

11	NUMERO	10	A1
21	474438		
22	FECHA DE PRESENTACION		
23 OCT. 1978			



ESPAÑA

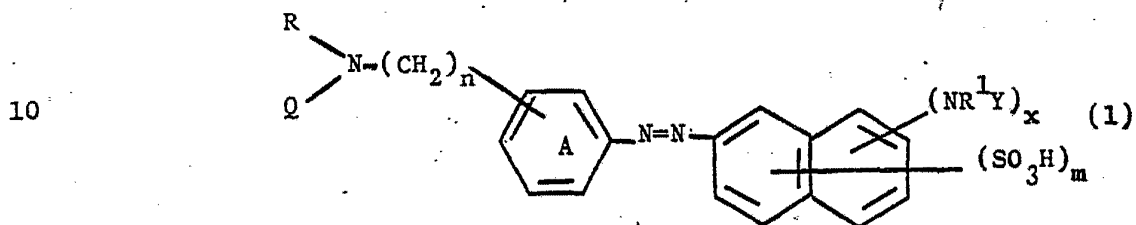
5 MAR. 1979

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
45748/77	3 de noviembre de 1.977	Inglaterra
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C09B	
64 TITULO DE LA INVENCION		
Procedimiento para preparar colorantes azoicos.		
71 SOLICITANTE (S)		
IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Imperial Chemical House, Millbank, Londres SW1P 3JF, Inglaterra		
72 INVENTOR (ES)		
Brian Anderson, Elliott Young.		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
GOMEZ-ACEBO.		

La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar nuevos colorantes azoicos y sus complejos de cobre especialmente los que tienen un grupo reactivo a la celulosa.

De acuerdo con la presente invención se proveen colorantes que en su forma de ácido libre están representados por la fórmula:



15 donde

R^1 es H o CH_3 ,

R es H o alquilo (C_1-C_4)

Y es un grupo acilo,

Q es un grupo reactivo de celulosa,

20 n es 1 a 4,

x es 0 ó 1,

m es 1 a 3,

el anillo A puede estar además sustituido excepto por SO_3H , el grupo $R(Q)N.(CH_2)_n-$ está en posición meta o para al grupo azoico y cuando Q contiene un anillo de s-triazina un átomo de carbono de este está directamente unido al grupo NR.

Se prefiere que R sea metilo o especialmente H.

Se prefiere que n sea 1.

Se prefiere que R^1 sea H.

30 El grupo acilo Y es un grupo no-cromóforo libre de sus-

tituyentes reactivos a la celulosa. Se prefiere que Y sea un grupo alcanóilo opcionalmente sustituido de C₁₋₃.

Los sustituyentes de este grupo incluyen SO₃H, OH, Cl.

5 Otra clase preferida de Y son los grupos aroílo particularmente los grupos de benzóilo opcionalmente sustituidos. Entre los sustituyentes adecuados para esta forma de Y se incluyen SO₃H y Cl.

10 Otra clase preferida de Y son grupos de aril sulfonilo, especialmente el grupo bencen sulfonilo opcionalmente sustituido.

Como ejemplos de los grupos que pueden ser Y en la fórmula (1) pueden mencionarse;

acetilo

sulfoacetilo

15 benzóilo

sulfobenzóilo

bencensulfonilo

toluensulfonilo, por ejemplo p-toluensulfonilo.

20 Se prefiere usualmente que m sea 2 ó 3 especialmente cuando otros sustituyentes solubles en agua están ausentes del colorante en su totalidad.

25 Los colorantes preferidos no tienen sustituyente adicional en el anillo A o tienen uno o dos sustituyentes adicionales seleccionados entre COOH, alquilo de C₁₋₄, alcoxi de C₁₋₄, halógeno especialmente Cl, CN, NO₂ o OH.

30 Como ejemplos de grupos reactivos a la celulosa pueden mencionarse los grupos sulfonil alifáticos que contienen un grupo de éster sulfato en posición β al átomo de azufre, por ejemplo grupos β-sulfatoetil-sulfonilo, radicales de acilo α,β-insaturados de ácidos carboxílicos alifáticos, por ejemplo

ácido acrílico, ácido α -cloroacrílico, ácido α -bromoacrílico, ácido propiónico, ácido maleico y ácidos mono- y dicloro maleicos; asimismo los radicales acilo de ácidos que contienen un sustituyente que reacciona con la celulosa en presencia de un álcali, por ejemplo el radical de un ácido alifático halogenado tal como ácido cloroacético, ácidos β -cloro y β -bromopropiónico y ácidos α, β -dicloro- y dibromopropiónico o radicales de ácidos vinilsulfonil- o β -cloroetilsulfonil- o β -sulfatoetil- sulfonil-endo-metilen ciclohexano carboxílicos.

Otros ejemplos de grupos reactivos a la celulosa son tetrafluorociclobutil carbonilo, trifluorociclobutenil carbonilo, tetrafluorociclobutileténil carbonilo, trifluorociclobutenileténil carbonilo; radicales 1,3-dicianobenceno halogenados activados tales como 2,4-diciano-3,5-difluoro-6-clorofenilo, 2,4-diciano-3,5-difluoro-6-nitrofenilo, 2,4-diciano-3,5,6-trifluorofenilo, 2,4-diciano-3,5,6-triclorofenilo, 2,4,6-triciano-3,5-difluorofenilo, 2,4,6-triciano-3,5-diclorofenilo y radicales heterocíclicos que contienen 1, 2 ó 3 átomos de nitrógeno en el anillo heterocíclico y por lo menos un sustituyente reactivo a la celulosa en un átomo de carbono del anillo.

Se notará que muchos grupos reactivos pueden definirse como grupos heterocíclicos o acilo ya que consisten en un grupo acilo que lleva un sustituyente heterocíclico. Por razones de conveniencia en tales casos en los que el anillo heterocíclico lleva el sustituyente de celulosa estos se denominan usualmente grupos reactivos heterocíclicos en esta memoria.

Como ejemplos de tales radicales heterocíclicos pueden mencionarse por ejemplo:

2:3-dicloroquinoxalina-5- o -6-sulfonilo,
2:3-dicloroquinoxalina-5- o -6-carbonilo,
2:4-dicloroquinazolin-6- o -7-sulfonilo,
2:4:6-tricloroquinazolin-7- o -8-sulfonilo,
5 2:4:7- o 2:4:8-tricloroquinazolin-6-sulfonilo,
2:4-dicloroquinazolin-6-carbonilo,
1:4-dicloroftalazina-6-carbonilo,
4:5-dicloropiridazon-1-il-etilcarbon 1,
2:4-dicloropirimidina-5-carbonilo,
10 4-(4':5'-dicloropiridaz-6'-on-1-il)benzoilo,
2-clorobenztiadiazol-6-carbonilo,
3,6-dicloropirazin-4-carbonilo,
4-(4':5'-dicloropiridaz-6'-on-1'-il)fenilsulfonilo;
grupos activados de 4,6-dihalopiridin-2-ilo y 2,6-di-
15 halopiridin-4-ilo tales como
3,4,5,6-tetrafluoropiridin-2-ilo,
2,3,5,6-tetrafluoropiridin-4-ilo,
2,5,6-trifluoro-3-cianopiridin-4-ilo,
2,5',6-tricloro-3-cianopiridin-4-ilo,
20 2,6-difluoro-3-ciano-5-cloropiridin-4-ilo,
2,6-difluoro-3,5-dicloropiridin-4-ilo y más particular-
mente grupos de
triacinilo o pirimidinilo.
Son ejemplos de grupos de pirimidinilo en particular
25 los grupos pirimidin-2-ilo o -4-ilo que tienen un grupo
o átomo reactivo a la celulosa especialmente Cl, Br o F
en por lo menos una de las posiciones 2-, 4- y 6- restantes.
La posición 5- puede llevar varios sustituyentes tales como
Cl o CN que no son normalmente reactivos a la celulosa por
30 sí mismos pero pueden aumentar la reactividad de los sustituyen-

tes en otras posiciones del anillo de pirimidina. Como ejemplos específicos de tales grupos de pirimidinilo pueden mencionarse:

- 5 2,6-dicloropirimidin-4-ilo,
- 4,6-dicloropirimidin-2-ilo,
- 2,5,6-tricloropirimidin-4-ilo,
- 4,5,6-tricloropirimidin-2-ilo,
- 5-cloro-2-metilsulfonil-6-metilpirimidin-4-ilo,
- 2,6-dicloro-5-cianopirimidin-4-ilo,
- 10 4,6-dicloro-5-cianopirimidin-2-ilo,
- 2,6-difluoro-5-cloropirimidin-4-ilo,
- 4,6-difluoro-5-cloropirimidin-2-ilo,
- 2,6-difluoro-5-cianopirimidin-4-ilo,
- 4,6-difluoro-5-cianopirimidin-2-ilo,

15 Son ejemplos de grupos de triazinilo en particular los grupos de triazin-2-ilo que tienen grupos o átomos reactivos a la celulosa en una o ambas de las posiciones 4- y 6-. En tal caso hay una amplia gama de átomos de grupos reactivos a la celulosa que pueden obtenerse tal como arilo-

20 xi activado o varios grupos unidos a través de un átomo de azufre pero los grupos o átomos reactivos preferidos con F, Br o especialmente Cl; los grupos de amonio cuaternario tal como tri-alquilo inferior amonio, por ejemplo $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+$ y los grupos de piridido especialmente los derivados de los

25 ácidos piridincarboxílicos en particular el ácido nicotínico.

 Los grupos de triazinilo que tienen solamente un átomo o grupo reactivo en el núcleo en posición 4- o 6- pueden tener un sustituyente no reactivo a la celulosa en

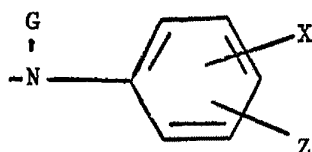
30 la posición 4- o 6- restante.

Como ejemplos de tales sustituyentes no reactivos pueden mencionarse los grupos alquil o ariltio, alcoxi o ariloxi y opcionalmente los grupos amino sustituidos.

Entre las formas preferidas de estos grupos incluyen los inferiores por ejemplo alcoxi C₁₋₄, por ejemplo metoxi, etoxi, n-propoxi e iso-propoxi, butoxi y alcoxi inferior alcoxil inferior, por ejemplo, β-metoxi-etoxi, β-etoxietoxi, fenoxi y sulfofenoxi; amino; alquilamino inferior, por ejemplo metilamino, etilamino, butilamino, di(alquilo inferior) amino, por ejemplo, dimetilamino, dietilamino, metiletilamino, dibutilamino y grupos de estos últimos tipos en los cuales: los grupos alquilo están sustituidos, en particular por OH, CN o SO₃H, por ejemplo, β-hidroxi-etilamino, di(β-hidroxi-etil)amino, β-cianoetilamino, di(β-cianoetil)amino, β-sulfoetilamino, β-hidroxi-propilamino, (β-hidroxi-butil)etilamino y (β-hidroxi-etil)metilamino; cicloalquilamino, por ejemplo, ciclohexilamino, amino cíclico, por ejemplo, morfolino o piperazino; naftilamino sustituido por uno, dos o tres grupos SO₃H y grupos fenilamino opcionalmente sustituidos.

Como una forma particularmente preferida de los grupos de fenilamino opcionalmente sustituidos pueden mencionarse los grupos de la fórmula:

25



(2)

30

donde G = H, metilo, etilo, α-sulfometilo, β-carboxi-,

β -hidroxi o β -cianoetilo Z y X están cada uno independientemente seleccionados entre H, COOH, SO₃H, CH₃, C₂H₅, OCH₃, OC₂H₅, Cl, Br, CN, NO₂, NHCOCH₃ y β -sulfatoetilsulfonilo.

5 Como ejemplos específicos de tales grupos pueden mencionarse anilino, o-, m- y p-sulfoanilino, o-, m- y p-carboxianilino, 4- y 5-sulfo-2-carboxianilino, 4- y 5-sulfo-o-tolilamino, 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- ω -sulfometilanilino, N-(β -hidroxietil)-3-
10 sulfoanilino.

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



15 donde Ht es un núcleo de s-triazina que contiene un grupo o átomo reactivo a la celulosa, Dm representa un residuo de diamina unido a Ht y Q' mediante los 2 grupos amino y Q' al grupo reactivo a la celulosa que tiene el significado indicado antes para Q.

20 En particular se prefiere usualmente que el grupo o átomo reactivo a la celulosa en Ht sea F, Br o especialmente Cl y que Q' sea un residuo de s-triazina tal como se ha definido antes para Q.

25 Cuando el símbolo Q representa un anillo de 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 la serie azoica, de antraquinona o ftalocianina, pero más especialmente un residuo de la fórmula (1) menos el grupo Q de modo que el colorante en su totalidad contenga
30 dos residuos de fórmula (1) menos el grupo Q ligado por un

radical halo-s-triazina o dos de tales residuos unidos a través de dos grupos de halo-s-triazina y un radical de diamina Dm tal como se ha indicado antes. En estos colorantes el halógeno puede ser F o Br pero usualmente se prefiere que sea Cl.

5 / Como ejemplos de las diaminas de DmH₂ que pueden proporcionar el residuo Dm pueden mencionarse:

diaminas heterocíclicas, por ejemplo, piperazina,

diaminas alifáticas, por ejemplo alquilen-, hidroxialquilen- o sulfato alquilen diaminas especialmente las que tienen 2-6 átomos de carbono, por ejemplo etilen diamina.

10

1,2 y 1,3-propilen diaminas

1,6-diaminohexano

β-hidroxi-etilaminoetilamina

2-hidroxi-1,3-diaminopropano

15

2-sulfato-1,3-diaminopropano

otros compuestos de α-, ω-diamino alifáticos, tal como trietilen tetramina

di-(β-aminoetil)éter

ácidos naftileno diamina sulfónico, tal como

20

ácidos 2,6-diaminoftaleno-1,5- y 4,8-disulfónicos

ácidos 1,5-diaminoftaleno-3,7-disulfónico

y derivados de diamina de compuestos mono- y di-cíclicos de la serie bencénica, por ejemplo fenileno diaminas y sus ácidos mono- y disulfónicos, por ejemplo m- y p-fenileno diaminas

25

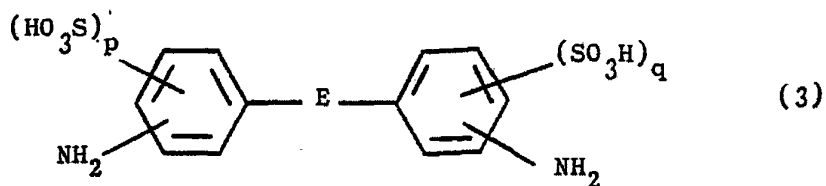
ácidos 1,3-fenilendiamina-5-sulfónico y 4,6-disulfónico

ácidos 1,4-fenilendiamina-3-sulfónico y 2,5-disulfónico

diaminas de la fórmula:

30

5



10

donde p y q son cada uno 0 ó 1 y E es un enlace directo o un grupo seleccionado entre SO_2 , OCH_2 , C_2H_2 , C_2H_4 , NH , NHCONH , por ejemplo

ácidos 4,4'-diaminoestilbeno-2,2'-disulfónico

ácidos bencidina-2-sulfónico y 2,2'-disulfónico

15

3,3- y 4,4'-diaminofenilureas

ácidos 4,4'-diaminofenilurea-2,2'- y 3,3'-disulfónicos

ácidos 4,4'-diaminofenilamina-2,2'-disulfónico

4,4'-diaminofenilmetano

ácido 4,4'-diaminofenilmetano-2,2'-disulfónico

20

4,4'-diaminofeniléter

4,4'-diaminodifenilsulfona

ácido 4,4'-diaminofeniletano-2,2'-disulfónico

y los derivados de N-alquilo inferior y N,N'-di(alquilo inferior) de las diaminas antes mencionadas, por ejemplo

25

ácidos 4-metilamino y 4-etilaminoanilina-2-sulfónico

ácido N,N'-dimetil-4,4'-diaminofenilamino-2,2'-disulfónico

Frecuentemente se prefiere que el grupo Q sea un grupo diclorotriazinilo en cuyo caso los colorantes se caracterizan frecuentemente por un nivel más elevado de resistencia a hidrólisis ácida al aplicarse a los textiles

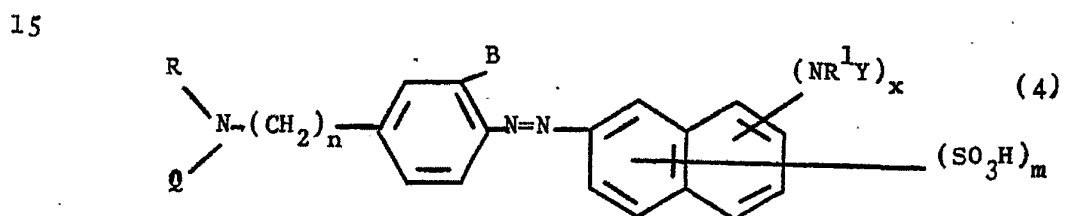
30

celulósicos de lo que está usualmente asociado a los colorantes que llevan estos grupos reactivos.

Los colorantes combinan esta propiedad con buena resistencia tintórea, facilidad de aplicación y los textiles coloreados muestran a menudo buena resistencia a los tratamientos de lavado, a la decoloración química y buena firmeza a la luz.

En casos apropiados los colorantes de fórmula (1) pueden convertirse y usarse como metales complejos especialmente complejos de cobre 1:1.

Una característica adicional de la presente invención son los colorantes que en su forma de ácido libre están representados por la fórmula:

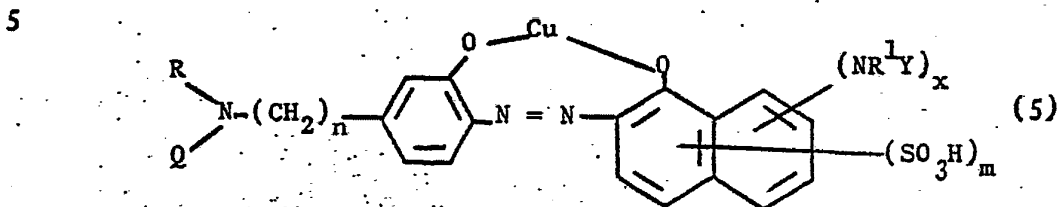


20 donde R, R¹, Y, Q, n, m y x tienen los significados indicados con referencia a la fórmula (1), B es H o OH y los complejos de cobre de 1:1 de los colorantes de fórmula (4) en los cuales B = OH.

En este caso se prefiere en particular que Q sea dicloro-
25 triazinilo, difluorocloropirimidinilo, tricloropirimidinilo, o diclorocianopirimidinilo, n = 1, R es CH₃ o especialmente H, x = 0 ó 1, Y es acetilo o benzoilo y m = 2 cuando x = 1 o es 2 ó 3 cuando x = 0.

30 Se prefiere en especial tener los complejos de cobre de

los colorantes de fórmula (4) en los cuales B = OH, por ejemplo colorantes en los cuales las formas de ácido libre tiene la fórmula:



10 donde R, R¹, Q, Y, m, n y x tienen los significados antes indicados con referencia a la fórmula (4).

Estos colorantes complejo de cobre tienen buena resistencia al blanqueamiento además de ser fáciles de aplicar para proporcionar tintes fuertes y parejos y tienen buena resistencia a los tratamientos de lavado y a la luz.

15 La presente invención proporciona además un procedimiento para la preparación de los colorantes de fórmula (1) excepto donde Q representa β-sulfatoetilsulfonilo que comprende hacer reaccionar un compuesto de la fórmula (1) el cual Q representa H con un compuesto Q hal, donde Q es un grupo reactivo a la celulosa tal como se ha definido antes distinto de β-sulfatoetilsulfonilo y hal representa halógeno.

20 El procedimiento anterior puede llevarse a cabo de manera conveniente en un medio acuoso deseablemente en presencia de un material fijador de ácido, por ejemplo carbonato de sodio, bicarbonato o hidróxido y a una temperatura apropiada para la reactividad del compuesto Q hal usualmente dentro de la gama de 0-100°C.

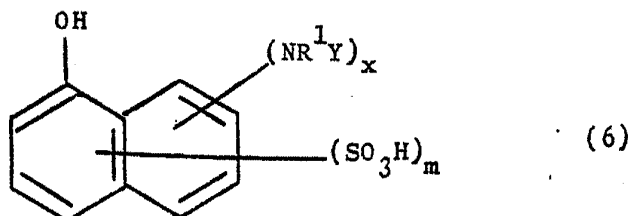
25 En el caso en el que Q es β-sulfatoetilsulfonilo los colorantes pueden prepararse usando el procedimiento anterior

30

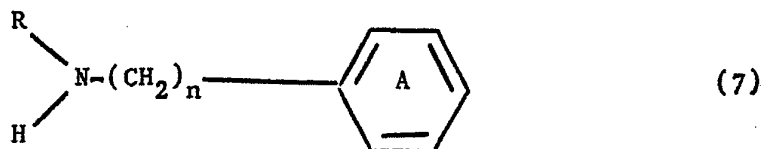
usando carbil sulfato en lugar del compuesto Q hal.

Son ejemplos específicos del compuesto Q hal los que resultarán aparentes de los ejemplos específicos de Q indicados antes. Se prefiere normalmente que hal sea cloro, por ejemplo Q hal es cloruro de β-cloro-propionilo, cloruro cianúrico, metoxidicloro-s-triazina, 2,4,5,6-tetracloropirimidina etc. pero en algunos casos hal puede ser de manera conveniente otro halógeno, por ejemplo flúor, cuando este es el sustituyente reactivo a la celulosa presente en Q, por ejemplo, Q hal puede ser 2,4,6-trifluoro-5-cloropirimidina para introducir el grupo difluoro-5-cloropirimidinilo.

Los compuestos de la fórmula (1) en los cuales Q es H para usar en el procedimiento anterior pueden obtenerse copulando naftoles de fórmula:



con sales de diazonio de aminas de la fórmula:



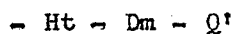
donde R, R¹, Y, m, n y x tienen los significados antes indicados y el anillo A puede ser sustituido tal como se describió anteriormente.

Esta copulación puede llevarse a cabo bajo cualquier condición convencional para tales reacciones.

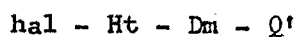
Como ejemplos de naftoles de fórmula (6) pueden mencionarse:

- ácido 1-N-acetilamino-8-naftol-3,6-disulfónico
- ácido 1-N-sulfoacetilamino-8-naftol-3,6-disulfónico
- 5 ácido 1-N-benzoilamino-8-naftol-3,6-disulfónico
- ácido 1-N-acetilamino-8-naftol-4,6-disulfónico
- ácido 1-N-sulfoacetilamino-8-naftol-4,6-disulfónico
- ácido 1-N-benzoilamino-8-naftol-4,6-disulfónico
- ácido 2-N-acetilamino-5-naftol-7-sulfónico
- 10 ácido 2-N-sulfoacetilamino-5-naftol-7-sulfónico
- ácido 2-N-benzoilamino-5-naftol-7-sulfónico
- ácido 2-N-metil-N-acetilamino-5-naftol-7-sulfónico
- ácido 1-naftol-4,8-disulfónico
- ácido 1-naftol-3,6-disulfónico
- 15 ácido 1-N-bencensulfonilamino-8-naftol-3,6-disulfónico
- ácido 1-N-p-toluensulfonilamino-8-naftol-4,6-disulfónico

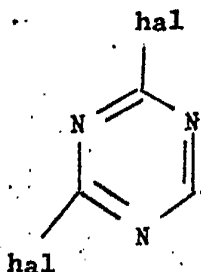
Quando el grupo reactivo Q tiene la fórmula



- 20 tal como se ha definido antes, el reactivo Q hal usado en el procedimiento anterior de la invención tiene la fórmula



- Este compuesto puede obtenerse haciendo reaccionar una diamina DmH_2 con un mol de carbilsulfato o Q hal tal como se ha definido antes con referencia al primer procedimiento y un mol de un compuesto de s-triazina que tiene la fórmula:
- 25



10 donde Y es un sustituyente reactivo a la celulosa. En un caso preferido donde Ht es un grupo cloro-s-triazinilo Y es Cl, por ejemplo el compuesto s-triazina anterior es cloruro cianúrico.

15 Los colorantes reactivos de fórmula (1) donde el grupo reactivo a la celulosa Q es un núcleo de s-triazina sustituido por un átomo de Br o F y un grupo amino o amino sustituido pueden tenerse también haciendo reaccionar un colorante de fórmula (1) en el cual Q es un grupo dicloro, dibromo o difluoro-s-triazina con amoníaco o una amina.

20 Este procedimiento puede llevarse a cabo de manera conveniente agitando los reactivos en un medio acuoso, opcionalmente en presencia de un solvente orgánico soluble en; agua, a una temperatura de desde 30-60°C, y de preferencia manteniendo el pH a desde 5-8 por adición de un agente fijador de ácido para neutralizar el haluro de hidrógeno formado durante la reacción. Son agentes fijadores de ácidos adecuados 25 los hidróxidos de metal alcalino, los carbonatos y bicarbonatos, o un exceso de amoníaco o amina alifática donde esta es uno de los reactivos.

30 Asimismo, mediante el uso de una diamina en la proporción de un mol de diamina a dos moles del colorante de dicloro-, dibromo- o difluoro- s-triazinilo, el producto obtenido es de

la clase mencionada anteriormente donde el colorante en su totalidad contiene dos grupos de fórmula (1) menos Q, unido a través de dos grupos cloro-, bromo- o fluoro-s-triazina y un radical diamina.

5 En el procedimiento anterior, puede usarse cualquiera de las diaminas DmH_2 antes mencionadas.

Alternativamente, haciendo reaccionar el colorante dicloro-, dibromo- o difluoro-s-triazina con una diamina DmH_2 en proporción equimolar, el producto resultante contiene un grupo
10 amino libre y puede hacerse reaccionar con carbil sulfato o un compuesto de la fórmula Q hal tal como se ha definido en lo que antecede con referencia al primer procedimiento con lo cual el colorante obtenido contiene un grupo reactivo a la celulosa de fórmula $-Ht - Dm - Q'$ tal como se ha definido
15 antes donde Ht es cloro-, bromo- o fluorotriazinilo.

Los colorantes de esta clase pueden alternativamente obtenerse haciendo reaccionar primero la diamina con un mol de Q hal y haciendo reaccionar la monoamina resultante con un mol de colorante de dicloro-, dibromo- o difluoro-s-triazina.
20

En las reacciones anteriores cuando un mol de diamina se hace reaccionar con un mol de Q hal o con un colorante con un grupo dicloro-, dibromo- o difluoro-s-triazinilo se prefiere usualmente que la diamina tenga grupos amino de reactividad diferente para minimizar la formación concomitante de productos de reacción no deseados desde un mol de la
25 diamina con dos moles del otro reactivo.

En los casos en los que Q es un grupo triazinilo que tiene sustituyentes de amonio cuaternario o piridinio como
30 sustituyente reactivo a la celulosa estos colorantes pueden

a menudo obtenerse haciendo reaccionar los correspondientes colorantes cloro-, bromo- o fluorotriazinilo con el compuesto de piridina o amina terciaria apropiado. Tal reacción se lleva normalmente a cabo en un medio acuoso a 30°C a

5 100°C.

Los colorantes complejos de metal pueden obtenerse por procedimientos de metalización convencionales que pueden usualmente llevarse a cabo antes o después de la reacción que introduce el grupo reactivo a la celulosa Q.

10 De este modo por otra característica adicional de la invención los colorantes de fórmula (5) pueden manufacturarse haciendo reaccionar un colorante de fórmula (4) en el cual Q es H con un reactivo cobreador apropiado antes o después de su reacción con un compuesto Q hal o carbil

15 sulfato tal como se ha definido antes.

El reactivo cobreador para usar en la reacción anterior se seleccionará de acuerdo con la naturaleza del sustituyente B en el colorante de fórmula (4).

De este modo cuando B=OH el reactivo cobreador será

20 una sal de cobre usualmente una sal de cobre simple tal como sulfato de cobre. La reacción de cobreadura se lleva a cabo normalmente en un medio acuoso en presencia de un agente fijador de ácido a una temperatura de 10-100 especialmente 20-50°C.

Cuando B=H el reactivo cobreador comprende una sal

25 de cobre más un agente oxidante, por ejemplo sales de cobre simples tales como sulfato o acetato más peróxido de hidrógeno. Esta cobreadura oxidativa se lleva a cabo usualmente en un medio acuoso a una temperatura de 10-100°C particularmente 20-50°C. El pH del medio se controla usualmente entre 2-7 particularmente 4-5 y la presencia de iones de acetato puede resul-

30

tar benéfica en algunos casos.

El colorante preparado mediante el procedimiento anterior puede aislarse mediante cualquier medio convencional, por ejemplo secado por rocío o precipitación y filtración.

5

Los colorantes se han representado en lo que antecede en su forma de ácido libre y pueden aislarse como tales. Sin embargo, a menudo resulta más conveniente aislar los colorantes en forma de sales particularmente sales de metal alcalino, especialmente de sodio.

10

Los colorantes de la presente invención pueden usarse para colorear una amplia gama de materias textiles que contienen grupos hidroxilo o amino, por ejemplo lana, seda, poliamida sintética y celulosa natural o regenerada, por ejemplo algodón o materiales de rayón viscosa, mediante los métodos convencionales usados para colorear tales materiales con colorantes reactivos solubles en agua, por ejemplo, en el caso de la celulosa se aplican de preferencia conjuntamente con un tratamiento con un agente fijador de ácido, por ejemplo soda cáustica, carbonato de sodio, fosfato, silicato o bicarbonato, que pueden aplicarse a los materiales textiles de celulosa antes, durante o después de la aplicación del colorante. El método, técnica y condiciones usadas para aplicar el colorante al material textil puede seleccionarse de acuerdo con varios factores, por ejemplo la naturaleza de la fibra o fibras presentes y la forma física del material textil, por ejemplo los métodos varían dependiendo de si la fibra es suelta o tejida en hebras que a su vez pueden estar ovillos o enrolladas en bobinas o compartidos en telas o vestidos mediante tejido o hilado. Cualquiera de los métodos

15

20

25

30

usuales para teñir o estampar puede emplearse para aplicar el colorante al material textil y otros colorantes y/o pigmentos pueden también aplicarse simultáneamente o en secuencia con los colorantes de la presente invención usando las combinaciones de condiciones que dicten las propiedades de los colorantes y/o pigmentos.

Tales tintes mezclados son particularmente valiosos si el material textil contiene grupos OH o NH₂ y está mezclado con otras fibras textiles libres de tales grupos, por ejemplo poliésteres. El teñido puede llevarse a cabo en tandas usando, por ejemplo técnicas de agotamiento en cubeta, barca de torniquete, boquilla, máquina de pintura con paletas o jigger, en particular para ovillos, telas hiladas o tejidas o vestimenta; o puede aplicarse mediante la técnica de teñido en empaquetadura a fibras enrolladas en masas, conos, bobinas o plegador de urdimbre, especialmente cuando estos soportes están perforados, o a fibras sueltas en recipientes permeables tales como jaulas, pueden emplearse presión y/o vacío para facilitar la penetración y circulación a través de la empaquetadura.

Alternativamente, pueden emplearse métodos de teñido continuo o semi-continuo o semi-continuo, tal como los que emplean las técnicas de estampado, por ejemplo calandrias de estampado en las que el material textil se impregna con el licor de teñido y luego se pasa 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 jigger o barca de torniquete por vapor, pasandolo nuevamente por la máquina de pintura con paletas, en otras soluciones adicionales tales como agentes fijadores de ácido tal como se ha mencionado antes, al macenamiento en condiciones húmedas

a temperaturas ambiente o elevadas, haciendolo pasar sobre rodillos calentados o por procedimientos de lavado en tanda o continuos. Estos post-tratamientos pueden incorporar también etapas de acabado en las cuales, por ejemplo, pueden incorporarse los agentes de resistencia a las arrugas o anti-estáticos.

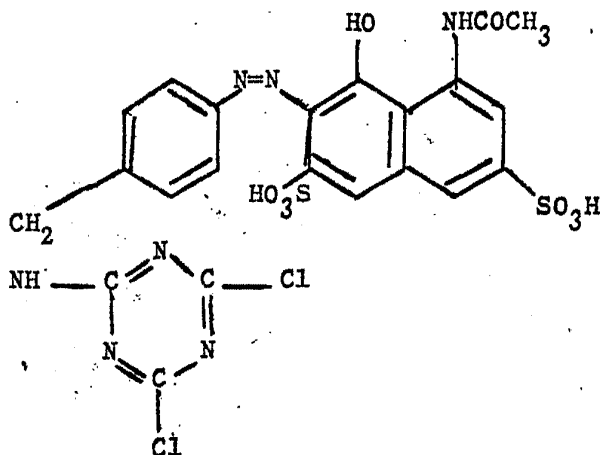
Los materiales textiles en forma de láminas pueden también colorearse mediante los métodos de estampado de textiles tales como estampados con rodillos grabadores o a través de tamices o por técnicas de transferencia tal como estampado por transferencia en húmedo. Detalles de estos y otros métodos de estampado adecuados se describen en "Los principios y Práctica de Estampado Textil" por K.Knecht, J.B.Fothergill and G.Hurst, 4th Edition 1952 publicada por Griffin o en "Una Introducción al Estampado Textil" por W. Clarke, 4th Edition 1974 publicada por Newnes Butterworth.

Los nuevos colorantes forman una valiosa clase de colorantes reactivos a la celulosa que dan una coloración nuniforme, profunda, buena de los substratos textiles. Estos materiales textiles tienen a menudo buena resistencia a varios tratamientos de lavado, al decoloramiento por luz o químico, por ejemplo tal como se ha mencionado antes.

La invención se ilustra mediante los siguientes ejemplos en los cuales todas las partes se dan en peso y las proporciones en peso/vol son kg/litro.

Ejemplo 1

La preparación de



15

20

25

30

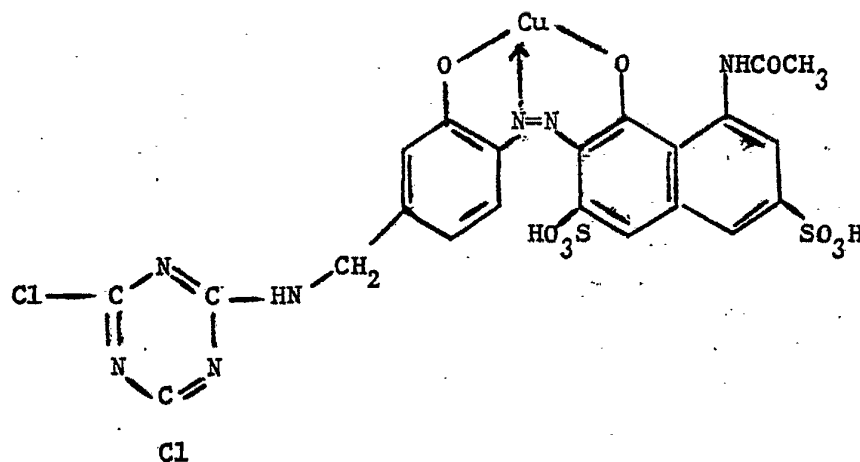
15,9 partes de clorhidrato de 4-aminobencilamina se disolvieron en una mezcla de 50 partes de hielo y agua y 39 partes de ácido clorhídrico concentrado y se diazaron por adición de 6,9 partes de nitrito de sodio disuelto en 50 partes de agua. La solución de sal de diazonio así producida se agregó en un periodo de 1/2 hora a 286 partes de una solución al 15,6% de ácido 1-naftol-8-acetilamino-3,6-disulfónico a pH 7 y por debajo de 10°C. El producto es precipitado por adición de cloruro de sodio al 10% p/v separado por filtración, lavado con dos porciones de 200 partes de salmuera al 10% p/v, redissuelto en 1500 partes de agua a pH 8-9 y por debajo de 5°C y se hace reaccionar con 20 partes de cloruro cianúrico mientras se mantienen estas condiciones de pH y temperatura. Una vez completada la reacción, el producto es precipitado por adición de cloruro de sodio al 10% p/v, separado por filtración para proporcionar 87,3 partes de un polvo rojo que tiene un peso molecular de 1027 y que es capaz de teñir fibras celulósicas en tonalidades de rojo mediano de excelentes propiedades de firmeza cuando se

aplica conjuntamente con un agente fijador de ácido.

Ejemplo 2

5

10



15

20

87,3 partes del producto del Ejemplo 1 se disolvieron en 4000 partes de agua y se cobrearon oxidativamente a pH 4-5 por adición de 25 partes de pentahidrato sulfato de cobre seguido por 20 vols de peróxido de hidrógeno agregado gota a gota hasta completarse la reacción. La solución se ajustó a pH 6,5 y el producto precipitó por adición de cloruro de sodio al 20% p/v, se separó por filtración, se lavó con un poco de salmuera al 10% p/v y se secó para proporcionar 65,3 partes de un polvo rojo que tiene un peso molecular de 1129 y que es capaz de teñir fibras celulósicas en tonalidades rojo-violáceas de excelentes propiedades de firmeza.

Ejemplos 3-15

25

30

Siguiendo el procedimiento del Ejemplo 1, la amina proporcionada en la columna II de la siguiente tabla se diazoa y se copula con el naftol de columna III y el producto resultante se hace reaccionar con el compuesto de halógeno de la columna IV. El producto se hace reaccionar con un compuesto amino (si se designa en la columna V) en una solución acuosa a pH 6-7 y a una temperatura comprendida entre 20°C y 35°C.

La tonalidad producida al aplicarse a fibras celulósicas se da en la columna VI.

I	II	III	IV	V	VI
3	β-(4-amino-fenil)etil- amina	ácido 1-acetil- amino-8-hidroxi- naftaleno-3,6- disulfónico	Cloruro cianúrico		Rojo
4	4-amino- bencilami- na	"	fluoruro cianúrico	amoníaco	"
5	"	ácido 1-hidroxi- naftaleno-3,6,8- trisulfónico	"		Rojo ama- rillento
6	"	ácido 1-benzoil- amino-8-hidroxi- naftaleno-3,6- disulfónico	"		Rojo
7	"	ácido 1-acetil- amino-8-hidroxi- naftaleno-3,6- disulfónico	2,4,6-tri- fluoro-5- cloropiri- midina		"
8	"	ácido 1-hidroxi- naftaleno-4,8- disulfónico	cloruro cianúrico	anilina	Rojo ama- rillento
9	"	ácido 1-acetil- amino-8-hidroxi- naftaleno-3,6- disulfónico	2,4,6-tri- cloro-5- cianopiri- midina		Rojo
10	"	ácido 1-hidroxi- naftaleno-3,6- disulfónico	2,4,5,6- tetracloro- pirimidina		Rojo ama- rillento
11	"	ácido-1-bencil- amino-8-hidroxi- naftaleno-4,6- disulfónico	fluoruro cianúrico	ácido sulfáni- lico	Rojo
12	"	"	cloruro cianúrico		"

I	II	III	IV	V	VI
13	4-amino-N-metilbencilamina	ácido 1-acetil-amino-8-hidroxi-naftaleno-3,6-disulfónico	cloruro cianúrico		Rojo
14	3-amino-bencilamina	ácido 1-benzoil-amino-8-hidroxi-naftaleno-3,6-disulfónico	"		"
15	"	ácido 1-hidroxi-naftaleno-3,6-disulfónico	"		Rojo amarillento

Ejemplo 16-28

Los colorantes preparados en los Ejemplos 3-15 se sometieron cada uno a cobreación oxidativa usando el procedimiento descrito en el Ejemplo 2. En cada caso los colorantes cobreados tiñen celulosa en una tonalidad violeta al aplicarse conjuntamente con un álcali.

Ejemplos 29-34

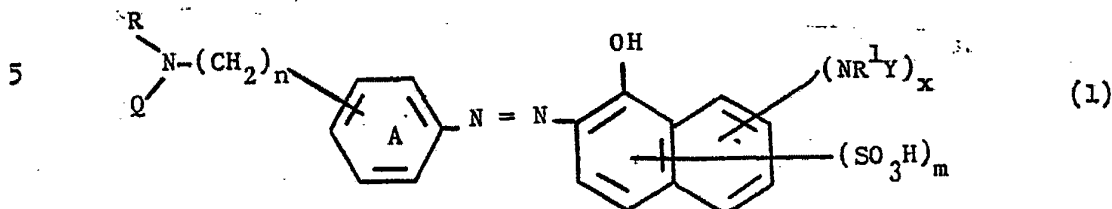
Los colorantes se preparan de la manera descrita en los Ejemplos 3-15 con los componentes de las columnas II a V de la tabla siguiente. Estos colorantes se cobrean luego tal como se ha descrito en el Ejemplo 2. Los colorantes cobreados colorean celulosa en la tonalidad indicada en la columna VI.

I	II	III	IV	V	VI
29	4-aminobencilamina	ácido 1-hidroxi-naftaleno-4,8-disulfónico	cloruro cianúrico		Violeta
30	"	ácido 1-hidroxi-naftaleno-3,6,8-trisulfónico	"		"
31	4-amino-N-metil-bencilamina	ácido 1-hidroxi-naftaleno-3,6-disulfónico	"	amoníaco	"
32	4-amino-bencilamina	ácido 1-hidroxi-naftaleno-4,8-disulfónico	"	"	"
33	4-amino-bencilamina	ácido 1-hidroxi-naftaleno 3,6,8-trisulfónico	2,4,6-trifluoro-5-cloropirimidina		"
34	4-amino-bencilamino	ácido 1-benzoil-amino-8-hidroxi-naftaleno-3,6-disulfónico	cloruro cianúrico		"

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.

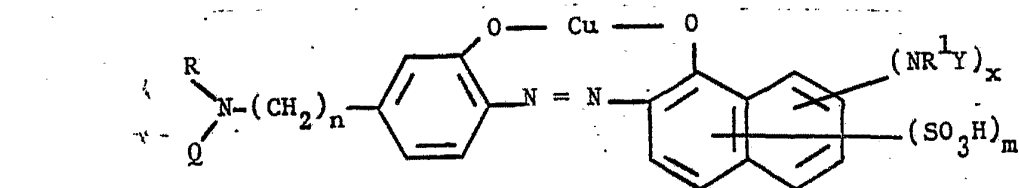
REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para preparar colorantes azoicos, de fórmula (1)

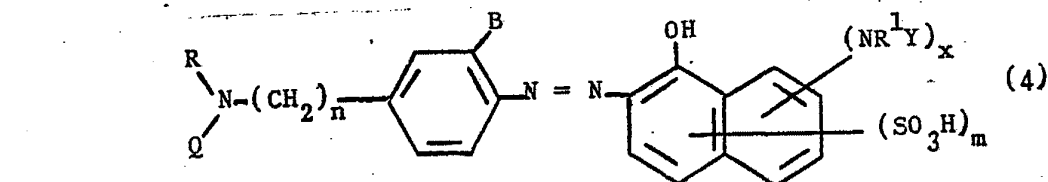


en donde R^1 es H ó CH_3 , R es H ó alquilo (C_{1-4}), Y es un grupo
 10 acilo, Q es un grupo reactivo a la celulosa, n es 1 a 4, x es
 0 ó 1, m es 1 a 3, el anillo A puede estar además sustituido
 excepto por SO_3H , el grupo $R(Q)N.(CH_2)_n-$ está en posición meta
 o para al grupo azoico y cuando Q contiene un anillo de s-triazina
 un átomo de carbono de éste está directamente unido al grupo NR,
 15 caracterizado porque comprende hacer reaccionar un compuesto de
 fórmula (1), en donde Q representa H, con carbilsulfato o un
 compuesto Q hal, donde Q es un grupo reactivo a la celulosa dis-
 tinto de β -sulfatoetilsulfonilo y Hal representa halógeno.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, carac-
 20 terizado porque para preparar colorantes de fórmula



se hace reaccionar un compuesto de fórmula (4)



en donde Q representa H, con carbilsulfato o un compuesto de la fórmula Q-hal donde Q es un grupo reactivo a la celulosa distinto a β -sulfatoetilsulfonilo y hal es halógeno, antes o después de haber reaccionado con un reactivo de cobreación.

5

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

Esta Memoria consta de 26 hojas escritas a máquina por una sola cara.

10

Madrid, 23 OCT. 1978

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

J. M. GOMEZ ACEBO Y POMO

p. p. Firmados J. Suarez Diaz

