



ESPAÑA

Concedido el 5 FEB 1978  
con los datos que figuran en la presente descripción según el contenido de la Memoria adjunta.

NUMERO	<b>470619</b>
FECHA DE PRESENTACION	

ⓐ A1

- 8 JUN. 1978

PATENTE DE INVENCION

ⓐ PRIORIDADES: ⓑ NUMERO	ⓓ FECHA	ⓔ PAIS
23909/77	8 de junio de 1.977	Inglaterra

ⓕ FECHA DE PUBLICIDAD	ⓖ CLASIFICACION INTERNACIONAL	ⓗ PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	<i>E09B//D06P</i>	

ⓓ TITULO DE LA INVENCION

PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COLORANTES AZOICOS REACTIVOS

ⓙ SOLICITANTE (S)

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Imperial Chemical House, Millbank, Londres S.W.1., Inglaterra.

ⓚ INVENTOR (ES)

PETER WILLIAM AUSTIN

ⓛ TITULAR (ES)

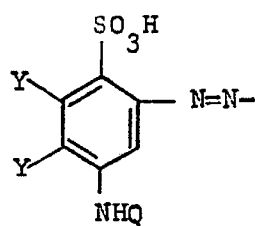
ⓜ REPRESENTANTE

GOMEZ-ACEBO.

5

Esta invención se relaciona con un procedimiento para preparar colorantes reactivos y, en particular, para preparar colorantes reactivos que contienen el residuo de ácido 1-hidroxi-7-amino-8-(5'-amino-2',4'-disulfofenilazo)naftaleno-3,6-disulfónico.

La Patente británica No. 1.205.016 describe una clase de colorantes reactivos caracterizados por la presencia de un grupo de fórmula:



10

en donde uno de los radicales Y es  $\text{SO}_3\text{H}$  y el otro es hidrógeno; y Q es un grupo reactivo con celulosa. Dicha patente describe una variedad de tipos de colorantes y menciona un número de posibles componentes de copulación incluyendo algunos capaces de copular en más de una posición. Entre dichos componentes de copulación mencionados se encuentra el ácido 1-hidroxi-7-amino-naftaleno-3,6-disulfónico. Sin embargo, dicha patente no menciona preferencia alguna para los colorantes monoazóicos y diazóicos a partir de este componente de copulación, ni sugiere tampoco preferencia alguna hacia colorantes monoazóicos con el grupo azo en una de las posiciones 2 u 8 en lugar de las otras. Igualmente, dicha patente no proporciona base alguna para seleccionar cualquiera de los isómeros posicionales en el componente diazo con preferencia a los otros.

15

20

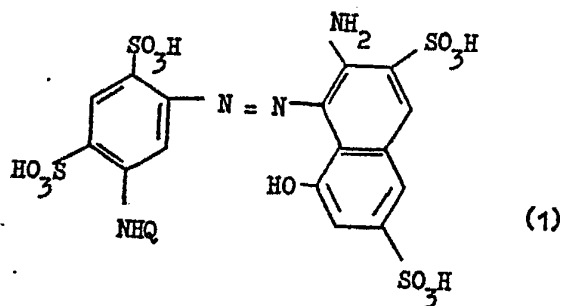
25

Sorprendentemente, se ha encontrado ahora que uno de los cuatro tipos posibles de colorantes reactivos monoazóicos a partir del citado componente de copulación, muestra pro-

piedades mucho mejores, por ejemplo solidez a la luz, que los otros tres.

Este tipo de colorante reactivo monoazóico ha resultado también mostrar ventajas con respecto a los otros tipos estrechamente relacionados tales como aquellos que tienen solamente un sustituyente  $\text{SO}_3\text{H}$  en el residuo azo fenilo o aquellos obtenidos a partir de ácido 1-hidroxi-8-aminonaftaleno-3,6-disulfónico como componente de copulación.

Según la presente invención, se proporciona un procedimiento para preparar colorantes reactivos de fórmula:



en la que Q representa un grupo reactivo con celulosa.

El grupo Q reactivo con celulosa es cualquier grupo capaz de formar un enlace covalente con un sustrato de celulosa bajo condiciones alcalinas. El grupo Q puede ser cualquier grupo reactivo con celulosa, convencional, del tipo mencionado, tales como los descritos en la citada patente y en otras literaturas relativas a colorantes reactivos, por ejemplo la Patente británica No. 1.440.948.

Como ejemplos de grupos reactivos con celulosa, se pueden mencionar los grupos sulfonilo alifáticos que contienen un grupo éster sulfato en la posición beta con respecto al átomo de azufre, por ejemplo grupo beta-sulfatoetilsulfonilo, radicales acilo alfa,beta-insaturados de ácidos carboxílicos

alifáticos, por ejemplo ácido acrílico, ácido alfa-cloroacrílico, ácido alfa-bromoacrílico, ácido propiónico, ácido maléico y ácidos mono- y dicloro-maléico; también los radicales acilo de ácidos que contienen un sustituyente que reacciona con celulosa en presencia de un álcali, por ejemplo el radical de un ácido alifático halogenado tal como ácido cloroacético, ácidos beta-cloro- y beta-bromopropiónico y ácidos alfa, beta-dicloro- y dibromopropiónico o radicales de ácidos vinilsulfonil- o beta-cloroetilsulfonil- o beta-sulfatoetilsulfonil- endometileno-ciclohexano carboxílico. Otros ejemplos de grupos reactivos con celulosa son tetrafluorciclobutilcarbonilo, trifluorciclobutenilcarbonilo, tetrafluorciclobutileténilcarbonilo, trifluorciclobuténileténilcarbonilo, y radicales heterocíclicos que contienen 2 ó 3 átomos de nitrógeno en el anillo heterocíclico y por lo menos un sustituyente reactivo con celulosa sobre un átomo de carbono del anillo.

Podrá observarse que muchos grupos reactivos pueden ser definidos como grupos heterocíclicos o grupos acilo, puesto que consisten en un grupo acilo que lleva un sustituyente heterocíclico. Por conveniencia, y en tales casos, cuando el anillo heterocíclico lleva el sustituyente celulosa, dichos grupos son normalmente denominados grupos reactivos heterocíclicos en esta memoria.

Como ejemplos de tales radicales heterocíclicos se pueden mencionar, por ejemplo, los grupos:

2:3-dicloroquinoxalina-5- ó -6-sulfonilo,  
2:3-dicloroquinoxalina-5- ó -6-carbonilo,  
2:4-dicloroquinazolin-6- ó -7-sulfonilo,  
2:4:6-tricloroquinazolin-7- ó 8-sulfonilo,  
2:4:7- ó 2:4:8-tricloroquinazolin-6-sulfonilo,

2:4-dicloroquinazolin-6-carbonilo,  
1:4-dicloroftalazina-6-carbonilo,  
4:5-dicloropiridazon-1-il-etilcarbonilo,  
2:4-dicloropirimidina-5-carbonilo,  
5 4-(4':5'-dicloropiridaz-6'-on-1-il)benzoilo,  
2-clorobenzotiazol-6-carbonilo,  
3,6-dicloropirazin-4-carbonilo,  
4-(4':5'-dicloropiridaz-6'-on-1'-il)fenilsulfonilo,  
y más particularmente los grupos triazinilo o pirimidinilo.

10 Ejemplos de grupos pirimidinilo particulares son los grupos pirimidin-2-ilo ó -4-ilo que tienen un átomo o grupo reactivo con celulosa, especialmente cloro, bromo o fluor, en al menos una de las restantes posiciones 2, 4 y 6. La posición 5 puede llevar diversos sustituyentes, tales como  
15 Cl ó CN, que normalmente no son reactivos con celulosa por sí mismos, pero que pueden realzar la reactividad de los sustituyentes en otras posiciones del anillo pirimidina. Como ejemplos

específicos de tales grupos pirimidinilo, se pueden mencionar:  
2,6-dicloropirimidin-4-ilo,  
20 4,6-dicloropirimidin-2-ilo,  
2,5,6-tricloropirimidin-4-ilo,  
4,5,6-tricloropirimidin-2-ilo,  
5-cloro-2-metilsulfonil-6-metil-pirimidin-4-ilo,  
2,6-dicloro-5-cianopirimidin-4-ilo,  
25 4,6-dicloro-5-cianopirimidin-2-ilo,  
2,6-difluor-5-cloropirimidin-4-ilo,  
4,6-difluor-5-cloropirimidin-2-ilo,  
2,6-difluor-5-cianopirimidin-4-ilo,  
4,6-difluor-5-cianopirimidin-2-ilo.

30 Ejemplos de grupos triazinilo particulares son los

5 grupos triazin-2-ilo que tienen átomos o grupos reactivos con  
celulosa en una o ambas de las posiciones 4 y 6. En este caso,  
puede disponerse de una amplia gama de átomos o grupos reacti-  
vos con celulosa, tales como los grupos ariloxi activados o di-  
versos grupos enlazados a través de un átomo de azufre, pero  
los átomos o grupos reactivos preferidos son fluor, bromo o  
especialmente cloro, grupos de amonio cuaternario tal como  
trialquil(inferior)amonio, por ejemplo  $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+$ , y grupos pi-  
ridinio especialmente los derivados de ácidos piridina carbo-  
xílicos, en particular de ácido nicotínico.

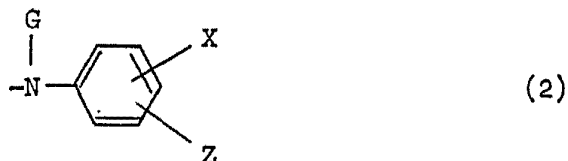
10 Los grupos triazinilo que tienen solamente un  
átomo o grupo reactivo sobre el núcleo en la posición 4 ó 6,  
pueden tener un sustituyente no reactivo con la celulosa en la  
restante posición 4 ó 6.

15 Como ejemplos de dichos sustituyentes no reactivos  
se pueden mencionar los grupos alquilo o ariltio, grupos alcoxi  
o ariloxi y grupos amino opcionalmente sustituidos.

20 Formas preferidas de estos grupos incluyen grupos  
alcoxi inferior, es decir  $\text{C}_{1-4}$ , por ejemplo metoxi, etoxi,  
n-propoxi e isopropoxi, butoxi y alcoxi (inferior)alcoxi(infe-  
rior), por ejemplo beta-metoxietoxi, beta-etoxietoxi; fenoxi  
y sulfofenoxi; amino; alquil(inferior)amino, por ejemplo metil-  
amino, etilamino, butilamino, di(alquilo inferior)amino, por  
ejemplo dimetilamino, dietilamino, metiletilamino, dibutil-  
25 amino y grupos de estos dos últimos tipos en donde los grupos  
alquilo están sustituidos en particular por OH, CN ó  $\text{SO}_3\text{H}$ , por  
ejemplo beta-hidroxietilamino, di(beta-hidroxietil)amino, beta-  
cianoetilamino, di(beta-cianoetil)amino, beta-sulfoetilamino,  
beta-hidroxipropilamino, (beta-hidroxibutil)etilamino y (beta-  
30 hidroxietil)metilamino; cicloalquilamino, por ejemplo ciclo-

hexilamino; amino cíclico, por ejemplo morfolino o piperazino; naftilamino sustituido por 1, 2 ó 3 grupos  $\text{SO}_3\text{H}$  y grupos fenilamino opcionalmente sustituidos.

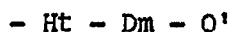
5 Una forma particularmente preferida de los grupos fenilamino opcionalmente sustituidos, son los grupos de fórmula:



10 en donde G es hidrógeno, metilo, etilo, omega-sulfometilo, beta-carboxi-, beta-hidroxi- ó beta-cianoetilo; y Z y X se eligen cada uno independientemente entre H,  $\text{COOH}$ ,  $\text{SO}_3\text{H}$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{OCH}_3$ ,  $\text{OC}_2\text{H}_5$ , Cl, Br, CN,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NHCOCH}_3$ .

15 Como ejemplos específicos de tales grupos, se pueden mencionar : anilino, o-, m- y p-sulfoanilino, o-, m- y p-carboxianilino, 4- y 5-sulfo-2-carboxianilino, 4- y 5-sulfo-otolilamino, 2,4-, 2,5- y 3,5-disulfoanilino, 2,4-dicarboxianilino, 4- y 5-sulfo-2-metoxianilino, N-metil-o-, m- y p-sulfoanilino, N-omega-sulfometilanilino, N-( $\beta$ -hidroxietyl)-3-sulfoanilino.

20 Si se desea, el grupo Q reactivo con celulosa puede tener la forma:



25 en donde Ht es un núcleo s-triazina que contiene un átomo o grupo reactivo con celulosa; Dm representa un residuo diamina que enlaza Ht y Q' por los dos grupos amino y Q' a un grupo reactivo con celulosa que tiene el significado establecido an-

teriormente para Q.

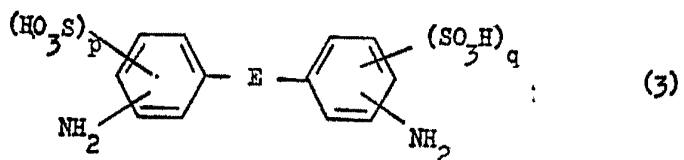
En particular, se prefiere normalmente que el átomo o grupo reactivo con celulosa sobre Ht sea fluor, bromo o especialmente cloro, y que Q' sea un residuo s-triazina como anteriormente se ha definido para Q.

Cuando el símbolo Q representa un anillo s-triazina que contiene un átomo de halógeno y un sustituyente no reactivo, este último puede ser el residuo de una amina coloreada, por ejemplo de las series azo, antraquinona, o ftalozianina, pero más especialmente es un residuo de fórmula (1) sin el grupo Q, de modo que el colorante en total contiene dos residuos de fórmula (1) menos el grupo Q enlazado con un radical halo-s-triazina ó dos de tales residuos enlazados a través de dos grupos halo-s-triazina y un radical diamina Dm como anteriormente se ha definido. En estos colorantes, el halógeno puede ser fluor o bromo, pero normalmente es preferible que sea cloro.

Como ejemplos de las diaminas  $DmH_2$  que pueden proporcionar el residuo Dm, se mencionan:

diaminas heterocíclicas, por ejemplo piperazina,  
diaminas alifáticas, por ejemplo alquilen-, hidroxialquilen- ó sulfatoalquilen-diaminas, especialmente aquellas que tienen de 2 a 6 átomos de carbono, por ejemplo etilendiamina,  
1,2- y 1,3-propilendiaminas,  
1,6-diaminohexano,  
beta-hidroxietilaminoetilamina,  
2-hidroxi-1,3-diaminopropano,  
2-sulfato-1,3-diaminopropano,  
otros compuestos alfa,omega-diamino alifáticos, por ejemplo trietilentetramina,  
di-(beta-aminoetil)éter,

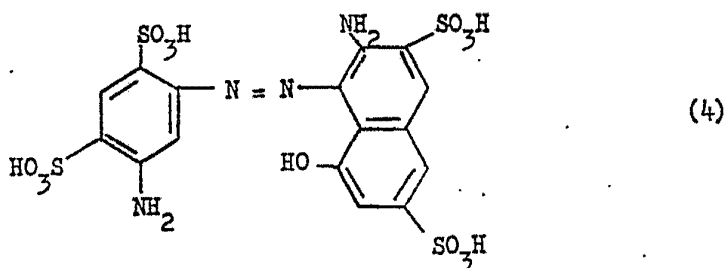
ácidos naftilenodiamina sulfónicos, por ejemplo  
 ácidos 2,6-diaminonaftaleno-1,5- y 4,8-disulfónico,  
 ácido 1,5-diaminonaftaleno-3,7-disulfónico  
 y derivados diamínicos de compuestos monocíclicos y dicíclicos de la serie bencénica, por ejemplo fenilendiaminas y sus  
 5 ácidos monosulfónicos y disulfónicos, por ejemplo  
 m- y p-fenilendiaminas,  
 ácidos 1,3-fenilendiamina-5-sulfónico y 4,6-disulfónico,  
 ácidos 1,4-fenilendiamina-2-sulfónico y 2,5-disulfónico,  
 10 diaminas de fórmula:



en la que p y q son cada uno 0 ó 1 y E es un enlace directo o un grupo elegido entre  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ , NH, NHCONH, por ejemplo  
 ácido 4,4'-diaminoestilbena-2,2'-disulfónico,  
 15 ácidos bencidina-2-sulfónico y 2,2'-disulfónico,  
 3,3'- y 4,4'-diaminodifenilureas  
 ácidos 4,4'-diaminodifenilurea-2,2'- y 3,3'-disulfónico  
 ácido 4,4'-diaminodifenilamina-2,2'-disulfónico  
 4,4'-diaminodifenilmetano  
 20 ácido 4,4'-diaminodifenilmetano-2,2'-disulfónico  
 4,4'-diaminodifenilsulfona,  
 y los derivados N-alquilo inferior y N,N'-di(alquilo inferior) de las diaminas anteriores, por ejemplo  
 ácidos 4-metilamino y 4-etilaminoanilina-2-sulfónico  
 25 ácido N,N'-dimetil-4,4'-diaminodifenilamino-2,2'-disulfónico.

La presente invención proporciona un procedimiento para la preparación de los colorantes de fórmula (1) distintos a aquellos en donde Q es beta-sulfatoetilsulfonilo, caracterizado porque comprende reaccionar un compuesto aminoazóico de fórmula:

5



con un compuesto de fórmula Qhal en donde Q es un grupo reactivo con celulosa como anteriormente se ha definido distinto a beta-sulfatoetilsulfonilo, y hal representa halógeno.

10

El proceso anterior se puede efectuar convenientemente en un medio acuoso, deseablemente en presencia de un material aceptor de ácido, por ejemplo carbonato, bicarbonato o hidróxido sódico, y a una temperatura adecuada a la reactividad del compuesto Qhal, normalmente del orden de 0 a 100°C.

15

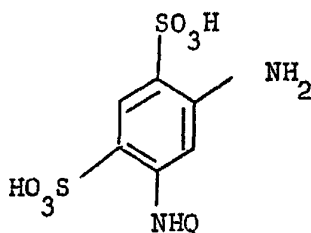
Ejemplos específicos de compuestos Qhal serán evidentes a partir de los ejemplos específicos de Q indicados anteriormente. Normalmente, es preferible que hal sea cloro, por ejemplo Q hal es cloruro de beta-cloropropionilo, cloruro cianúrico, metoxidicloro-s-triazina, 2,4,5,6-tetracloropirimidina, etc., pero en ciertos casos hal puede ser más convenientemente otro halógeno, por ejemplo fluor cuando éste es el sustituyente reactivo con celulosa presente en Q, por ejemplo Qhal puede ser 2,4,6-trifluor-5-cloropirimidina para introducir el grupo difluor-5-cloropirimidinilo.

20

Los colorantes de fórmula (1) en donde Q es beta-sulfatoetilsulfonilo se pueden obtener haciendo reaccionar un compuesto aminoazo de fórmula (4) con sulfato de carbilo, bajo las mismas condiciones generales anteriormente descritas.

5 El compuesto aminoazo (4) se puede obtener por copulación de la sal de diazonio de 3-nitro-4,6-disulfoanilina con ácido 1-hidroxi-7-aminonaftaleno-3,6-disulfónico bajo condiciones ácidas, y ulterior reducción del compuesto nitroazo resultante, por ejemplo con sulfuro sódico.

10 La presente invención proporciona otro procedimiento para la preparación de los colorantes de fórmula (1), que comprende copular la sal de diazonio de una amina de fórmula:



15 en la que Q es un grupo reactivo con celulosa que tiene el significado dado anteriormente, con ácido 1-hidroxi-7-aminonaftaleno-3,6-disulfónico, bajo condiciones ácidas.

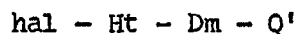
20 Este proceso se puede efectuar bajo las condiciones normalmente utilizadas para las reacciones de copulación con ácidos. Por ejemplo, la solución de amina diazotada, a 0-5°C, se puede añadir a una solución ácida acuosa del ácido 1-hidroxi-7-aminonaftaleno-3,6-disulfónico a 0-30°C y a un pH de 1-3. Con frecuencia es deseable aumentar gradualmente el pH del medio de reacción a un valor próximo a 7, antes de aislar el producto.

25

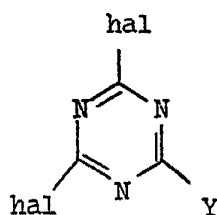
La amina (5) se puede obtener haciendo reaccionar ácido 1,3-diaminobenceno-4,6-disulfónico con 1 mol de sulfato de carbilo o un compuesto Qhal como anteriormente se ha descrito en conexión con el primer proceso de la invención.

5 El compuesto de diazonio de la amina de fórmula (V) se puede obtener de cualquier forma convencional, por ejemplo por tratamiento en una solución acuosa ácida a 0-5°C, con solución de nitrito sódico.

10 Cuando el grupo reactivo Q ha de tener la fórmula - Ht - Dm - Q' como anteriormente se ha definido, el reactante Qhal usado en los procesos anteriores, o para la preparación de los intermediarios para estos procesos, tiene la fórmula:



15 Este compuesto se puede obtener haciendo reaccionar una diamina  $\text{DmH}_2$  con 1 mol de  $\text{Q}'\text{hal}$  y 1 mol de un compuesto de s-triazina de fórmula:



20 en donde Y es un sustituyente reactivo con celulosa. Según un caso preferido, cuando Ht es un grupo cloro-s-triazinilo, Y es cloro, es decir el citado compuesto de s-triazina es cloruro cianúrico.

Los colorantes reactivos de fórmula (1) en donde el grupo Q reactivo con celulosa es un núcleo s-triazina sustituido por un átomo de cloro, bromo o fluor y un compuesto

amino o amino sustituido, se pueden obtener también haciendo reaccionar un colorante de fórmula (I) en donde Q es un grupo dicloro-, dibromo- o difluor-s-triazina, con amoniaco o una amina.

5 Este proceso se puede realizar convenientemente agitando los reactantes en un medio acuoso, opcionalmente en presencia de un disolvente orgánico soluble en agua, a una temperatura de 30 a 60°C, y con preferencia manteniendo el pH en 5-8 por adición de un agente aceptor de ácido para neutralizar el haluro de hidrógeno formado durante la reacción. Agentes aceptores de ácido adecuados son los hidróxidos, carbonatos y bicarbonatos de metales alcalinos, o un exceso de amoniaco o amina alifática cuando cualquiera de estos últimos sea uno de los reactantes.

15 Igualmente, y mediante el empleo de una diamina en la proporción de un mol de diamina por dos moles del colorante de dicloro-, dibromo- ó difluor-s-triazinilo, el producto obtenido es del tipo mencionado anteriormente, en donde el colorante, en total, contiene dos grupos de fórmula (I) menos Q, enlazados a través de dos grupos cloro- bromo- o fluor-s-triazina y un radical diamina. En el proceso anterior, se pueden emplear cualquiera de las diaminas  $DmH_2$  anteriormente mencionadas.

25 Alternativamente, por reacción del colorante dicloro-, dibromo- ó difluor-s-triazina con una diamina  $DmH_2$  en proporciones equimolares, el producto resultante contiene un grupo amino libre y se puede reaccionar con un compuesto de fórmula  $Qhal$  como anteriormente se ha definido, con lo cual el colorante obtenido contiene un grupo reactivo con celulosa de fórmula - Ht - Dm - Q' como anteriormente se ha definido,

30

en donde Ht es cloro-, bromo- ó fluor-triazinilo.

Los colorantes de este tipo se pueden obtener  
alternativamente haciendo reaccionar en primer lugar la diamina  
con 1 mol de Qhal y reaccionando la monoamina resultante con  
5 1 mol del colorante dicloro-, dibromo- ó difluor-s-triazina.

En las reacciones anteriores, en donde se hace  
reaccionar 1 mol de diamina con 1 mol de Qhal o con un colo-  
rante con un grupo dicloro-, dibromo- o difluor-s-triazinilo,  
es normalmente preferible que la diamina tenga grupos amino  
10 de reactividad diferente para reducir al mínimo la formación  
concomitante de productos de reacción indeseados a partir de  
un mol de la diamina con dos moles del otro reactante.

En aquellos casos en donde Q es un grupo triazini-  
lo que tiene sustituyentes amonio o piridinio cuaternario,  
15 como sustituyente reactivo con celulosa, estos colorantes  
se pueden obtener frecuentemente haciendo reaccionar el co-  
rrespondiente colorante cloro-, bromo- ó fluortriazinilo con  
el compuesto amina o piridina terciario adecuado. Dicha reac-  
ción se efectúa normalmente en un medio acuoso a una temperatu-  
20 ra de 30 a 100°C.

El colorante preparado por los procesos anteriores  
se puede aislar por medios convencionales, por ejemplo mediante  
secado por aspersión o precipitación y filtración.

Los colorantes se representan anteriormente en  
25 su forma del ácido libre y pueden aislarse como tales. Sin em-  
bargo, normalmente se ha encontrado que es más conveniente  
aislar los colorantes en forma de sales, particularmente sales  
de metales alcalinos, en especial sales sódicas.

Los colorantes de la presente invención se pueden  
30 emplear para teñir una amplia gama de materiales textiles con-

teniendo grupos hidroxilo o amino, por ejemplo lana, seda, poliamidas sintéticas y celulosa natural o regenerada, por ejemplo algodón o rayón de viscosa, por métodos convencionales, usados para el teñido de dichos materiales con colorantes reactivos solubles en agua, por ejemplo en el caso de celulosa se aplican preferiblemente en combinación con un tratamiento con un agente aceptor de ácido, por ejemplo sosa cáustica, carbonato sódico, fosfato sódico, silicato sódico o bicarbonato sódico, que se puede aplicar a los materiales textiles de celulosa antes, durante o después de la aplicación del colorante. El método, técnica y condiciones usadas para la aplicación del colorante al material textil, se elegirán de acuerdo con diversos factores, por ejemplo naturaleza de la fibra o fibras presentes y forma física del material textil, por ejemplo, los métodos variarán en función de si la fibra está suelta o hilada, cuya forma dependerá a su vez de si se encuentra en madejas o enrollada en bobinas, o transformada en géneros o vestimentas mediante tejedura de punto o mediante simple tejedura. Se puede utilizar cualquiera de los métodos usuales de teñido o estampación, para aplicar el colorante al material textil y pueden aplicarse también simultánea o a continuación otros colorantes y/o pigmentos, con los colorantes de la presente invención, empleando tales combinaciones de condiciones como las que vienen gobernadas por las propiedades de los colorantes y/o pigmentos. Dichos teñidos mixtos son particularmente valiosos en el caso de que el material textil que contiene grupos OH ó NH<sub>2</sub> esté mezclado con otras fibras textiles libres de tales grupos, por ejemplo poliésteres. El teñido se puede efectuar de forma discontinua utilizando, por ejemplo, técnicas de agotamiento en un dispositivo de tina, tina con aspadera,

chorro, impregnación o jiguer, en particular para madejas, géneros tejidos o de punto; o bien se puede aplicar mediante una técnica de teñido en "paquete" a fibras enrolladas en cajas o en conos, bobinas o haces de turdimbres, especialmente cuando estos soportes están perforados, o a fibras sueltas en recipientes permeables tales como cajas, pudiéndose emplear presión y/o vacío para facilitar la penetración y circulación a través de los paquetes. Alternativamente, se pueden usar métodos de teñido continuos o semicontínuos, tales como aquellos que utilizan técnicas de impregnación, por ejemplo mediante mangles de impregnación con lo cual el material textil se impregna con el licor de teñido, pasándose entonces a través de rodillos para controlar la cantidad de licor retenido, seguido por uno o más de una variedad de post-tratamientos, por ejemplo secado, desarrollo en jiguer o tina con aspadera, cocción, tratamiento con vapor de agua, reimpregnación en otras soluciones tales como agentes aceptores de ácido como anteriormente se ha mencionado, almacenamiento en condiciones húmedas a temperatura ambiente o elevada, paso sobre rodillos calentados o paso a través de procesos de lavado discontinuos o continuos. Estos post-tratamientos pueden incorporar también etapas de acabado en las cuales, por ejemplo, se pueden incorporar agentes antiestáticos o agentes resistentes a las arrugas. Los materiales textiles en forma laminar se pueden teñir también mediante procesos de estampación de textiles, tal como estampación con rodillos grabados en relieve o a través de estarcidos, o bien por técnicas de transferencia, tal como estampación por transferencia en húmedo. Los detalles de estos y otros métodos de estampación adecuados se describen en "The Principles and Practise of Textile Printing" por E. Knecht,

J.B. Fothergill y G.Hurst, 4ª Edición 1952 publicado por Griffin ó en "An Introduction to Textile Printing" por W. Clarke, 4ª Edición 1974 publicado por Newnes Butterwort.

5 Los nuevos colorantes de la presente invención forman una clase valiosa de colorantes rojos y los textiles teñidos con estos colorantes muestran una buena resistencia al lavado y a otros tratamientos en húmedo. Los presentes colorantes muestran también una solidez a la luz sorprendentemente buena y son bastante superiores a muchos de los colorantes isoméricos y otros colorantes estrechamente relacionados a este respecto.

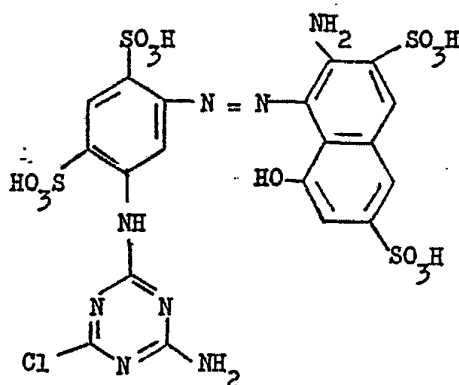
10 La invención se ilustra por los siguientes ejemplos en los cuales todas las partes se ofrecen en peso y las proporciones en peso/volumen son g/100 ml.

15 EJEMPLO 1

Se agitan 2,68 partes de ácido 4,6-diaminobenceno-1,3-disulfónico en 75 partes de agua a 0-5°C y el pH de la solución se ajusta a 4,5 por adición gota a gota de solución de carbonato sódico 2N. La solución así obtenida se añade en una sola porción a una suspensión agitada de 2,1 partes de cloruro cianúrico, 50 partes de agua, 50 partes de hielo y una parte de agente dispersante. La mezcla se agita a 0-5°C durante 2 horas, manteniéndose el pH en 4,5 por adición gota a gota de solución de carbonato sódico 2N según se requiera. A continuación se añaden 4 partes de ácido clorhídrico (densidad específica 1,18) seguido por la adición gota a gota de 5 partes de solución de nitrito sódico 2N. Después de agitar durante 10 minutos a 0-5°C, se destruye el ligero exceso de ácido nitroso por adición de unas cuantas gotas de solución acuosa al 10% de ácido sulfámico. Se añaden 3,19 partes de ácido 7-amino-1-

hidroxinaftaleno-3,6-disulfónico y la mezcla se agita a 0-5°C, pH 1-1,5, durante 3 horas. Se añade licor de amoniaco (densidad específica 0,880) hasta que el pH de la solución roja es de 10 y a continuación se calienta a 40°C, pH 10, durante 1 hora. El producto se aísla por la adición de acetato potásico, se recoge por filtración y se seca. Cuando se estampa sobre fibras de celulosa en combinación con un agente aceptor de ácido, se obtienen estampados de color rojo azulado brillante de excelente solidez al lavado y a la luz. No se observa mancha alguna del color blanco adyacente y la elevada solidez a la luz se mantiene incluso en tonalidades pálidas. Las tonalidades tienen una solidez moderada al cloro.

La estructura del colorante preparado en este ejemplo es la siguiente:



Para ilustrar la superioridad del colorante de la presente invención, preparado en el ejemplo 1, con respecto a los colorantes estrechamente relacionados, se llevan a cabo las siguientes preparaciones de colorantes comparativos:

#### Ejemplo Comparativo A

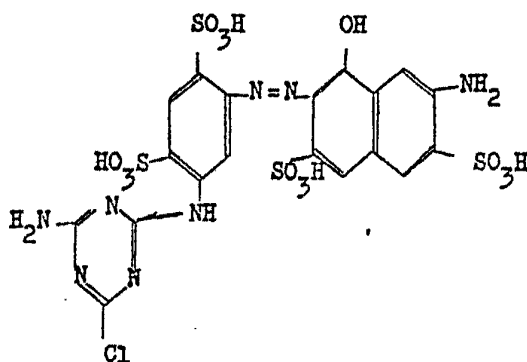
El ácido 4,6-diaminobenceno-1,2-disulfónico del ejemplo 1 se sustituye por una cantidad equivalente de ácido 3,5-diaminobenceno-1,2-disulfónico, con lo cual se obtiene un

colorante con una tonalidad significativamente más mate y con una inferior solidez a la luz a las exhibidas, respectivamente, por el colorante descrito en el ejemplo 1.

Ejemplo Comparativo B

5                   Se hacen reaccionar 2,68 partes de ácido 4,6-diaminobenceno-1,3-disulfónico con 2,1 partes de cloruro cianúrico y el producto se diazota en la forma descrita en el ejemplo 1. La suspensión de la sal de diazonio se añade lentamente durante media hora a una solución agitada de 3,19 partes de ácido 7-amino-1-hidroxinaftaleno-3,6-disulfónico en 100 partes de agua, manteniéndose una temperatura de 0-5°C y un pH de 6. La solución se agita a 0-5°C, pH 6, durante media hora más. Se añade licor amoniacal (densidad específica 0,880) hasta que el pH de la solución marrón es de 10 y a continuación se calienta a 40°C durante 1 hora. El producto se aísla por salificación al 20% p/v con cloruro sódico (a pH 9-10). Cuando se estampa sobre fibras de celulosa en combinación con un agente aceptor de ácido, se obtienen estampaciones de color marrón con solideces a la luz y al agua clorada significativamente inferiores a las exhibidas por el colorante descrito en el ejemplo 1.

La estructura del colorante preparado en este ejemplo es la siguiente:



Ejemplo Comparativo C

5 El ácido 4,6-diaminobenceno-1,3-disulfónico del ejemplo comparativo B se sustituye por una cantidad equivalente de ácido 3,5-diaminobenceno-1,2-disulfónico, con lo cual se obtiene un colorante que proporciona estampados marrones sobre celulosa de solidez a la luz significativamente inferior a la exhibida por el colorante descrito en el ejemplo 1.

Ejemplo Comparativo D

10 El ácido 4,6-diaminobenceno-1,3-disulfónico del ejemplo 1 se sustituye por una cantidad equivalente de ácido 2,4-diaminobencenosulfónico, con lo cual se obtiene un colorante que proporciona estampados de color rojo amarillento, mates, débiles, sobre celulosa, con propiedades de manchado más pobres y con una solidez a la luz inferior a las exhibidas por el colorante descrito en el ejemplo 1.

Ejemplo Comparativo E

20 La sustitución del ácido 7-amino-1-hidroxinaftaleno-3,6-disulfónico del ejemplo 1 por una cantidad equivalente de ácido 1-hidroxi-8-aminonaftaleno-3,6-disulfónico, proporciona un colorante que estampa la celulosa, en combinación con un agente aceptor de ácido, en tonalidades rojo azuladas de solidez a la luz significativamente inferior a la exhibida por el colorante descrito en el ejemplo 1.

EJEMPLO 2

25 Se hacen reaccionar 2,68 partes de ácido 4,6-diaminobenceno-1,3-disulfónico con 2,1 partes de cloruro cianúrico y el producto se diazota en la forma descrita en el ejemplo 1. Se añaden 3,19 partes de ácido 7-amino-1-hidroxinaftaleno-3,6-disulfónico y la mezcla se agita a 0-5º, pH 1-1,5, durante 30 3 horas. Se añade solución de carbonato sódico 2N hasta que el pH de la solución es de 6-7. Se añaden 2 partes de ácido meta-

nílico y la solución se agita a 30-40°, pH 6-7, durante media hora, antes de aislar el producto por salificación al 50% p/v con acetato potásico. Cuando se estampa sobre fibras de celulosa en combinación con un agente aceptor de ácido, se obtienen estampados de color rojo azulado brillantes de excelente solidez al lavado y a la luz. No se observa manchado alguno de las partes blancas adyacentes y se mantiene la elevada solidez a la luz incluso en las tonalidades pálidas.

Para ilustrar la superioridad del colorante del ejemplo 2, se prepara un colorante estrechamente relacionado y se ensaya del siguiente modo:

La sustitución de las 3,19 partes del ácido 7-amino-1-hidroxinaftaleno-3,6-disulfónico del ejemplo 2 por 2,39 partes de ácido 7-amino-1-hidroxinaftaleno-3-sulfónico, proporciona un colorante que da estampados rojo amarillento sobre celulosa con una solidez a la luz significativamente inferior a la exhibida por el colorante descrito en el ejemplo 2.

Los ejemplos de la siguiente tabla se pueden preparar de forma similar al ejemplo 2, siendo reemplazado el ácido metanílico del ejemplo 2 por una cantidad equivalente del compuesto indicado en la columna II. Todos los colorantes proporcionan tonalidades rojo azuladas con propiedades similares a las del ejemplo 2, cuando se aplican a fibras celulósicas en combinación con un agente aceptor de ácido.

I	II
3	ácido sulfanílico
4	anilina
5	3-aminoacetanilida
6	ácido anilina-3,5-disulfónico
7	ácido 3-amino-4-metilbencenosulfónico
8	4-beta-sulfatoetilsulfonil-anilina
9	3-beta-sulfatoetilsulfonil-anilina
10	ácido 5-sulfoantranílico
11	fenol
12	ácido fenol-4-sulfónico
13	ácido 5-aminonaftaleno-1-sulfónico
14	ácido 6-aminonaftaleno-1-sulfónico
15	ácido 6-aminonaftaleno-1,3-disulfónico
16	ácido 5-aminonaftaleno-2,4,7-trisulfónico
17	metilamina
18	etanolamina
19	N-metiltaurina
20	ácido 4-aminobenzóico
21	N-omega-sulfometil-anilina
22	etilendiamina ( $\frac{1}{2}$ mol)
23	ácido 2,6-diaminonaftaleno-4,8-disulfónico ( $\frac{1}{2}$ mol)
24	m-fenilendiamina ( $\frac{1}{2}$ mol)
25	ácido p-fenilendiamina sulfónico ( $\frac{1}{2}$ mol)
26	ácido bencidina-2,2'-disulfónico ( $\frac{1}{2}$ mol)
27	ácido 4,4'-diaminodifenilurea-2,2'-disulfónico ( $\frac{1}{2}$ mol)
28	4,4'-diaminodifenilsulfona ( $\frac{1}{2}$ mol)

EJEMPLO 29

Se hacen reaccionar 2,68 partes de ácido 4,6-diaminobenceno-1,3-disulfónico con 2,1 partes de cloruro cianúrico y el producto se diazota en la forma descrita en el ejem-

5 plo 1. Se añaden 3,19 partes de ácido 7-amino-1-hidroxinafta-  
leno-3,6-disulfónico y la mezcla se agita a 0-5°C, pH 1-1,5,  
durante 3 horas. Se añade solución de carbonato sódico 2N  
hasta que el pH de la solución es de 6,5. El producto se ais-  
la por adición de cloruro potásico, se recoge por filtración  
y se empasta con una parte de dihidrógeno ortofosfato de pota-  
sio y 0,5 partes de hidrógeno ortofosfato disódico antes de  
secarse. Cuando se aplica a fibras celulósicas en combinación  
con un agente aceptor de ácido, las fibras se tiñen en tonali-  
10 dades rojo azuladas con elevada solidez a la luz.

El cloruro cianúrico del ejemplo anterior se puede  
reemplazar por una cantidad equivalente del agente acilante  
indicado en la columna 2 de la siguiente tabla, para obtener  
colorantes rojo azulados que tienen propiedades muy similares.

15	I	II
	30	bromuro cianúrico
	31	2,4-difluor-6-(3-sulfofenilamino)-s-triazina
	32	tetracloropirimidina
	33	tetrabromopirimidina
20	34	5-ciano-2,4,6-tricloropirimidina
	35	5-cloro-2,4,6-trifluorpirimidina
	36	5-nitro-2,4,6-tricloropirimidina
	37	2,4-dicloro-6-metoxi-s-triazina
	38	2,4-dicloro-6-isopropoxi-s-triazina
25	39	2,4-dicloro-6-butoxi-s-triazina
	40	2,4-dicloro-6-beta-metoxietoxi-s-triazina
	41	sulfato de carbilo
	42	cloruro de cloroacetilo
	43	cloruro de acrilóilo
30	44	cloruro de alfa,beta-dicloropropionilo
	45	cloruro de 2,2,3,3-tetrafluorciclobutanocarbonilo

I	II	
46	cloruro de beta-(2,2,3,3-tetrafluorciclobutil)acrilóilo	
47	" de 2,3,3-trifluorciclobut-1-eno-carbonilo	
48	" de beta-(2,3,3-trifluorciclobut-1-enil)acrilóilo	
5	49	" de beta-cloroetilsulfonil-endo-metileno-ciclo-
	hexano-carbonilo	
50	cloruro de 2,3-dicloroquinoxalina-s-(6) sulfonilo	
51	cloruro de 2,3-dicloroquinoxalina-s-(6) carbonilo	
52	cloruro de 2,4-dicloroquinazolin-6(7) sulfonilo	
10	53	cloruro de 2,4,6-tricloroquinazolin-7(8) sulfonilo
	54	cloruro de 2,4,7(8)-tricloroquinazolin-6-sulfonilo
	55	cloruro de 2,4-dicloroquinazolin-6-carbonilo
	56	cloruro de 1,4-dicloroefitalazina-6-carbonilo
	57	cloruro de 4,5-dicloropiridazon-1-il-etilcarbonilo
15	58	cloruro de 2,4-dicloropirimidina-5-carbonilo
	59	cloruro de 4-(4,5-dicloropiridaz-6-on-1-il)benzoilo
	60	cloruro de 2-clorobenzotiazol-6-carbonilo
	61	cloruro de 3,6-dicloropirazin-4-carbonilo
20	62	cloruro de 4-(4,5-dicloropiridaz-6-on-1-il)fenilsulfo-
	63	nilo
	64	5-ciano-2,4,6-trifluorpirimidina
	64	4,5-dicloro-6-metil-2-metilsulfonilpirimidina

EJEMPLO 65

25

Se agitan 2,98 partes de ácido 6-amino-4-nitroben-  
ceno-1,3-disulfónico en 50 partes de agua y 5 partes de ácido  
clorhídrico (densidad específica 1,18) a 0°C y se diazota por  
adición de 5 partes de solución de nitrito sódico 2N. Se aña-  
den 3,19 partes de ácido 7-amino-1-hidroxinaftaleno-3,6-disul-  
fónico y la mezcla se agita durante 3 horas a 0-5°C, pH 1-1,5.

El pH se eleva a 7 por adición gota a gota de solución de carbonato sódico 2N y la solución se agita a 40-50°C mientras se añade sulfuro sódico en porciones de 0,5 partes, a intervalos de 10 minutos, hasta que se termina la reducción. El producto se aísla por adición de un gran volumen de acetona, se recoge por filtración y se seca. Se agita en una mezcla de 25 partes de agua, 25 partes de hielo y 0,5 partes de agente dispersante y se añade una solución de 2,5 partes de cloruro cianúrico en 10 partes de acetona. La mezcla se agita durante 3 horas a 0-5°C, pH 6-7, se tamiza y el producto se aísla por adición de cloruro potásico. Después de recoger por filtración y empastar con una parte de dihidrógeno ortofosfato potásico y 0,5 partes de hidrógeno ortofosfato disódico, el producto se seca. Este producto es igual al descrito en el ejemplo 29.

15 EJEMPLOS 66-101

El cloruro cianúrico del ejemplo 65 anterior se puede reemplazar por cualquiera de los compuestos indicados en los ejemplos 30-64, para obtener colorantes similares a los descritos en dichos ejemplos.

20 EJEMPLO 102

Se sigue el procedimiento del ejemplo 2 reemplazando las dos partes de ácido metanílico por 2,2 partes de ácido 2,4-diaminobencenosulfónico. El producto así obtenido se añade a una mezcla agitada de 50 partes de agua, 25 partes de hielo y 3 partes de cloruro cianúrico y la mezcla se agita a 0-5°C, pH 6-7, durante 5 horas. A continuación se tamiza y el filtrado claro se agita con 5 partes de amoníaco a 40°C durante 1 hora. El producto se aísla por adición de acetato potásico, se recoge por filtración, se lava con 400 partes de alcoholes metilados y se seca. Cuando se aplica a fibras celulósicas en combi-

nación con un agente aceptor de ácido, las fibras se tiñen en una tonalidad rojo azulada con buena solidez.

Los colorantes de la siguiente tabla se preparan de forma similar por reacción secuencial de ácido 2-amino-1- $\sqrt{3}$ -  
 5 (2,4-dicloro-s-triazin-6-ilamino)-4,6-disulfofenilazo $\sqrt{7}$ -8-hidroxi-naftaleno-3,6-disulfónico con el compuesto diamino indicado en la columna II, a continuación con el agente acilante indicado en la columna III y por último con el compuesto indicado en la columna IV.

10

I	II	III	IV
103	ácido 2,4-diamino bencenosulfónico	2,4-dicloro-6-metoxi-s-triazina	-
104	"	2,4,6-trifluor-5-cloropirimidina	-
105	ácido 2,5-diamino bencenosulfónico	"	-
106	" "	2,4,6-trifluor-5-cloropirimidina	-
15 107	"	2,4,6-tricloro-5-cianopirimidina	-
108	"	"	ácido metanílico
109	ácido 2,5-diamino bencenodisulfónico	"	n-butilamina

Todos estos colorantes tiñen de rojo a la celulosa cuando se aplican con un agente aceptor de ácido.

20

EJEMPLO 111

Se agitan 7,3 partes del producto obtenido en el ejemplo 1, 1,8 partes de ácido nicotínico y 50 partes de agua y se ajusta el pH a 9 con solución de carbonato sódico 2N. La

solución se agita bajo reflujo hasta que termina la cuaternización (1,5-2 horas). La solución se enfría y el producto se aísla por adición de acetato potásico, se recoge por filtración, se lava con 200 partes de alcoholes metilados y se seca.  
5 Cuando se aplica a fibras celulósicas en combinación con un agente aceptor de ácido, las fibras se tiñen en tonalidades rojo azuladas con buena solidez, especialmente a la luz.

EJEMPLOS 112-116

El ácido nicotínico del ejemplo 111 anterior se  
10 puede sustituir por cantidades equivalentes de pirimidina, ácido isonicotínico, 3- ó 4-picolina o diazabiciclooctano, para obtener colorantes similares.

EJEMPLO 117

A 70°C, se agitan 7,3 partes del producto preparado  
15 en la forma descrita en el ejemplo 1, 2,5 partes de sulfito sódico, 0,25 partes de piridina y 50 partes de agua, hasta que termina la sulfitación, tal y como se comprueba por la liberación de cloro iónico. La solución se enfría y el producto se aísla por adición de acetato potásico, se recoge por filtración,  
20 se lava con 200 partes de alcoholes metilados y se seca. Cuando se aplica a fibras celulósicas en combinación con un agente aceptor de ácido, las fibras se tiñen en tonalidades rojo azuladas de buena solidez, especialmente a la luz.

EJEMPLO 118

25 Se agitan 7,5 partes del producto preparado como en el ejemplo 29 con 100 ml de agua y 7 ml de m-butilamina a 40°C, durante 1 hora. El producto se aísla por salificación con acetato potásico, encontrándose que tiñe a las fibras celulósicas, cuando se aplica en combinación con un agente aceptor  
30 de ácido, en tonalidades rojo azuladas brillantes sólidas a la

luz.

EJEMPLOS 119-129

La n-butilamina del ejemplo 118 anterior se puede reemplazar por cantidades equivalentes de las siguientes aminas:  
5 isopropilamina, dimetilamina, dietilamina, dietanolamina, piperidina, morfolina, N-etilbutilamina, N-metil-beta-cianoetilamina, N-butiletanolamina y di-beta-cianoetilamina, para obtener colorantes similares.

EJEMPLO 130

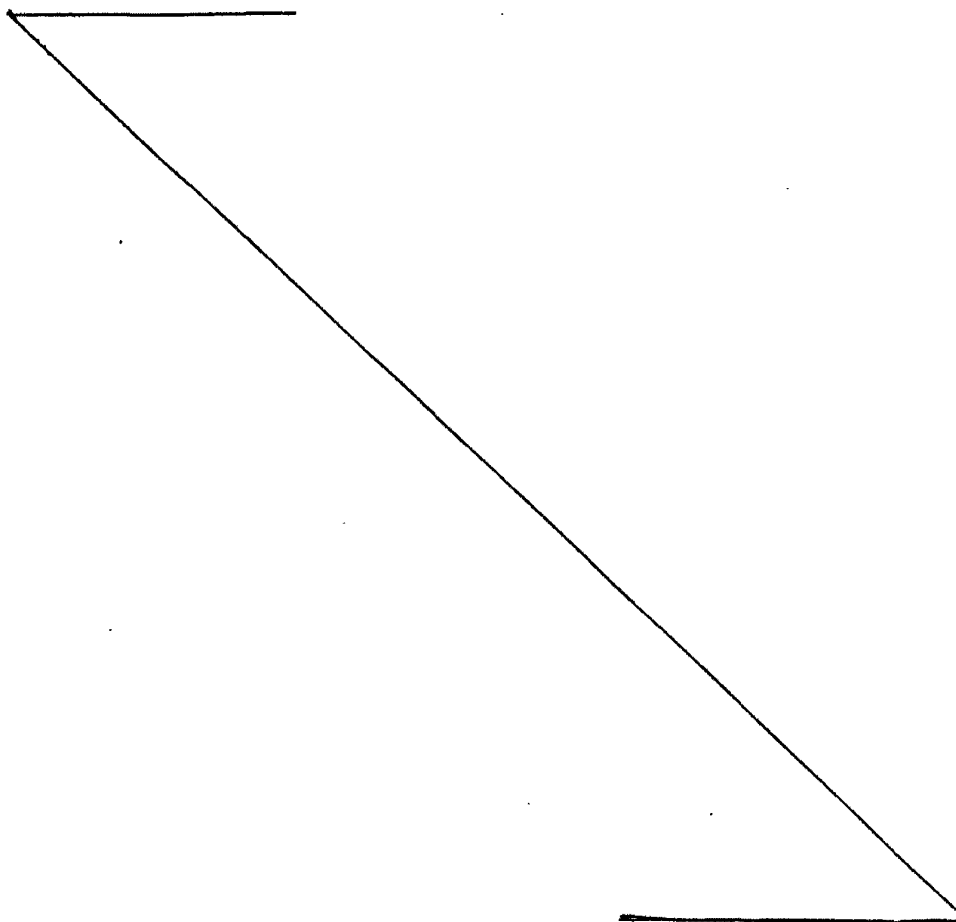
10 Se sustituyen las dos partes de ácido metanílico del ejemplo 2 por 2,2 partes de ácido N-metilmetanílico para dar un colorante de propiedades muy similares a las del colorante descrito en el ejemplo 2. Los colorantes de la siguiente  
15 tabla se pueden preparar de forma similar, sustituyéndose el ácido N-metilmetanílico por una cantidad equivalente de la amina indicada en la columna II.

I	II
131	ácido N-etilsulfanílico
132	N-beta-carboxietilanilina
20 133	ácido N-beta-hidroxietilmetanílico
134	N-beta-cianoetil-m-toluidina
135	ácido 2-amino-tereftálico
136	4-etilanilina
137	ácido o-anisidina-4-sulfónico
25 138	o-fenetidina
139	ácido 2-clorosulfanílico
140	2,5-dicloroanilina
141	ácido 2-bromometanílico
142	4-aminobenzonitrilo

I	II
143	ácido 3-nitroanilina-4-sulfónico
144	ácido 5-nitroantranílico
145	ácido 3-aminoacetanilida-4-sulfónico

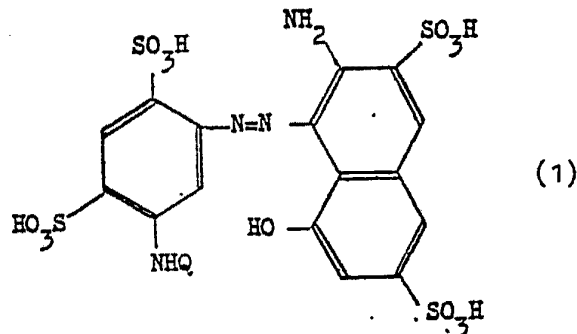
5

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.



REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para preparar colorantes azoicos reactivos, de fórmula:



5 en la que Q es un núcleo s-triazina sustituido por un átomo de Cl, Br o F, o un grupo amino o amino sustituido; caracterizado porque comprende hacer reaccionar un colorante de fórmula (1) en la que Q es un grupo dicloro-, dibromo- o difluor-s-triazina, con amoníaco o una amina.

10 2.- Procedimiento para preparar colorantes azoicos reactivos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria,

Esta Memoria consta de 29 hojas escritas a máquina por una sola cara.

15

Madrid, - 8 JUN. 1973  
IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.  
J. M. GÓMEZ ACEBO Y POMBO  
p. p. Firmado: J. Suarez Diaz