasiones en parte también al mismo tiempo, resultan factibles diversas variantes en el procedimiento. Las materias de partida utilizables para cada reacción

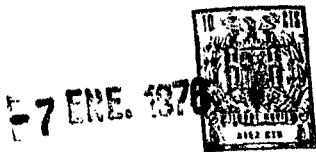
20. parcial se deducen de la fórmula (1).

20.

Modalidades importantes del procedimiento para preparar los colorantes disazoicos fibrorreactivos de la fórmula (1) son las siguientes:

25.

a) Se condensa una diamina alifática o aromática con una trihalogen-s-triacina, para formar un



- compuesto bis-(dihalogen-s-triacinilamínico) alifático o aromático. Se diazoa además un ácido 4-(3'- o 4'-nitrobenzoilamino)-1-aminobencen-2,5-disulfónico, se copula éste con un componente de copulación enolizable, se reduce en el compuesto monoazoico obtenido el grupo nitro a grupo amínico y se condensa el compuesto amino-monoazoico con el compuesto bis-(dihalogen-s-triacinilamínico) alifático o aromático citado antes, en la relación molar de 2:1.
- 5.
- 10.

- En lugar de condensar, como se ha descrito antes, el compuesto amino-monoazoico con un compuesto bis-(dihalogen-s-triacinilamínico) alifático o aromático, se puede también condensar primeramente el compuesto amino-monoazoico con una trihalogen-s-triacina y luego el compuesto dihalogen-s-triacinilamino-monoazoico obtenido con una diamina alifática o aromática en la relación molar de 2:1.
- 15.

- b) Se condensa una diamina alifática o aromática con una trihalogen-s-triacina, para formar un compuesto bis-(dihalogen-s-triacinilamínico) alifático o aromático, y se condensa éste con 2 moles de un ácido 4-(3'- o 4'-aminobenzoilamino)-1-aminobencen-2,5-disulfónico, para formar un compuesto
- 20.

- bis-(4"-amino-2",5"-disulfofenil-aminocarbonil-m- o -p-fenilamino-halogen-s-triacinilamínico) alifático o aromático. Se tetrazoa éste y se le copula con 2 moles de un componente de copulación enolizable.
- 25.



5. c) Se condensa una trihalogen-s-triacina con un ácido 4-(3'- o 4'-aminobenzoilamino)-1-aminobencen-2,5-disulfónico, para formar un ácido 4-(3'- o 4'-dihalogen-s-triacinilamino-benzoilamino)-1-aminobencen-2,5-disulfónico, se condensa todavía éste con una diamina alifática o aromática en la relación molar de 2:1, se tetraaza el producto de la condensación y se le copula con 2 moles de un componente de copulación enolizable.

10. d) Se condensa una trihalogen-s-triacina con un ácido 4-(3'- o 4'-aminobenzoilamino)-1-aminobencen-2,5-disulfónico, se diazoa el ácido 4-(3'- o 4'-dihalogen-s-triacinilamino)-1-aminobencen-2,5-disulfónico resultante y se le copula con un

15. componente de copulación enolizable.

El compuesto monoazoico obtenido se condensa en la última etapa con una diamina alifática o aromática, en la relación molar de 2:1.

20. e) Se diazoa un ácido 4-(3'- o 4'-nitrobenzoilamino)-1-aminobencen-2,5-disulfónico y se le copula con un componente de copulación enolizable; se reduce en el compuesto azoico obtenido el grupo nitro a grupo amínico, se condensa el compuesto aminoazoico resultante con una trihalogen-s-triacina, se condensa todavía el

25. producto de condensación primario resultante con una diamina alifática o aromática y se condensa el



producto de condensación secundario resultante con una trihalogen-s-triacina. El compuesto monoazoico birreactivo que entonces se obtiene se condensa en la última etapa con un compuesto amino-azoico que se ha producido de la manera que se ha descrito antes.

5.

La modalidad de realización d) es la preferida para preparar los colorantes disazoicos fibrorreactivos de la fórmula (1).

El ácido 4-(3'- o 4'-nitrobenzoilamino)-1-aminobencen-2,5-disulfónico empleado como compuesto de partida en la modalidad a) de realización es conocido. Se le prepara condensando cloruro de m- o p-nitrobenzoilo con ácido p-fenilendiamino-2,5-disulfónico. El ácido 4-(3'- o 4'-aminobenzoilamino)-1-aminobencen-2,5-disulfónico empleado como compuesto de partida en las modalidades b), c) y d) del procedimiento es igualmente conocido. Se le prepara reduciendo en el ácido 4-(3'- o 4'-nitrobenzoilamino)-1-aminobencen-2,5-disulfónico respectivo (véase más arriba) el grupo nitro a grupo amínico.

10.

15.

20.

En calidad de materias de partida se emplean preferentemente el cloruro de triclanógeno, el ácido 4-(4'-aminobenzoilamino)-1-aminobencen-2,5-disulfónico, una sulfoarilpirazolona y una fenilendiamina.

25.

La diazoación del ácido 4-(3'- o 4'-amino [O respectivamente nitro]-benzoilamino)-1-aminobencen-2,5-disulfónico se efectúa por métodos ya de sí conoci-



dos; por ejemplo, valiéndose de ácido clorhídrico y nitrito sódico. La copulación con el componente de copulación enolizable se realiza igualmente por métodos ya conocidos, en medio acuoso, ácido o alcalino.

5. La condensación con las trihalogen-s-triacinas, el ácido 4-(3'- o 4'-aminobenzoilamino)-1-aminobencen-2,5-disulfónico y las diaminas alifáticas o aromáticas se efectúa convenientemente empleando agentes aceptores de ácido, como el carbonato sódico o el hidróxido sódico, y en condiciones tales que en el colorante disazoico fibrorreactivo de la fórmula (1), una vez listo, quede todavía un átomo de halógeno junto al anillo s-triacínico; es decir, en disolventes orgánicos o, a temperaturas relativamente bajas, en medio acuoso.
- 10.
- 15.

Como materias de partida para la preparación de los compuestos disazoicos fibrorreactivos de la fórmula (1) cabe citar:

Trihalogen-s-triacinas

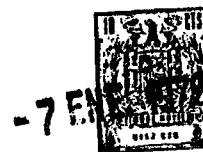
20. cloruro, bromuro o fluoruro de tricianógeno

Componentes diazoicos

ácido 4-(3'-aminobenzoilamino)-1-aminobencen-2,5-disulfónico

ácido 4-(4'-aminobenzoilamino)-1-aminobencen-2,5-disulfónico

- 25.



ácido 4-(3'-nitrobenzoilamino)-1-aminobencen-2,5-di-  
sulfónico y

ácido 4-(4'-nitrobenzoilamino)-1-aminobencen-2,5-di-  
sulfónico

5. Componentes de copulación enolizables

dihidroxiquinolinas

ácidos hidroxiquinolin-sulfónicos

ácido barbitúrico

3-metil-5-pirazolona

10. ácidos alfa- y beta-naftil-5-pirazolon-sulfónicos

1-fenil-3-metil-5-pirazolona

ácido 1-fenil-3-metil-5-pirazolon-2'-, -3'- o

-4'-sulfónico

ácido 1-fenil-5-pirazolon-3-carboxílico

15. ácido 1-fenil-5-pirazolon-3-carboxílico-4'-sulfó-  
nico

5-pirazolon-3-carbonamidas

ácido 1-(2',5'-diclorofenil)-3-metil-5-pirazolon-4'-

-sulfónico

20. ácido 1-(2'-metil-6'-clorofenil)-3-metil-5-pirazolon-

-4'-sulfónico

1-fenil-3-metil-5-aminopirazol

1-fenil-3-carboxi-5-aminopirazol

2,6-dihidroxi-3-ciano-4-metilpiridina

25. 1-etil-3-ciano-4-metil-6-hidroxi-piridona-(2)

1-etil-3-aminocarbonil-4-metil-6-hidroxi-piridona-(2)

1-etil-3-sulfometil-4-metil-6-hidroxi-piridona-(2)

isopropilamida de ácido acetoacético



- ciclohexilamida de ácido acetoacético
- monoetanolamida de ácido acetoacético
- dietanolamida de ácido acetoacético
- acetoacetilaminobenceno
- 5. acetoacetilaminonaftalina y  
ácido acetoacetilaminobencen-2-, -3- o -4-sulfónico

Diaminas alifáticas y aromáticas

- etilendiamina
- n-propilendiamina
- 10. n-butilendiamina
- 1-metil-n-propilendiamina
- n-hexilendiamina
- 2-etil-n-butilendiamina
- 1,4-ciclohexan-bis-(metilamina)
- 15. 1,3-diaminobenceno
- 1,4-diaminobenceno
- 1,3-diamino-4-clorobenceno
- 1,3-diamino-4-metilbenceno
- 1,3-diamino-4-etilbenceno
- 20. 1,3-diamino-4-metoxibenceno
- 1,3-diamino-4-etoxibenceno
- 1,3-diamino-2,4,6-trimetilbenceno
- 1,4-diamino-2,3,5,6-tetrametilbenceno
- 1,3-diamino-4-nitrobenceno
- 25. 4,4'-diaminoestilbeno
- 4,4'-diaminodifenilmetano



- 4,4'-diaminodifenilo (bencidina)
- 3,3'-dimetilbencidina
- 3,3'-dimetoxibencidina
- 3,3'-diclorobencidina
- 5. 3,3'-dicarboxibencidina
- 3,3'-dicarboximetoxi-bencidina
- 2,2'-dimetilbencidina
- 4,2'-diaminodifenilo (difenilina)
- 3,3'-dimetilnaftidina
- 10. ácido 1,4-diaminobencen-2-sulfónico
- ácido 1,4-diaminobencen-2,5-disulfónico
- ácido 1,4-diaminobencen-2,6-disulfónico
- ácido 1,3-diaminobencen-4-sulfónico
- ácido 1,3-diaminobencen-4,6-disulfónico
- 15. ácido 1,4-diaminobencen-2-carboxílico
- ácido 1,3-diaminobencen-4-carboxílico
- 1,4-diamino-2-metilbenceno
- óxido de 4,4'-diaminodifenilo
- ácido 4,4'-diaminodifenilureo-2,2'-disulfónico
- 20. ácido 4,4'-diaminodifeniloxietan-2,2'-disulfónico
- ácido 4,4'-diaminodifeniletan-2,2'-disulfónico
- ácido 4,4'-diaminoestilben-2,2'-disulfónico y piperacina.

25. Los nuevos colorantes tetraazoicos fibrorre-  
activos de la fórmula (1) pueden ser aislados y conver-  
tidos en preparados tintóreos secos utilizables. El aisla-



- miento se realiza preferentemente a las temperaturas más bajas que sea posible, por salificación y filtración. Los colorantes filtrados pueden ser secados, eventualmente después de añadirles agentes de encabezamiento y/o neutralizadores (por ejemplo, después de añadirles una mezcla en partes iguales de fosfato monosódico y fosfato disódico); el secamiento se efectúa de preferencia a temperaturas no demasiado altas y con presión reducida. Mediante secamiento
5. por pulverización de toda la mezcla de preparación
10. los preparados secos de este invento pueden en ciertos casos obtenerse directamente, es decir, sin aislamiento intermedio de los colorantes.

- Estos colorantes son aptos para teñir y
15. estampar los materiales más diversos, como seda, cuero, lana, fibras de superpoliamida y superpoliuretanos, pero en particular materiales celulósicos de estructura fibrosa, como lino, viscosilla, celulosa regenerada y, sobre todo, algodón. Se prestan especialmente para
20. teñir por el método de extracción en baño largo, de composición acuosoalcalina, eventualmente fuertemente salificado, y por el método de tinción en fular, según el cual se impregna el género con soluciones de colorante acuosas, y eventualmente también salificadas, y después
25. de un tratamiento alcalino, o en presencia de álcali, se fijan los colorantes, eventualmente con intervención de calor.



-7 1976

Estos colorantes sirven también para la estampación, especialmente sobre algodón, así como para estampar fibras nitrogenadas (por ejemplo, lana, seda o tejidos mixtos que contengan lana). Se distinguen sobre todo por mayor reactividad y buen poder de prensión y en consecuencia por alto grado de fijación. Presentan además buena lavabilidad de las porciones no fijadas. Las tinturas y los estampados que se obtienen con ellos son de colorido muy intenso y tienen buena solidez a la luz, así como muy buenas propiedades de solidez a la humedad, como, por ejemplo, buena solidez al lavado.

5.

10.

Para mejorar las propiedades de resistencia a la humedad se recomienda someter las tinturas y los estampados a un enjuague a fondo con agua fría y agua caliente, eventualmente con adición de un agente de acción dispersante y que facilite la difusión de las porciones no fijadas.

15.

En los ejemplos que siguen, mientras no se haga constar otra cosa, las partes significan partes en peso, y los porcentajes, porcentajes en peso; las temperaturas están expresadas en grados centígrados. Entre partes en peso y volúmenes existe la misma relación que entre el gramo y el centímetro cúbico.

20.

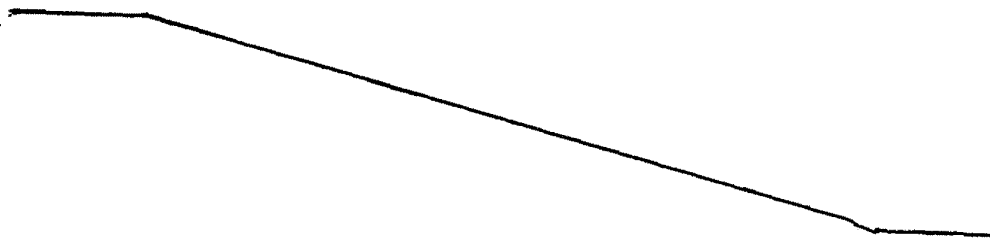


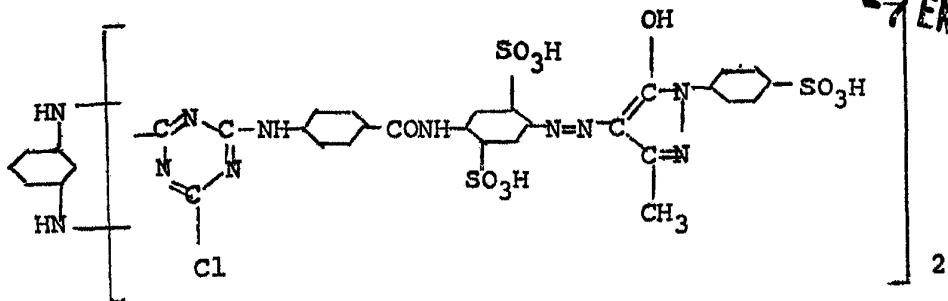


Ejemplo 1

- Se disuelven neutramente en 200 partes de agua 38,7 partes de ácido 4-(4'-aminobenzoilamino)-1-aminobencen-2,5-disulfónico y se añade esta solución
5. a una suspensión acuosa, fría, de 18,5 partes de cloruro de triclanógeno. Se agita la mezcla a temperatura de 0 a 5° y se la neutraliza gradualmente con una solución diluída de hidróxido sódico. Terminada la condensación, se diazoa con ácido clorhídrico y nitrito sódico. El
10. compuesto diazoico obtenido se reúne con una solución neutra de 25,4 partes de ácido 1-fenil-3-metil-5-pirazon-4'-sulfónico y durante la copulación se mantiene el pH entre 6 y 7 con carbonato sódico. Luego se hace afluir una solución de 5 partes de 1,3-diaminobenceno en 20 partes
15. de agua caliente, se calienta hasta 30° y se neutraliza por instilación de una solución diluída de hidróxido sódico. Al final de la condensación se evapora en vacío, hasta sequedad, la solución obtenida. Se obtiene un colorante disazoico fibrorreactivo que por el método de extrac-
20. ción en presencia de álcali y sal común tiñe las fibras de celulosa en tonos amarillos sólidos.

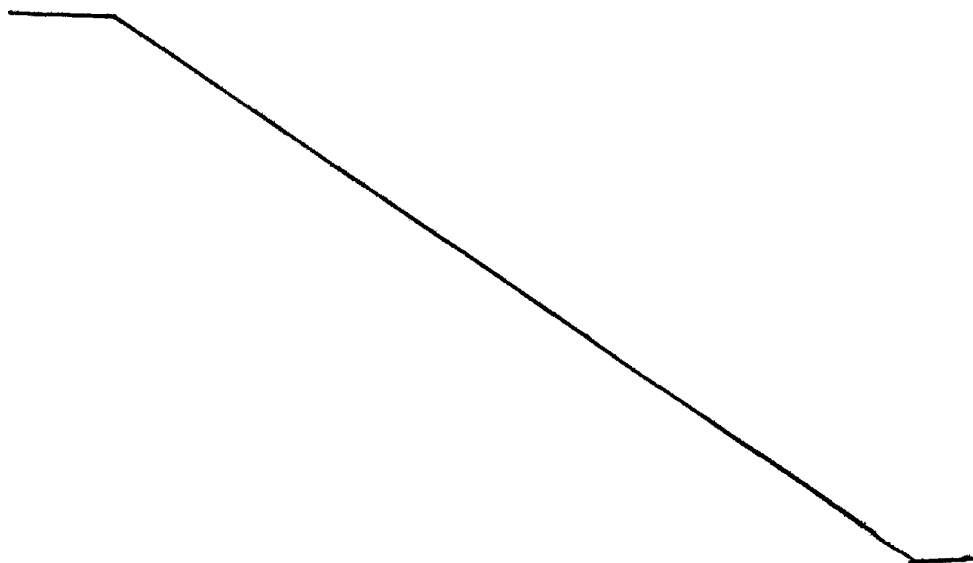
El colorante disazoico fibrorreactivo tiene la fórmula





5. Si en lugar del 1,3-diaminobenceno se emplea una cantidad equivalente de 1,3-diamino-4-metilbenceno, se obtiene un colorante disazoico fibrorreactivo con propiedades semejantes.

10. En la tabla que sigue se reseña una serie de otros ejemplos de colorantes que se obtienen de modo análogo al del Ejemplo 1, condensando el componente diazoico de la columna I con la halogentriacina de la columna II, diazoando el producto obtenido de la condensación, copulándolo con los componentes de copulación de la columna III y, por último, condensando con la diamina de la columna IV en la relación molar de 2:1.





I Componente diazotico	II Halogen- triacina	III Componente de copulacion	IV Diamina	V Matiz
ácido 4- (4'-amino- benzoylami- no)- $\beta$ -ami- nobencen- -2,5-disul- fónico	cloruro de tri- cianóge- no	ácido 1-fenil- -3-metil-5-pi- razolon-4'-sul- fónico	1,4-diaminoben- ceno	amarillo
"	"	"	1,4-diaminoben- cen-2-sulfónico	"
"	"	"	1,3-diaminoben- cen-4-sulfónico	"
"	"	"	ácido-1,4-diami- nobencen-2-car- boxílico	"
"	bromuro de tri- cianoge- no	"	1,4-diaminoben- ceno	"
"	fluoruro de tri- cianóge- no	"	1,3-diaminoben- ceno	"
"	cloruro de tri- cianóge- no	ácido 1-(1',5'- diclorofenil)- -3-metil-5-pi- razolon-4'-sul- fónico	1,3-diamino-4- metilbenceno	"
"	"	ácido 1-(2'-clo- rofenil)-3-me- til-5-pirazolon- 5'-sulfónico	1,3-diamino-4- clorobenceno	"
"	"	"	etilendiamina	"
"	"	"	n-propilendia- mina	"
"	"	ácido 1-fenil- -5-pirazolon-3- carboxílico-4'- -sulfónico	1,4-diaminoben- ceno	"
"	"	"	1,3-diaminoben- deno	"



I Componente diazóico	II Halógen- triacina	III Componente de copulación	IV Diamina	V Matiz
ácido 4-(4'-aminobenzoi- amino)-1-aminobencen-2,5-disulfónico	cloruro de tri- cianóge- no	ácido 1-naftil-(2')-3-metil-5-pirazo- lón-4',8'-disulfó- nico	1,4-diamino- benceno	Amarillo
"	"	ácido barbitú- rico	ácido 1,3- diaminoben- cen-4-sulfó- nico	"
"	"	"	ácido 4,4'- diaminoes- tilben-2,2'- -disulfónico	"
"	"	1-etil-3-aminocar- bonil-4-metil-6- hidroxil-piridona- (2)	1,4-diamino- benceno	"
"	"	1-etil-3-sulfome- til-4-metil-6-hi- droxil-piridona- (2)	"	"
"	"	ácido acetoacetyl aminobencen-3-sul- fónico	"	"
"	"	dihidroxiquinolina	ácido 1,3- -diaminoben- cen-4-sulfó- nico	"
ácido 4-(3'-aminobenzoi- lamino)-1-aminobecen- 2,5-disulfó- nico	"	ácido 1-fenil-3- metil-5-pirazolón- 4'-sulfónico	1,4-diamino- benceno	"
"	"	"	1,3-diamino- -4-metilben- ceno	"
"	bromuro de tri- cianógeno	"	"	"
"	fluoruro de tri- cianógeno	"	"	"
"	cloruro de tri- cianóge- no	ácido 1-fenil-3- metil-5-aminopi- razol-4'-sulfóni- co	"	"



Ejemplo 2

- Siguiendo las indicaciones del Ejemplo 1, se condensan 38,7 partes de ácido 4-(4'-aminobenzoil-amino)-1-aminobencen-2,5-disulfónico con 18,5 partes de cloruro de triclanógeno. Al producto obtenido de la condensación se añade una solución acuosa de 1,3-diaminobenceno y se condensa a temperatura de 40° y con pH de 6 a 7 mientras se neutraliza continuamente con una solución diluída de hidróxido sódico el ácido mineral formado. Terminada la condensación, se diazoa con ácido clorhídrico y 6,9 partes de nitrito sódico en solución acuosa y el compuesto diazoico obtenido se copula con 25,4 partes de ácido 1-fenil-5-pirazolon-3-carboxílico-4'-sulfónico en presencia de exceso de bicarbonato sódico. Se obtiene un colorante que tiñe el algodón en tonos amarillos sólidos.
- 5.
- 10.
- 15.

Ejemplo 3

- Se disuelven en agua 41,7 partes de ácido 4-(4'-nitrobenzoilamino)-1-aminobencen-2,5-disulfónico en forma de sal sódica, se trata la solución con 7 partes de nitrito sódico y se hace afluir la mezcla a 30 partes de ácido clorhídrico al 30 % y 200 partes de agua de hielo. Se hace afluir el compuesto diazoico a una solución, neutralizada con hidróxido sódico, de 28,4 partes de ácido 1-fenil-5-pirazolon-4-carboxílico-4'-sulfónico y mediante la instilación de una solución
- 20.
- 25.



5. de hidróxido sódico se mantiene el pH entre 6 y 8. Terminada la copulación, se calienta hasta 60° y se trata de una vez con una solución acuosa de 15 partes de sulfuro sódico. Una vez efectuada la reducción del grupo nitro a grupo amínico, se precipita por salificación el colorante aminoazoico originado y se le separa por filtración.

10. A una solución helada, neutralizada con carbonato sódico, de 40,2 partes de ácido 4,4'-diaminodifenilureo-2,2'-disulfónico en 400 partes de agua se añade una solución de 37 partes de cloruro de triclorógeno en 100 partes de acetona y se agita la mezcla, enfriando con hielo y a pH de 4 a 5, hasta que ya no se percibe ningún grupo amínico. Al producto obtenido de la condensación se agrega una solución acuosa de 15. 136,4 partes del colorante aminoazoico obtenido según las indicaciones del primer párrafo de este ejemplo, se calienta la mezcla hasta 40° y mientras se mantiene el pH entre 6 y 7 por instilación de una solución diluida de hidróxido sódico. Al final de la condensación se obtiene 20. por evaporación de la solución el colorante formado. Este tiñe las fibras de celulosa en tonos amarillos sólidos.

25. Se consigue el mismo colorante si la condensación con el cloruro de triclorógeno se efectúa en orden inverso, o sea si primeramente se hace reaccionar a temperatura baja el colorante amínico con el cloruro de triclorógeno y luego se condensa el producto intermedio resultante con la diamina en la relación molar de 2:1.



Ejemplo 4

- A una solución acuosa, neutralizada, de 38,7 partes de ácido 4-(4'-aminobenzoilamino)-1-aminobencen-2,5-disulfónico se añaden 17 partes del producto
5. intermediario reactivo que se ha obtenido por condensación de 2 moles de cloruro de triclanógeno con 1 mol de ácido 1,4-diaminobencen-2,5-disulfónico. La condensación se realiza a 40°, mientras por instilación de una solución diluída de hidróxido sódico se mantiene la mezcla
10. reaccional débilmente ácida hasta neutra. Terminada la condensación, se diazoa con ácido clorhídrico y nitrito sódico y el compuesto tetraazoico obtenido, amarillo, se copula con 25,4 partes de ácido 1-fenil-3-metil-5-pirazolon-4'-sulfónico en solución débilmente alcalina.
15. El colorante que resulta se precipita por salificación, se separa por filtración y se seca. Tiñe las fibras de celulosa en tonos amarillos sólidos.

Ejemplo 5

- A 5°, se condensan con 18,5 partes de cloruro de triclanógeno 68 partes del colorante aminoazoico
20. obtenido según las indicaciones del primer párrafo del Ejemplo 3. Al colorante diclorotriacínico resultante se añade despacio una solución acuosa de 12,5 partes de 1,3-diamino-4-metilbenceno, se calienta despacio hasta 20° y se deja reaccionar a esta temperatura durante



5. unas 2 horas. Luego se precipita el colorante por salificación, se le separa por filtración y se le vuelve a disolver en agua. Se agrega a la solución una suspensión de 18,5 partes de cloruro de triclanógeno y se agita la mezcla a 5° durante 2 horas mientras se mantiene la reacción débilmente ácida por instilación de una solución diluída de hidróxido sódico. Luego se hace afluir una solución de 68 partes del mismo colorante monoazoico, se calienta hasta 40° y se neutraliza gradualmente con una
10. solución de hidróxido sódico. Después de evaporar hasta sequedad la solución reaccional, en vacío, se obtiene el colorante en forma de polvo amarillo.

#### Prescripción tintórea I

15. Con adición de 0,5 partes de sodio m-nitro-bencensulfónico se disuelven en 100 partes de agua 2 partes del colorante disazoico fibrorreactivo obtenido según el Ejemplo 1. Con la solución resultante se impregna un tejido de algodón de manera que su peso se incremente en el 75 % y luego se le seca.

20. A continuación se impregna el tejido con una solución, caliente a 20°, que contiene por litro 5 gramos de hidróxido sódico y 300 gramos de cloruro sódico, se le exprime hasta que el incremento de peso sea del 75 %, se vaporiza la tintura durante un minuto a temperatura de
25. 100 a 101°, se enjuaga, se enjabona durante un cuarto de



hora en una solución hirviente al 0,3 % de un detergente desionizado, se vuelve a enjuagar y se seca. Resulta una tintura amarilla sólida al lavado y a la luz.

Prescripción tintórea II

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

Se añade la solución a 3900 partes de agua fría, se agregan 80 partes de cloruro sódico y se introducen en este baño tintóreo 100 partes de un tejido de algodón.

10.

Se aumenta la temperatura en un período de 45 minutos hasta 90°, añadiendo al cabo de 30 minutos 40 partes de fosfato trisódico y otras 80 partes de cloruro sódico. Se mantiene la temperatura a 90° por 30 minutos, se enjuaga y 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. Resulta una tintura amarilla sólida al lavado y a la luz.

15.

20. Prescripción para estampar

Con agitación rápida se deslíen 2 partes del colorante disazoico fibrorreactivo preparado según el Ejemplo 1 en 100 partes de un espesamiento generatriz

que contiene 45 partes de un espesante de alginato sódico al 5 %, 32 partes de agua, 20 partes de urea, 1 parte de sodio m-nitrobencensulfónico y asimismo 2 partes de bicarbonato sódico.

- 5. Con la pasta para estampar así obtenida se estampa un tejido de algodón en una estampadora de rodillos, y la tela estampada que se obtiene se vaporiza durante ocho minutos a 100° en vapor saturado. Luego se enjuaga a fondo en agua fría y agua caliente
- 10. el tejido estampado, con lo cual es posible eliminar muy fácilmente de las fibras las porciones no fijadas químicamente, y a continuación se seca.

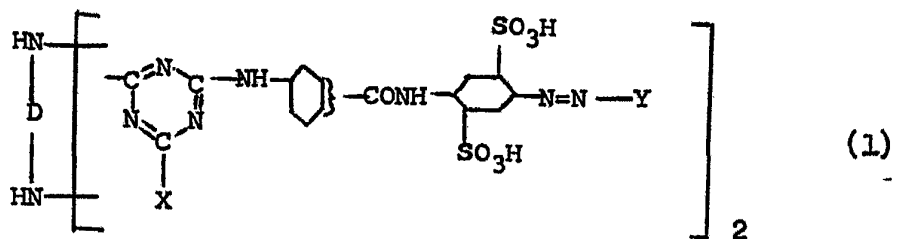
- . -

N O T A

- 15. Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patentes suizas núms. 166/75 del 8 de Enero de 1975 y del 12 de Diciembre de 1975.

1. Procedimiento para la preparación de colorantes disazoicos fibrorreactivos, de la fórmula

20.



en la que

X es un átomo de halógeno,

Y es el radical de un componente de copulación enolizable

5. y el miembro puente

-NH-D-NH- es el radical de una diamina alifática o aromática,

caracterizado por unirse una trihalogen-s-triacina, un ácido 4-(3'- o 4'-aminobenzoilamino)-1-aminobencen-2,5-

10.

-disulfónico (o respectivamente un ácido 4-(3'- o 4'-nitrobenzoilamino)-1-aminobencen-2,5-disulfónico en el que el grupo nitro es reducido ulteriormente a grupo amínico), una diamina alifática o aromática y un componente de copulación enolizable, mediante condensación

15.

y copulación, para formar colorantes disazoicos fibroreactivos de la fórmula (1).

2. Procedimiento según la reivindicación 1,

caracterizado en una forma de su realización por condensarse la diamina alifática o aromática con la trihalogen-s-triacina, para formar un compuesto bis-(dihalogen-s-

20.

-triacinilamínico) alifático o aromático, diazarse además el ácido 4-(3'- o 4'-nitrobenzoilamino)-1-aminobencen-2,5-disulfónico, copularse éste con el componente de copulación enolizable, reducirse en el compuesto monoazoico obtenido

25.

el grupo nitro a grupo amínico y condensarse el compuesto amino-monoazoico con el compuesto bis-(dihalogen-s-triacinilamínico) alifático o aromático citado antes, en la relación molar de 2:1.

3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en otra forma de su realización por diazoarse el ácido 4-(3'- o 4'-nitro-benzoilamino)-1-aminobencen-2,5-disulfónico, copularse éste con el componente de copulación enolizable, reducirse en el compuesto monoazoico obtenido el grupo nitro a grupo amínico, condensarse primeramente el compuestoamino-monoazoico resultante con la trihalogen-s-triacina y luego condensarse el compuesto dihalogen-s-triacinilamino-monoazoico obtenido con la diamina alifática o aromática en la relación molar de 2:1.

5.

10.

4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en otra forma de su realización por condensarse la diamina alifática o aromática con la trihalogen-s-triacina, para formar un compuesto bis-(dihalogen-s-triacinilamínico) alifático o aromático, condensarse todavía éste con e moles del ácido 4-(3'- o 4'-aminobenzoilamino)-1-aminobencen-2,5-disulfónico, para formar un compuesto bis-(4"-amino-2",5"-disulfofenil-amino-carbonil-m- o -p-fenilamino-halogen-s-triacinilamínico) alifático o aromático, tetraazarse éste y copularlo con 2 moles del componente de copulación enolizable.

15.

20.

5. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en otra forma de su realización por condensarse la trihalogen-s-triacina con el ácido 4-(3'- o 4'-aminobenzoilamino)-1-aminobencen-2,5-disulfónico, para formar un ácido 4-(3'- o 4'-dihalogen-s-triacinilamino-benzoilamino)-1-aminobencen-2,5-disulfónico, condensarse

25.

todavía éste con la diamina alifática o aromática en la relación molar de 2:1, tetraazoarse el producto de la condensación y copularse éste con 2 moles del componente de copulación enolizable.

5.

6. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en otra forma de su realización por condensarse la trihalogen-s-triacina con el ácido 4-(3'- o 4'-amino benzoylamino)-1-aminobencen-2,5-disulfónico, diazoarse el ácido 4-(3'- o 4'-dihalogen-s-triacinilamino-benzoylamino)-1-aminobencen-2,5-disulfónico resultante, copularse éste con el componente de copulación enolizable y condensarse el compuesto monoazoico resultante, en la última etapa, con la diamina alifática o aromática en la relación molar de 2:1.

10.

15.

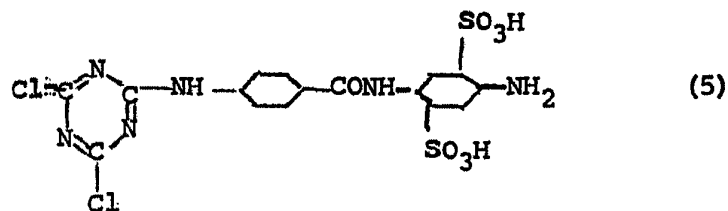
7. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en otra forma de realización por diazoarse el ácido 4-(3'- o 4'-nitrobenzoylamino)-1-aminobencen-2,5-disulfónico y copularsele con el componente de copulación enolizable, reducirse en el compuesto azoico obtenido el grupo nitro a grupo amínico, condensarse con la trihalogen-s-triacina el compuesto aminoazoico resultante, condensarse todavía el producto obtenido de la condensación primaria con una diamina alifática o aromática, condensarse el producto originado de la condensación secundaria con la trihalogen-s-triacina y condensarse el compuesto monoazoico bierreactivo obtenido, en la última etapa, con un compuesto amino-azoico que se ha preparado tal como se ha indicado antes.

20.

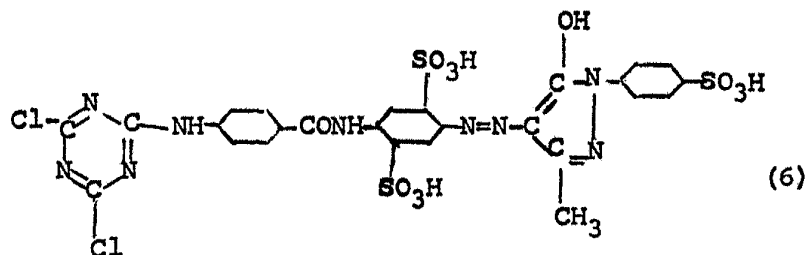
25.

8. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplearse selectivamente como materias de partida cloruro de triclanógeno, ácido 4-(4'-aminobenzoilamino)-1-aminobencen-2,5-disulfónico, una sulfoarilpirazolona y una fenilendiamina.

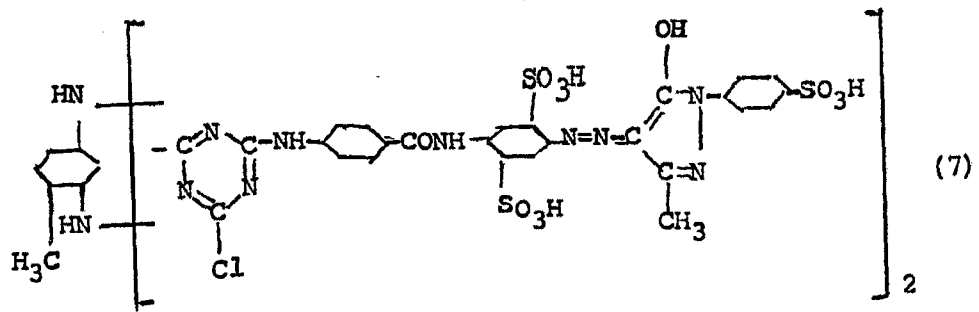
9. Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado en una forma selectiva de su realización por condensarse ácido 4-(4'-aminobenzoilamino)-1-aminobencen-2,5-disulfónico con cloruro de triclanógeno, para formar el compuesto de la fórmula



15. diazoarse el compuesto de la fórmula (5), copularse con ácido 1-fenil-3-metil-5-pirazolon-4'-sulfónico, para formar un colorante azoico de la fórmula



20. y condensarse el colorante azoico de la fórmula (6) con 1,3-diamino-4-metilbenceno en la relación molar de 1:2, para formar el colorante diazoico bitrorreactivo de la fórmula



10. Procedimiento para la preparación de colorantes disazoicos fibrorreactivos.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 28 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

5.

Madrid, a 7 de Enero de 1976

P.a.

JAIME ISERN

P. P.

Firmado: JOSE L. MCRA