



ESPAÑA

(Case 1-11594/=)  
**PATENTE DE INVENCION**

18 ES	11 NÚMERO 477.719	10 A 1
21	22 FECHA DE PRESENTACION 15 FEB. 1979	

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

24 PRIORIDADES: 21 NÚMERO 1697/78-8	22 FECHA 16 Febrero 1.978	23 PAIS Suiza
---	------------------------------	------------------

27 FECHA DE PUBLICIDAD	25 CLASIFICACION INTERNACIONAL C09 45/00	28 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	---	--------------------------------------

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

29 SOLICITANTE (S)  
CIBA-GEIGY AG

DOMICILIO DEL SOLICITANTE  
BASILEA (Suiza)

27 INVENTOR (ES)  
Dr. Sandor Gati - Dr. Gerd Hölzle

28 TITULAR (ES)  
CIBA-GEIGY AG

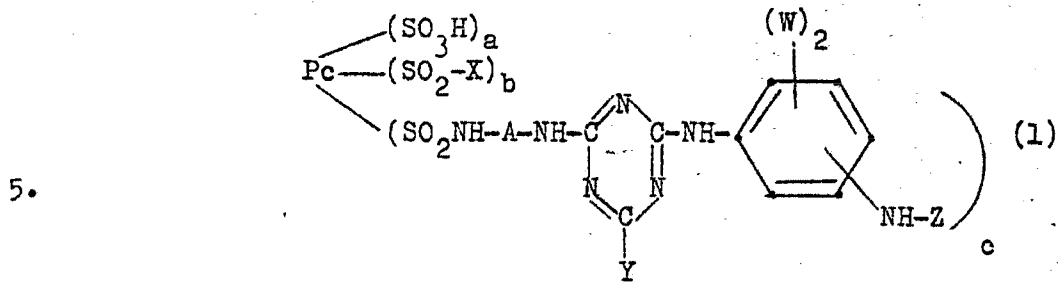
24 REPRESENTANTE  
D. JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial.

POOR  
QUALITY

DESCRIPCIÓN

=====

Este invento se refiere a colorantes reactivos de la fórmula



en la que

10. Pc es el radical de una cupro- o niqueloftalocianina,

X es un grupo amínico, eventualmente sustituido,

A es un radical alquilénico o arilénico,

15. Y es un substituyente desdoblable o no desdoblable,

W es sulfo o carboxilo,

Z es un radical reactivo y

20. a, b y c son números enteros o fraccionarios, de los que a y c valen cada uno 1,0 a lo menos y b vale entre 0 y 2,0, aunque  $a + b + c$  debe ser igual a 4,0.

El radical Pc es sobre todo el radical de una cupro- o niquelo-(3)- o -(4)-ftalocianina. El grupo amínico X, eventualmente sustituido, es  $-NH_2$  o el ra-

- dical de una amina alifática, cicloalifática, aromática o heterocíclica, por ejemplo metilamino, dimetilamino, etilamino,  $\beta$ -hidroxiethylamino, ciclohexilamino, fenilamino, sulfofenilamino, toluidino, anisidino, naftilamino, morfolino, piperidino y piperazino. El radical alquilénico o arilénico A se deriva de una diamina alifática o aromática. Así, A puede ser un radical alquilénico más largo (por ejemplo, con 10 o más átomos de carbono) o más corto, de cadena lineal o ramificado; especialmente entra en cuenta un radical alquilénico con 2 a 6 átomos de carbono, por ejemplo etileno, propileno, butileno, hexileno o ciclohexileno. De preferencia A es un radical aromático, por ejemplo un radical naftilénico, el radical de un difenilo o estilbena o en particular un radical fenilénico. El radical A puede contener todavía otros substituyentes, por ejemplo átomos de halógeno, como flúor, cloro y bromo, grupos alquilénicos con 1 a 4 átomos de carbono, como metilo, etilo y propilo, grupos alcoxicos con 1 a 4 átomos de carbono, como metoxilo, etoxilo, propiloxilo e isopropiloxilo, grupos acilamínicos con 1 a 6 átomos de carbono, como acetilamino, propionilamino y benzilamino, o grupos de ureido, nitro, carboxilo y sulfo.

De preferencia A es un radical fenilénico.

Para Y entran en cuenta como substituyente desdoblable: sulfo, metilsulfonilo, fenilsulfonilo, carboxifenilsul-

- fonilo, rodano, tiosulfato, mercapto, clorometoxilo, azido, triclorometilo, ciano y asimismo otros radicales unidos por medio de un átomo de carbono, de oxígeno, de azufre o de fósforo al anillo s-triacínico,
5. o el radical de una sal amónica cuaternaria o en particular un átomo de halógeno, como flúor, cloro y bromo; y como substituyente no desdoblable, un grupo amínico, eventualmente substituído, un grupo hidroxílico, eventualmente eterificado, un grupo mercapto,
10. eventualmente eterificado, o un radical de hidrocarbóno, eventualmente substituído, por ejemplo  $\text{-NH}_2$ , metilamino, fenilamino, hidroxilo, metoxilo, isopropoxilo, fenoxilo, mercapto, metiltio, feniltio, metilo, etilo, fenilo y metilfenilo. De preferencia Y
15. es halógeno o un grupo de amino, alcoxilo, ariloxilo, alquiltio o ariltio. Como radical reactivo Z entra en cuenta el radical de un agente de acilación fibrorreactivo que se introduce por condensación con el grupo amínico, por ejemplo un radical de cloroacetil-
20. amino-,  $\alpha, \beta$ -dibromopropionilamino-, 2,3-dicloroquinoxalin-6-carbonilamino-, 2,6-dicloropirimidilamino-, 2,6-difluoro-5-cloropirimidilamino-, 2,5,6-tricloropirimidilamino-, 2,4-dicloropirimidin-5-carbonilamino-, 2,4-dicloro(bromo o fluoro)-s-triacinil-6-amino- o
25. 2-cloro(bromo o fluoro)-4-amino(alcoxi, ariloxi, alquiltio o ariltio)-s-triacinilo-6. Para el grupo de amino, alcoxilo, ariloxilo, alquiltio o ariltio contenido en el radical reactivo citado últimamente, entran

- en cuenta no sólo grupos insustituídos, como  $\text{-NH}_2$ , etoxilo, fenilamino o fenoxilo, sino también grupos sustituidos, como metilamino, metoxietoxilo, sulfofenilamino, clorofenoxilo, etc.,; véase más abajo al tratar de Y. Por adición de componentes de cuaternización apropiados con átomo de nitrógeno terciario puede convertirse un átomo de halógeno Y en el radical de una sal amónica cuaternaria. Como ejemplos de componentes de cuaternización cabe señalar: trimetilamina, piridina, ácido piridin-4-carboxílico, piperacina, N,N-dimetilhidracina, N-metil-N-etilhidracina, N,N-dimetildimetilhidrazona, N,N-dimetil-N',N'-dime-
5. tilitetraceno y 1,4-diazabicyclo-(2.2.2)-octano.
- 10.

- En el caso de que Y sea un grupo de amino, alcóxilo, ariloxilo, alquiltio o ariltio, o bien en el caso de que Z sea un radical de monohalogen-s-triacina, que presente como sustituyente un grupo de amino, alcóxilo, ariloxilo, alquiltio o ariltio, para dichos grupos entran en cuenta los siguientes, por ejemplo:
15. como grupo de amino:  $\text{-NH}_2$ , hidroxilamino, hidracino, fenilhidracino, sulfofenilhidracino, metilamino, etilamino, propilamino, isopropilamino, butilamino,  $\beta$ -metoxietilamino,  $\gamma$ -metoxipropilamino, N,N-dimetilamino, N,N-dietilamino, N-metil-N-fenilamino, N-etil-N-fenil-
20. amino,  $\beta$ -cloroetilamino,  $\beta$ -hidroxietilamino,  $\gamma$ -hidroxipropilamino, bencilamino, ciclohexilamino, morfolino,
25. piperidino, piperacino y sobre todo grupos amínicos

- aromáticos, como fenilamino, toluidino, xilidino, cloroanilino, anisidino, fenetidino, 2-, 3- o 4-sulfoanilino, 2,5-disulfoanilino, sulfometilanilino, N-sulfometilanilino, 3- y 4-carboxifenilamino, 2-carboxi-5-sulfofenilamino, 2-carboxi-4-sulfofenilamino, 4-sulfonaftil(1)-amino, 3,6-disulfonaftil(1)-amino, 3,6,8-trisulfonaftil(1)-amino y 4,6,8-trisulfonaftil(1)-amino; como grupo de alcoxilo: metoxilo, etoxilo, propiloxilo, isopropiloxilo, butiloxilo,  $\beta$ -metoxietoxilo,  $\delta$ -etoxietoxilo,  $\gamma$ -metoxipropoxilo,  $\gamma$ -etoxipropoxilo,  $\gamma$ -propoxipropoxilo,  $\gamma$ -isopropoxipropoxilo; como grupo de ariloxilo: fenoxilo, 4-metilfenoxilo, 3-hidroxifenoxilo, 2-carboxifenoxilo, 4-carboxifenoxilo, 2-, 3- y 4-sulfofenoxilo, 1-naftiloxilo, 2-naftiloxilo, 4-sulfo-1-naftiloxilo, 1-metil-2-naftiloxilo, 3-carboxi-2-naftiloxilo, 6-sulfo-2-naftiloxilo, 3,6-disulfo-2-naftiloxilo; como grupo de alquiltio: metiltio y etiltio; como grupo de ariltio: feniltio, 1-naftiltio y 2-naftiltio.

20. Los dos grupos W de sulfo o carboxilo pueden estar distribuidos como se quiera en el radical fenilénico. Así, este radical fenilénico puede leerse de izquierda a derecha, por ejemplo 2,6- o 3,5-disulfo-1,4-fenileno, 2,5-disulfo-1,4-fenileno o 4,6-disulfo-1,3-fenileno.

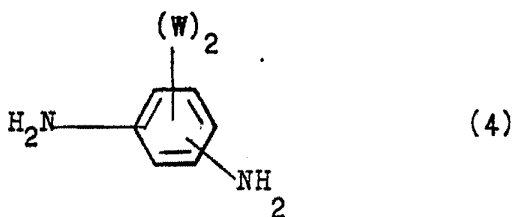
25.

Se prefieren los colorantes reactivos de la fórmula (1) en los que Pc es el radical de una cupro- o niquelo-(3)- o -(4)-ftalocianina, X es  $-\text{NH}_2$ , alquila-

- mino de  $C_{1-4}$  o N,N-dialquilamino de  $C_{1-4}$ , que puede estar substituído por sulfo, carboxilo, sulfato, halógeno, hidroxilo, ciano, fenilo, alcoxilo de  $C_{1-4}$ , alquilamino de  $C_{1-4}$  o hidroxí-alquilamino de  $C_{1-4}$ ;
5. fenilamino, que puede estar substituído por sulfo, carboxilo, halógeno, alquilo de  $C_{1-4}$  y alcoxilo de  $C_{1-4}$ ; ciclohexilamino, morfolino, piperidino o piperacino; A es alquileo de  $C_{2-6}$  o fenileno, que puede estar substituído por sulfo, por carboxilo, por cloro,
10. por metilo, por metoxilo y por etoxilo; Y es halógeno o un grupo de amino, alcoxilo, ariloxilo, alquiltio o ariltio; W es sulfo o carboxilo; y Z es un radical de 2,4-dihalogen-s-triacinilo-(6) o un radical de 2-halogen-4-amino(alcoxi, ariloxi, alquiltio o ariltio)-s-
15. -triacinilo-(6); mientras que a, b y c son números enteros o fraccionarios, de los que a y c valen cada uno 1,0 a lo menos y b se halla entre 0 y 2,0, pero  $a + b + c$  debe ser igual a 4,0.

- Se prefieren en especial los colorantes
20. reactivos de la fórmula (1) en que Pc es el radical de una cupro- o níquel- (3)- o - (4)-ftalocianina, X es  $-NH_2$ ,  $\beta$ -hidroxietilamino o  $\beta$ -( $\beta$ -hidroxietilamino)-etilamino, A es etileno, fenileno o sulfofenileno, Y es cloro, W es sulfo y Z es un radical de 2-isopropoxi-
25. -4-cloro-s-triacinilo-(6), mientras que a, b y c son números enteros o fraccionarios, de los que a y c valen cada uno 1,0 a lo menos y b se halla entre 0 y 2,0, pero  $a + b + c$  debe ser igual a 4,0.





5. y un agente de acilación de la fórmula



donde Z' es halógeno, además de que en las fórmulas (2) a (5) los símbolos Pc, X, A, Y, W, Z, a, b y c tienen el mismo significado que en la fórmula (1).

10. Una modalidad preferida de realización se caracteriza por condensarse en cualquier orden de sucesión una ftalocianina de la fórmula (2) en que Pc es el radical de una cupro- o níquel-(3)- o (4)-ftalocianina, X es  $-NH_2$ , alquilamino de  $C_{1-4}$  o N,N-dialquilamino de  $C_{1-4}$ , que puede estar sustituido por sulfo, por carboxilo, por sulfato, por halógeno, por hidroxilo, por ciano, por fenilo, por alcoxilo de  $C_{1-4}$  o por alquilamino de  $C_{1-4}$ , fenilamino, que puede estar sustituido por sulfo, por carboxilo, por halógeno, por alquilo de  $C_{1-4}$  o por alcoxilo de  $C_{1-4}$ , ciclohexilamino, morfolino, piperidino o piperacino, A es alquileo de  $C_{2-6}$  o fenileno, que puede estar sustituido por sulfo, por carboxilo, por cloro, por metilo, por metoxilo o por etoxilo, y a, b y c son números enteros o fraccionarios, de los que a y c valen cada uno 1,0 a lo menos y b se halla entre 0 y 2,0, mientras que  $a + b + c$  debe ser igual a 4,0; una ha-
- 15.
- 20.
- 25.

- logen-s-triacina de la fórmula (3) en que Y' e Y son átomos de halógeno iguales y en la que, eventualmente, en cualquier fase del proceso se reemplaza, por condensación con una amina, un alcohol, arilhidroxilo, alquiltiol o ariltiol, una Y por un grupo de amino, alcoxilo, ariloxilo, alquiltio o ariltio;
5. una fenilendiamina de la fórmula (4) en que W es sulfo o carboxilo; y un agente de acilación de la fórmula (5) en que Z' es halógeno y Z es un radical de dihalogen-s-triacinilo-(6) y en el que, eventualmente, en cualquier fase del proceso se reemplaza, por condensación con una amina, un alcohol, arilhidroxilo, alquiltiol o ariltiol, un átomo de halógeno por un grupo de amino, alcoxilo, ariloxilo, alquiltio o ariltio.
- 10.
15. Se emplean sobre todo como materias de partida una ftalocianina de la fórmula (2) en que Pc es el radical de una cupro- o niquelo-(3)- o -(4)-ftalocianina, X es -NH<sub>2</sub>, β-hidroxietilamino o β-(β-hidroxietilamino)-etilamino, A es etileno, fenileno o sulfofenileno y a, b y c son números enteros o fraccionarios, de los que a y c valen cada uno 1,0 a lo menos y b se halla entre 0 y 2,0, pero a + b + c debe ser igual a 4,0; una halogen-s-triacina de la fórmula (3) en que Y' e Y son cloro; una fenilendiamina de la fórmula (4) en que W es sulfo; y un agente de acilación de la fórmula (5) en que Z' es cloro y Z es un radical de 2-isopropoxi-4-cloro-s-triacinilo-(6).
- 20.
- 25.

- Dado que los diversos pasos del procedimiento que aquí se han indicado pueden realizarse en distinto orden de sucesión, eventualmente también en parte al mismo tiempo, son posibles diversas variantes del procedimiento. Las materias de partida que se han de emplear para cada una de las reacciones parciales se deducen de la fórmula (1). En general, la reacción se efectúa consecutivamente por pasos y el orden de sucesión de las reacciones simples entre los componentes individuales de las fórmulas (2) a (5), así como eventualmente los componentes de cuaternización y/o aminas, alcoholes, arilhidroxilos, alquiltioles o ariltioles, puede escogerse libremente.
- 5.
- 10.

- Para la síntesis de un colorante reactivo de la fórmula (1) en que Y sea halógeno y Z sea un radical de 2-halogen-4-amino(alcoxi, ariloxi, alquiltio o ariltio)-s-triacinilo-6, mientras que Pc, X, A, W, a, b y c mantienen el significado que se indica en la fórmula (1), cabe reseñar las variantes más importantes del procedimiento, las cuales se caracterizan por:
- 15.
- 20.

1. Condensarse una ftalocianina de la fórmula (2) con un haluro de triclanógeno de la fórmula (3), condensarse con una fenilendiamina de la fórmula (4) el producto de la monocondensación, condensarse con un haluro de triclanógeno el producto de condensación secundaria obtenido y reemplazarse, mediante condensación con una amina, hidróxido de
- 25.

arilo, alquiltiol o ariltiol, un átomo de halógeno en el radical s-triacínico externo por un grupo de amino, ariloxilo, alquiltio o ariltio.

- Los dos últimos pasos de reacción pueden efectuarse también en orden inverso, condensando el producto de condensación secundario mencionado antes, en la última etapa, con el producto de monocondensación a base de un haluro de triclanógeno y una amina, un alcohol, arilhidroxilo, alquiltiol o ariltiol.
5. 2. Condensarse una ftalocianina de la fórmula (2) con un haluro de triclanógeno, aparte condensarse una fenilendiamina de la fórmula (4), un haluro de triclanógeno y una amina, un alcohol, arilhidroxilo, alquiltiol o ariltiol y condensarse juntos ambos productos intermedios.
10. 3. Condensarse con un haluro de triclanógeno el producto de condensación secundario de un haluro de triclanógeno, una fenilendiamina de la fórmula (4) y una amina, un alcohol, arilhidroxilo, alquiltiol o ariltiol y condensarse con una ftalocianina de la fórmula (2) el compuesto intermedio originado.
15. 4. Condensarse una fenilendiamina de la fórmula (4) con 2 moles de un haluro de triclanógeno, reemplazarse en el producto de condensación originado un átomo de halógeno por un grupo de amino, ariloxilo, alquiltio o ariltio mediante condensación con una
- 20.
- 25.

amina, con arilhidroxilo, con alquiltiol o con ariltiol y condensarse con una ftalocianina de la fórmula (2) el producto intermedio obtenido.

- Las ftalocianinas de la fórmula (2) pueden
5. producirse por métodos ya de sí corrientes mediante condensación de los sulfocloruros de ftalocianina correspondientes con alquilendiaminas o arilendiaminas de la fórmula  $H_2N-A-NH_2$  en presencia de amoníaco o de aminas.
10. En lugar de una alquilen- o arilen-diamina de la fórmula  $H_2N-A-NH_2$  se emplea también con ventaja un derivado monoacético, en particular un derivado monoacetílico, de ella, del cual, después de la condensación con el sulfocloruro de ftalocianina, se desdota por saponificación el grupo acetílico.
15. Los sulfohaluros de ftalocianina utilizables para la síntesis de los productos intermedios pueden obtenerse, por ejemplo, mediante reacción de ftalocianinas cuprificadas y níqueladas con ácido clorosulfónico o respectivamente a partir de los ácidos ftalocianin-tetrasulfónicos por reacción con agentes acidohalogenantes, como haluros de fósforo, cloruro de tionilo o ácido clorosulfónico.
20. Según el tipo de síntesis que se elija los grupos de ácido sulfónico en la molécula de ftalocianina se hallan en posición 4 y/o 3, lo cual depende de si para su preparación se parte del ácido 4-sulfoftálico, o respectivamente de una mezcla del ácido 4-sulfoftálico
- 25.

y el ácido 3-sulfoftálico, o de si se los produce por sulfonación, o respectivamente por sulfocloruración directa, de la ftalocianina; en el último caso, todos los cuatro grupos sulfo, o respectivamente de sulfocloruro, están ligados en posición 3.

5.

Los sulfocloruros de ftalocianina así obtenidos se condensan con alquilen- y arilen-diaminas y los grupos de sulfohaluro no participantes en esta reacción se hidrolizan en parte, al mismo tiempo o posteriormente, y se hacen reaccionar con aminas orgánicas y en particular con amoníaco, para lo cual las proporciones cuantitativas y las condiciones de reacción deben elegirse tales que a, b y c tengan los valores que se han señalado.

10.

En concepto de aminas orgánicas entran en cuenta aquí aminas aromáticas, como anilina, toluídina, ácido metanfílico, ácido ortanfílico o ácido sulfanfílico; aminas aralifáticas, como bencilamina; aminas heterocíclicas, como piperídina o morfolina; y sobre todo aminas alifáticas, principalmente las que contienen 4 átomos de carbono a lo sumo, como metilamina, etilamina,  $\beta$ -hidroxietilamina,  $\beta$ -sulfatoetilamina, taurina y ácido metilaminoetan-2-sulfónico. Otras aminas que cabe indicar en este aspecto están mencionadas en la reseña de aminas, alcoholes, arilhidroxilos, alquiltioles y ariltioles que se expone más adelante.

15.

20.

25.

En concepto de alquilen- o arilen-diaminas que, como se ha expuesto antes, pueden emplearse para la síntesis de las ftalocianinas de la fórmula (2) cabe señalar:

- 5.           la etilendiamina,  
            la n-propilendiamina,  
            la n-butilendiamina,  
            la 1-metil-n-propilendiamina,  
            la n-hexilendiamina,
- 10.          el 1,3-diaminobenceno,  
            el 1,4-diaminobenceno,  
            el 1,3-diamino-4-clorobenceno,  
            el 1,3-diamino-4-metilbenceno,  
            el 1,3-diamino-4-etilbenceno,
- 15.          el 1,3-diamino-4-metoxibenceno,  
            el 1,3-diamino-4-etoxibenceno,  
            el 1,4-diamino-2-metilbenceno,  
            el 1,4-diamino-2-metoxibenceno,  
            el 1,4-diamino-2-etoxibenceno,
- 20.          el 1,4-diamino-2-clorobenceno,  
            el 1,4-diamino-2,5-dimetilbenceno,  
            el 1,4-diamino-2,5-dietilbenceno,  
            el 1,4-diamino-2-metil-5-metoxibenceno,  
            el 1,4-diamino-2,5-dimetoxibenceno,
- 25.          el 1,4-diamino-2,5-dietoxibenceno,  
            la 2,6-diamino-naftalina,  
            el 1,3-diamino-2,4,6-trimetilbenceno,  
            el 1,4-diamino-2,3,5,6-tetrametilbenceno,

- el 1,3-diamino-4-nitrobenzeno,  
el 4,4'-diaminoestilbeno,  
el 4,4'-diaminodifenilmetano,  
el 4,4'-diaminodifenilo (bencidina),  
5. la 3,3'-dimetilbencidina,  
la 3,3'-dimetoxibencidina,  
la 3,3'-diclorobencidina,  
la 3,3'-dicarboxibencidina,  
la 3,3'-dicarboximetoxi-bencidina,  
10. la 2,2'-dimetilbencidina,  
el 4,2'-diaminodifenilo (difenilina),  
el ácido 2,6-diaminonaftalin-4,8-disulfónico,  
el ácido 1,4-diaminobencen-2-sulfónico,  
el ácido 1,4-diaminobencen-2,5-disulfónico,  
15. el ácido 1,4-diaminobencen-2,6-disulfónico,  
el ácido 1,3-diaminobencen-4-sulfónico,  
el ácido 1,3-diaminobencen-4,6-disulfónico,  
el 1-amino-3-acetilaminobenceno (saponificado ul-  
teriormente),  
20. el 1-amino-3-acetilamino-6-metilbenceno (saponificado  
ulteriormente),  
el 1-amino-3-acetilamino-6-metoxibenceno (saponificado  
ulteriormente),  
el ácido 1,4-diamino-2-clorobencen-5-sulfónico,  
25. el ácido 1,4-diamino-2-metilbencen-5-sulfónico,  
el ácido 3-(3' o 4'-aminobenzoilamino)-1-aminobencen-  
-6-sulfónico,  
el ácido 1-(4'-aminobenzoilamino)-4-aminobencen-2,5-  
-disulfónico,

- el ácido 1,4-diaminobencen-2-carboxílico,  
el ácido 1,3-diaminobencen-4-carboxílico,  
el 1,4-diamino-2-metilbenceno,  
el óxido de 4,4'-diaminodifenilo,
5. el ácido 4,4'-diaminodifenilureido-2,2'-disulfónico,  
el ácido 4,4'-diaminofeniloxietan-2,2'-disulfónico,  
el ácido 4,4'-diaminoestilben-2,2'-disulfónico,  
el ácido 4,4'-diaminodifeniletan-2,2'-disulfónico y  
la piperacina,
10. Como ejemplos de ftalocianinas de la fórmula  
(2) cabe citar:
- el ácido 3-(3'-amino-4'-sulfofenil)-sulfamoil-cupro-  
ftalocianin-trisulfónico,  
el ácido di-4-(3'-amino-4'-sulfofenil)-sulfamoil-cu-  
proftalocianin-disulfónico,
15. el ácido 3-(3'- o 4'-aminofenil)-sulfamoil-cuprofta-  
locianin-sulfonamido-disulfónico,  
el ácido 3-(3'-amino-4'-sulfofenil)-sulfamoil-cupro-  
ftalocianin-sulfonamido-disulfónico,
20. el ácido 3-(3'-amino-4'-sulfofenil)-sulfamoil-niquelo-  
ftalocianin-sulfonamido-disulfónico,  
el ácido 3-(3'-amino-4'-sulfofenil)-sulfamoil-cupro-  
ftalocianin-di-( $\beta$ -hidroxietilaminosulfonil)-sul-  
fónico,
25. el ácido 3-(4'-aminofenil)-sulfamoil-cuproftalocianin-  
-metilaminosulfonil-disulfónico,  
el ácido 3-(3'-aminofenil)-sulfamoil-cuproftalocia-  
nin- $\beta$ -sulfatoetilaminosulfonil-disulfónico,

- el ácido 3-(3'-aminofenil)-sulfamoil-niqueloftalocianin-morfolilsulfonil-disulfónico,
- el ácido 3-(3'-amino-4'-sulfofenil)-sulfamoil-cuproftalocianin-fenilaminosulfonil-disulfónico,
5. el ácido 3-(4'-amino-3'-sulfofenil)-sulfamoil-cuproftalocianin-sulfonamido-disulfónico,
- el ácido di-3-(4'-amino-3'-sulfofenil)-sulfamoil-cuproftalocianin-sulfonamido-sulfónico,
- el ácido 3,4',4'',4'''-(3'-amino-4'-sulfofenil)-sulfamoil-cuproftalocianin-sulfonamido-disulfónico,
10. el ácido 3,4',4'',4'''-(4'-amino-3'-sulfofenil)-sulfamoil-cuproftalocianin-di-( $\beta$ -hidroxietilaminosulfonil)-sulfónico,
- el ácido 3-(3'-aminofenil)-sulfamoil-niqueloftalocianin-sulfonamido-disulfónico,
15. el ácido 4-(3'-amino-4'-sulfofenil)-sulfamoil-cuproftalocianin-sulfonamido-disulfónico,
- el ácido 3-( $\beta$ -aminoetil)-sulfamoil-cuproftalocianin-trisulfónico,
20. el ácido 3-{ $\beta$ ( $\beta$ -hidroxietilamino)etil}-sulfamoil-cuproftalocianin-trisulfónico,
- el ácido di-3-{ $\beta$ ( $\beta$ -hidroxietilamino)etil}-sulfamoil-cuproftalocianin-disulfónico,
- el ácido 3-(3'-aminofenil)-sulfamoil-cuproftalocianin-trisulfónico y
25. el ácido 3-(4'-aminofenil)-sulfamoil-cuproftalocianin- $\beta$ -hidroxietilaminosulfonil-disulfónico.

Como otras materias de partida que pueden usarse para la síntesis de los colorantes reactivos de la fórmula (1) merecen mención:

Halogen-s-triacinas de la fórmula (3)

5. la 2,4,6-tricloro-s-triacina (cloruro de triclanógeno),  
la 2,4,6-trifluoro-s-triacina (fluoruro de triclanógeno),  
la 2,4,6-tribromo-s-triacina (bromuro de triclanógeno),
10. la 2,4-dicloro-6-metil-s-triacina,  
la 2,4-dicloro-6-etil-s-triacina,  
la 2,4-dicloro-6-fenil-s-triacina,  
la 2,4-dibromo-6-fenil-s-triacina y
15. las 2,4-dicloro(bromo o fluoro)-6-amino(alcoxi, ariloxi, alquiltio o ariltio)-s-triacinas (véase más adelante en la exposición de los agentes de acilación de la fórmula (5)).

Fenilendiaminas de la fórmula (4)

20. el ácido 1,4-diaminobencen-2,5-disulfónico,  
el ácido 1,4-diaminobencen-2,6-disulfónico,  
el ácido 1,3-diaminobencen-4,6-disulfónico,  
el ácido 3,6-diaminoftálico,  
el ácido 2,5-diaminotereftálico y
25. el ácido 4,6-diaminoftálico.

El radical reactivo Z constituye en particular un radical alcanólico o alquilsulfonílico de peso molecular bajo, substituído por un átomo desdoblable

**POOR  
QUALITY**

- o un grupo desdoblable, un radical alquenoílico o alquensulfonílico de peso molecular bajo, eventualmente substituído por un átomo desdoblable o un grupo desdoblable, un radical carbo- o hetero-cíclico que
5. contiene 4, 5 ó 6 anillos, substituído por un átomo desdoblable o un grupo desdoblable y ligado por medio de un grupo carbonílico o sulfonílico, o un radical triacínico o pirimidínico, substituído por un átomo desdoblable o un grupo desdoblable y ligado directamente por medio de un átomo de carbono, o bien contiene un radical de tal índole.
- 10.

De preferencia el radical reactivo es un radical halogentriacínico o halogenpirimidínico ligado por medio de un grupo amínico.

15. El radical reactivo se introduce en el colorante por condensación de un agente de acilación de la fórmula (5) en que Z' es halógeno, pero también puede hallarse representado al grupo de anhídrido, con un grupo amínico de la fenilendiamina de la fórmula (4).
- 20.

- En calidad de agentes de acilación que además del puesto acilante contienen un radical reactivo entran en cuenta especialmente los haluros o anhídridos de ácidos orgánicos que contienen átomos, o grupos de átomos, fáciles de cambiar.
- 25.

- cloruro de cloro- o bromo-acetilo,  
cloruro de  $\beta$ -cloro o  $\beta$ -bromo-propionilo,  
cloruro de  $\alpha,\beta$ -dicloro- o  $\alpha,\beta$ -dibromo-propionilo,  
anhídrido cloromaleico,
5. sulfato de carbilo,  
cloruro de acrílo,  
cloruro de  $\beta$ -cloro- o  $\beta$ -bromo-acrílo,  
cloruro de  $\alpha$ -cloro- o  $\alpha$ -bromo-acrílo,  
cloruro de  $\alpha,\beta$ -dicloro- o  $\alpha,\beta$ -dibromo-acrílo,
10. cloruro de tricloroacrílo,  
cloruro de clorocrotonilo,  
cloruro de ácido propiódico,  
cloruro de ácido 3,5-dinitro-4-clorobencen-sulfónico  
o -carboxílico,
15. cloruro de ácido 3-nitro-4-clorobencen-sulfónico o  
-carboxílico,  
cloruro de ácido 2,2,3,3-tetrafluorociclobutan-1-  
-carboxílico,  
cloruro de ácido 2,2,3,3-tetrafluorociclobutil-a-
20. crílico,  
cloruro de ácido  $\beta$ -cloroetilsulfonil-endometilen-  
-ciclohexancarboxílico,  
cloruro de ácido acrílsulfonil-endometilen-ciclo-  
hexancarboxílico,
25. cloruros de ácido 2-clorobenzoxazolcarboxílico,  
cloruro de ácido 4,5-dicloro-1-fenilpiridazon-car-  
boxílico o -sulfónico,  
cloruro de ácido 4,5-dicloropiridazolpropiónico,

- cloruro de ácido 1,4-dicloro-ftalacín-carboxílico  
o -sulfónico,  
cloruro de ácido 2,3-dicloro-quinoxalín-carboxílico  
o -sulfónico,
5. cloruro de ácido 2,4-dicloro-quinazolín-carboxílico  
o -sulfónico,  
2-metansulfonil-4-cloro-6-metilpirimidina,  
2,4-bis-metansulfonil-6-metilpirimidina,  
2,4,6-tri- o 2,4,5,6-tetra-cloropirimidina,
10. 2,4,6-tri- o 2,4,5,6-tetra-bromopirimidina,  
2-metansulfonil-4,5-dicloro-6-metilpirimidina,  
ácido 2,4-dicloropirimidin-5-sulfónico,  
5-nitro- o 5-ciano-2,4,6-tricloropirimidina,  
cloruro de ácido 2,6-bis-metansulfonilpiridín-4-car-
15. boxílico,  
2,4-dicloro-5-clorometil-6-metil-pirimidina,  
2,4-dibromo-5-bromometil-6-metil-pirimidina,  
2,4-dicloro-5-clorometilpirimidina,  
2,4-dibromo-5-bromometilpirimidina,
20. 2,5,6-tricloro-4-metilpirimidina,  
2,6-dicloro-4-triclorometilpirimidina,  
2,4-bis-metilsulfonil-5-cloro-6-metilpirimidina,  
2,4,6-trimetilsulfonil-1,3,5-triacina,  
2,4-dicloropirimidina,
25. 3,6-dicloropiridacina,  
cloruro de ácido 3,6-dicloropiridacín-5-carboxílico,  
2,6-dicloro- o 2,6-dibromo-4-carboetoxipirimidina,  
2,4,5-tricloropirimidina,

- cloruro de ácido 2,4-dicloropirimidin-6-carboxílico,  
cloruro de ácido 2,4-dicloropirimidin-5-carboxílico,  
amidas de ácido 2,6-dicloro- o 2,6-dibromopirimidin-  
-4- o -5-carboxílico o -sulfónico,
5. cloruro de ácido 2,6-dicloro- o 2,6-dibromopirimi-  
din-4- o -5-sulfónico,  
2,4,5,6-tetracloropiridacina,  
5-bromo-2,4,6-tricloropirimidina,  
5-acetil-2,4,6-tricloropirimidina,
10. 5-nitro-6-metil-2,4-dicloropirimidina,  
cloruro de ácido 2-clorobenzotiazol-6-carboxílico,  
cloruro de ácido 2-clorobenzotiazol-6-sulfónico,  
5-nitro-6-metil-2,4-dicloropirimidina,  
2,4,6-tricloro-5-bromopirimidina,
15. 2,4,5,6-tetrafluoropirimidina,  
4,6-difluoro-5-cloropirimidina,  
2,4,6-trifluoro-5-cloropirimidina,  
2,4,5-trifluoropirimidina,  
2,4,6-tricloro- (-tribromo- o -trifluoro)-s-tria-  
cina,
20. así como las  
4,6-dicloro- (-dibromo- o -difluoro)-s-triacinas  
que están substituidas en posición 2 por un radical  
arílico o alquílico (por ejemplo, por un radical  
fenílico, metílico o etílico) o por el radical de
25. un compuesto alifático o aromático, mercáptico,  
ligado por medio del átomo de azufre, o hidroxílico,  
ligado por medio del átomo de oxígeno, o en particular

**POOR  
QUALITY**

por un grupo  $-NH_2$  o por el radical de un compuesto de amino alifático, heterocíclico o aromático ligado por medio del átomo de nitrógeno.

- Las 4,6-dihalogen-s-triacinas sustituidas
5. en posición 2 se obtienen por ejemplo mediante reacción de trihalogen-s-triacinas con los compuestos de amino, hidroxilo o mercapto que se han mencionado. El sustituyente en posición 2 de una 4,6-dihalogen-s-triacina puede ser, por ejemplo, el radical de uno de los compuestos que se citan a continuación.
- 10.

Aminas, alcoholes, arilhidróxidos, alquiltioles y ariltioles

- amoníaco,
- metilamina,
15. dimetilamina,
- etilamina,
- dietilamina,
- propilamina,
- isopropilamina,
20. butilamina,
- dibutilamina,
- isobutilamina,
- butilamina secundaria,
- butilamina terciaria,
25. hexilamina,
- metoxietilamina,
- etoxietilamina,

- metoxipropilamina,  
cloroetilamina,  
hidroxietilamina,  
dihidroxietilamina,  
5. hidroxipropilamina,  
ácido aminoetansulfónico,  
β-sulfatoetilamina,  
bencilamina,  
ciclohexilamina,  
10. anilina,  
o-, m- y p-toluidina,  
2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- y 3,5-dimetilanilina,  
o-, m- y p-cloroanilina,  
N-metilanilina,  
15. N-etilanilina,  
3- o 4-acetilaminoanilina,  
o-, m- y p-nitroanilina,  
o-, m- y p-aminofenol,  
2-metil-4-nitroanilina,  
20. 2-metil-5-nitroanilina,  
2,5-dimetoxianilina,  
3-metil-4-nitro-anilina,  
2-nitro-4-metil-anilina,  
3-nitro-4-metil-anilina,  
25. o-, m- y p-fenilendiamina,  
3-amino-4-metil-anilina,  
4-amino-3-metil-anilina,  
2-amino-4-metil-anilina,  
o-, m- y p-anisidina,

- o-, m- y p-fenetidina,  
naftilamina-(1),  
naftilamina-(2),  
1,4-diaminonaftalina,  
5. 1,5-diaminonaftalina,  
2-amino-1-hidroxi-naftalina,  
1-amino-4-hidroxi-naftalina,  
1-amino-8-hidroxi-naftalina,  
1-amino-2-hidroxi-naftalina,  
10. 1-amino-7-hidroxi-naftalina,  
ácido ortanílico,  
ácido metanílico,  
ácido sulfanílico,  
ácido anilín-2,4-disulfónico,  
15. ácido anilín-2,5-disulfónico,  
ácido antranílico,  
ácido m- y p-aminobenzoico,  
ácido 2-aminotoluen-4-sulfónico,  
ácido 2-aminotoluen-5-sulfónico,  
20. ácido p-aminosalicílico,  
ácido 1-amino-4-carboxi-bencen-3-sulfónico,  
ácido 1-amino-2-carboxi-bencen-5-sulfónico,  
ácido 1-amino-5-carboxi-bencen-2-sulfónico,  
ácido 1-naftilamino-2-, -3-, -4-, -5-, -6-, -7- y  
25. -8-sulfónico,  
ácido 2-naftilamino-1-, -3-, -4-, -5-, -6-, -7- y  
-8-sulfónico,  
ácido 1-naftilamino-2,4-, -2,5-, -2,7-, -2,8-, -3,5-,  
-3,6-, -3,7-, -3,8-, -4,6-, -4,7-, -4,8- y -5,8-di-  
sulfónico,

- ácido 2-naftilamino-1,5-, -1,6-, -1,7-, -3,6-, -3,7-,  
-4,7-, -4,8-, -5,7- y -6,8-disulfónico,  
ácido 1-naftilamino-2,4,6-, -2,4,7-, -2,5,7-, -3,5,7-,  
-3,6,8- y -4,6,8-trisulfónico,
5. ácido 2-naftilamino-1,3,7-, -1,5,7-, -3,5,7-, -3,6,7-,  
-3,6,8- y -4,6,8-trisulfónico,  
2-, 3- y 4-aminopiridina,  
2-aminobenzotiazol,  
5-, 6- y 8-aminoquinolina,
10. 2-aminopirimidina,  
morfolina,  
piperidina,  
piperacina,  
agua,
15. metanol,  
etanol,  
propanol,  
isopropanol,  
n-butanol,
20. isobutanol,  
butanol secundario,  
butanol terciario,  
hexanol,  
ciclohexanol,
25.  $\beta$ -metoxietanol,  
 $\beta$ -etoxi-etanol,  
 $\gamma$ -metoxi-propanol,  
 $\gamma$ -etoxi-propanol,

- $\beta$ -etoxi- $\beta$ -etoxi-etanol,  
ácido glicólico,  
fenol,  
o-, m- y p-clorofenol,  
5. o-, m- y p-nitrofenol,  
ácido o-, m- y p-hidroxibenzoico,  
ácido o-, m- y p-fenolsulfónico,  
ácido fenol-2,4-disulfónico,  
 $\alpha$ -nafteno,  
10.  $\beta$ -nafteno,  
ácido 1-hidroxinaftalin-8-sulfónico,  
ácido 2-hidroxinaftalin-1-sulfónico,  
ácido 1-hidroxinaftalin-5-sulfónico,  
ácido 1-hidroxinaftalin-4-sulfónico,  
15. ácido 1-hidroxinaftalin-6- o -7-sulfónico,  
ácido 2-hidroxinaftalin-6-, -7- o -8-sulfónico,  
ácido 2-hidroxinaftalin-4-sulfónico,  
ácido 2-hidroxinaftalin-4,8- o -6,8-disulfónico,  
ácido 1-hidroxinaftalin-4,8-disulfónico,  
20. ácido 2-hidroxinaftalin-3,6-disulfónico,  
metantiol,  
etantiol,  
propantiol,  
isopropantiol,  
25. n-butantiol,  
ácido tioglicólico,  
tiourea,  
tiofenol,  
 $\alpha$ -tionafteno y  
 $\beta$ -tionafteno.

Entran además en consideración compuestos con carácter de colorantes, por ejemplo ácido 4-nitro-4'-aminoestilben-disulfónico, ácido 2-nitro-4'-aminodifenilamino-4,3'-estilben-disulfónico y ácido 2-nitro-4'-aminodifenilamino-4,3'-disulfónico, y en particular colorantes aminoazoicos o bien aminoantraquinonas o ftalocianinas que contengan aún por lo menos un grupo amínico reactivo.

La introducción del substituyente que se halla en posición 2 del radical triacínico puede efectuarse también posteriormente. Así pues es posible, por ejemplo, condensar posteriormente con un radical de dihalogen-s-triacina ya ligado al colorante reactivo de fórmula (1) uno de los compuestos de amino, hidroxilo o mercapto citados antes. Esta posibilidad debe tenerse también en cuenta en el procedimiento que se ha descrito antes para la síntesis de los colorantes reactivos de la fórmula (1).

Las acilaciones con los agentes de acilación fibrorreactivos se realizan convenientemente con empleo de agentes aceptores de ácido, como el carbonato sódico o el hidróxido sódico, y en condiciones tales que queden todavía en el producto acabado átomos de halógeno cambiables, enlaces insaturados o similares en el radical reactivo; es decir, por ejemplo, en disolventes orgánicos o a temperaturas relativamente bajas en medio acuoso.

Lo que se ha relatado antes de la posibilidad de cambiar por un grupo de amino, alcóxilo, arilóxilo,

alquiltio o ariltio un átomo de halógeno en el radical s-triacínico por reacción con un compuesto de amino, hidroxilo o mercapto vale también, en ocasiones, para otros radicales reactivos.

5. Si un radical reactivo contiene todavía varios substituyentes fácilmente desdoblables, por ejemplo átomos de halógeno, se le puede condensar con compuestos que contengan un átomo de hidrógeno reactivo ligado por medio de un heteroátomo y que sea capaz de reaccionar con un substituyente desdoblable del radical reactivo con formación de un grupo ligado por medio del heteroátomo. Así, un átomo de cloro en el radical tri-cloropirimidínico puede ser cambiado, mediante reacción con amoniaco, con una amina, con un alcohol, con un fenol o con un mercaptano, por uno de los radicales correspondientes.

10. En lugar de cambiar posteriormente en un radical dihalogentriacínico un átomo de halógeno por un grupo de amino, de alcoxilo, de ariloxilo, de alquiltio o de ariltio, se puede también emplear como agente de acilación fibrorreactivo una dihalogentriacina que ya contenga, ligado al anillo triacínico, un grupo de amino, alcoxilo, ariloxilo, alquiltio o ariltio.

15. Las condensaciones de las halogen-s-triacinas de la fórmula (3) y los agentes de acilación de la fórmula (5) con las ftalocianinas de la fórmula (2) y las fenilendiaminas de la fórmula (4), más eventualmente



- Los colorantes reactivos de la fórmula (1) pueden ser aislados y convertidos en preparados tintóreos secos utilizables. El aislamiento se efectúa de preferencia a las temperaturas más bajas que es posible, por salificación y filtración. Los colorantes filtrados pueden secarse, eventualmente después de añadirles agentes de encabezamiento y/o reguladores del pH, por ejemplo después de añadirles una mezcla en partes iguales de fosfato disódico y fosfato monosódico; de preferencia el secamiento se realiza a temperaturas no demasiado altas y con presión reducida. En ciertos casos, mediante secamiento por pulverización es posible producir directamente, o sea sin aislamiento intermedio de los colorantes, los preparados secos conformes al invento.
- 5.
- 10.
- 15.

- Los colorantes reactivos de la fórmula (1) se distinguen por gran reactividad, alto grado de fijación, buen poder de estructuración y buena lixiviación de las porciones no fijadas. Las teñiduras y los estampados obtenibles con los colorantes reactivos de la fórmula (1) son de colorido intenso y tienen buena resistencia a la luz, así como buenas propiedades de resistencia a la humedad, por ejemplo buena resistencia al lavado.
- 20.

- Se prestan para la tinción y la estampación de los más diversos materiales, como seda, cuero, lana, fibras de superpoliamida, superpoliuretanos, etc., pero en particular de materiales celulósicos de estructura
- 25.

fibrosa, como lino, celulosa natural, celulosa regenerada y, sobre todo, algodón. Son aptos tanto para el método de extracción como para la tinción por el método del fular, según el cual se impregna el género con soluciones acuosas, y eventualmente también salinas, del colorante o los colorantes y se fijan éstos después de un tratamiento con álcali, o bien en presencia de álcali, eventualmente con intervención de calor.

5. Son aptos también para la estampación, especialmente sobre algodón, pero también para estampar fibras nitrogenadas, por ejemplo lana, seda o tejidos mixtos que contengan lana.

10. Para mejorar la propiedades de resistencia a la humedad se recomienda someter las teñiduras 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 favorezca la difusión de las porciones no fijadas.

15. En los ejemplos que siguen la síntesis de los productos intermedios no se describe en todos los casos, pero se deduce sin más de lo que se ha expuesto anteriormente.

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

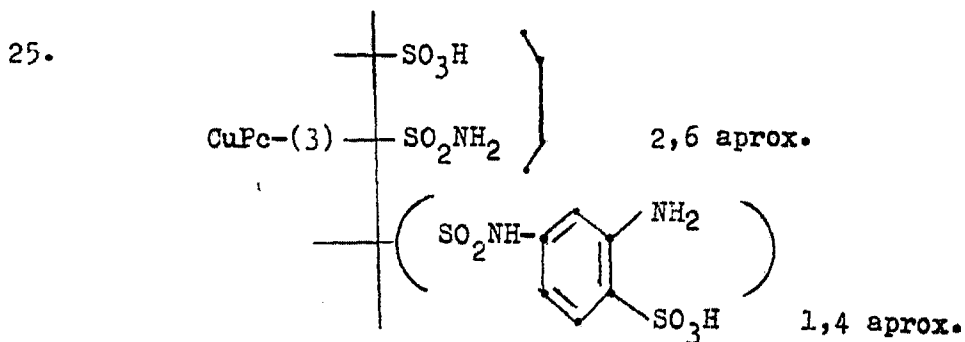
25.

Ejemplo 1

Se disuelven neutramente en 100 partes de agua 10 partes de ácido 1,4-fenilendiamino-2,5-disulfónico. Mientras se refrigera con hielo, se dejan afluir luego 7,63 partes de 2-isopropoxi-4,6-dicloro-s-triacina. El cloruro de hidrógeno que se va desprendiendo se neutraliza con lejía de sosa cáustica, al principio a temperatura de 0 a 5°, más tarde a 20°. Después de unas 4 horas de reacción no se advierte ya ninguna alteración del nivel de pH y queda formada una solución prácticamente límpida.

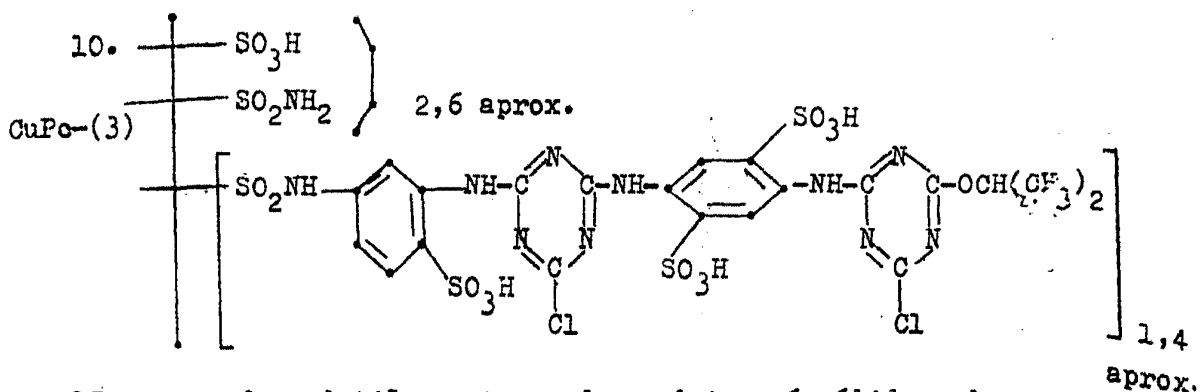
Se deja afluir esta solución a una suspensión, finamente dividida, de 7 partes de cloruro de tricloroóxígeno en 55 partes de agua de hielo. Otra vez se neutraliza constantemente con lejía de sosa cáustica el cloruro de hidrógeno que se va desprendiendo, mientras se aumenta gradualmente la temperatura hasta unos 20°. Al cabo de unas 3 horas no se produce ya otra vez ninguna absorción de lejía y la suspensión resultante se disuelve por completo al ser diluída con agua.

Se deja afluir ahora a esta suspensión una solución neutra de 34,3 partes del compuesto de la fórmula



- en unas 200 partes de agua. A temperatura de 35 a 40°, se neutraliza continuamente con lejía de sosa cáustica el cloruro de hidrógeno en desprendimiento; al cabo de unas 24 horas cesa la absorción de lejía y después de clarificar por filtración la solución se precipita con sal común el colorante originado y se le aísla por filtración.

Se obtienen 48,7 partes de un producto de la fórmula



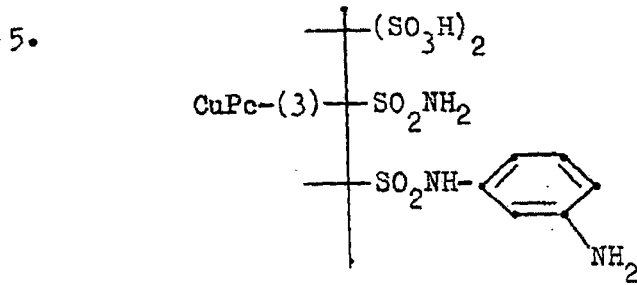
15. el cual tiñe en tonos de azul turquí sólidos, de gran resistencia a la luz y excelentes propiedades de resistencia a la humedad, substratos a base de celulosa en presencia de álcalis. Las teñiduras presentan una proporción asombrosamente pequeña de colorante no fijado y la lixiviación de esta porción de colorante no fijado es asombrosamente buena.

20. El producto ftalocianínico intermediario que se ha indicado se produce de la manera ordinaria por condensación de 3,3',3'',3'''-tetrasulfocloruro de cuproftalocianina con ácido 1,3-fenilendiamino-4-sulfónico en presencia de amoníaco.

**POOR  
QUALITY**

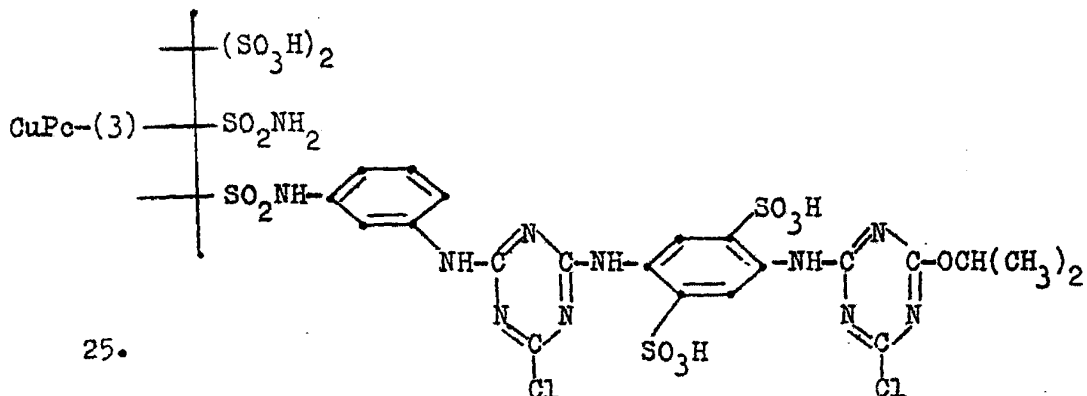
Ejemplo 2

Se disuelve neutramente en 1000 cc de agua 0,1 mol del compuesto (que contiene 0,1 mol de grupos amínicos acilables) de la fórmula



10. y se junta la solución con 0,11 moles de una solución acuosa del producto intermediario reactivo que se ha descrito en el Ejemplo 1. Con buena agitación, se aumenta la temperatura en el curso de una hora hasta 45° y luego se la mantiene a este nivel durante unas
15. 12 horas. Por instilación de lejía diluida de sosa cáustica se mantiene la mezcla reaccional constantemente a pH de 6,5 a 7,5.

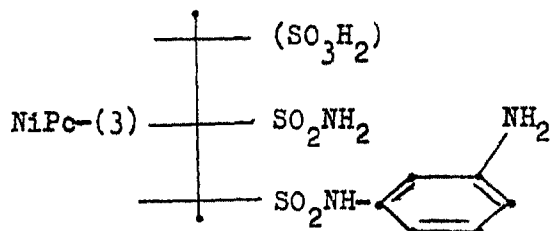
Luego se precipita con sal común el colorante de la fórmula



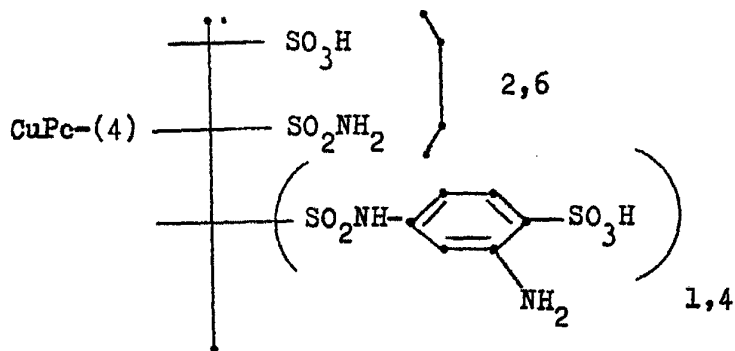
El colorante así obtenido tiene las mismas buenas propiedades tintóreas que el del Ejemplo 1 y resulta muy apropiado para el método de extracción.

Si en lugar del producto ftalocianínico intermedio indicado en este Ejemplo 2 se emplean los que se exponen a continuación y se procede igual en lo demás, se obtienen colorantes con propiedades igualmente buenas:

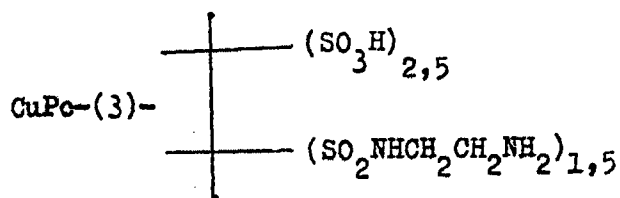
10.



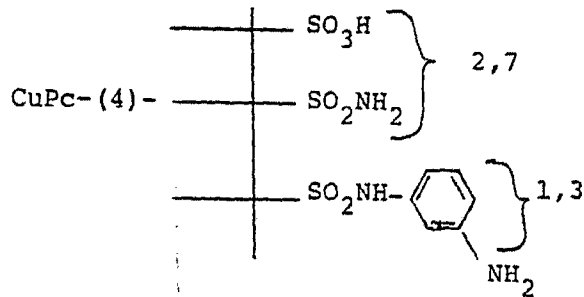
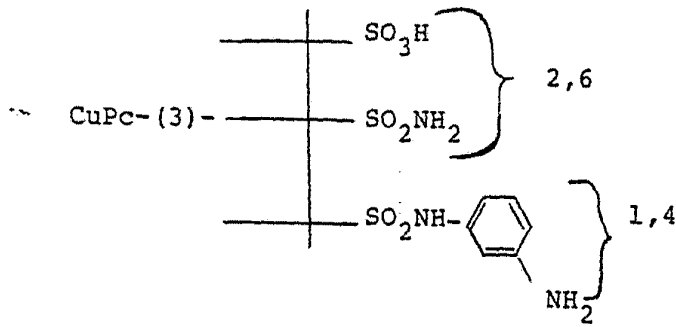
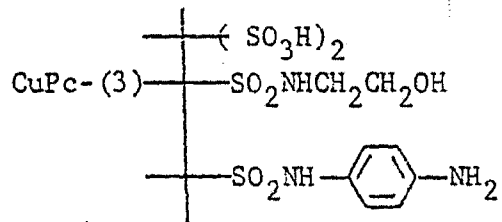
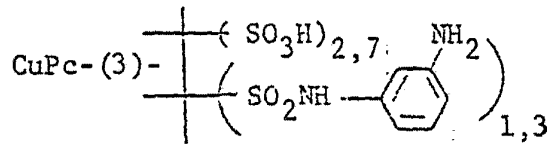
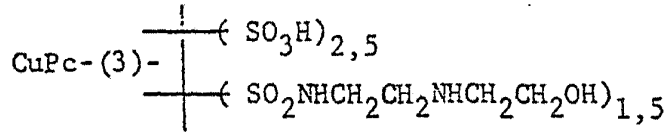
15.

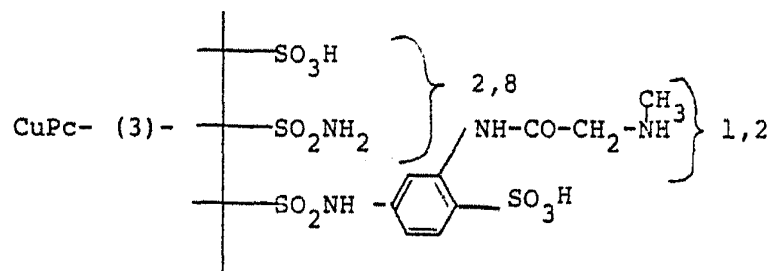
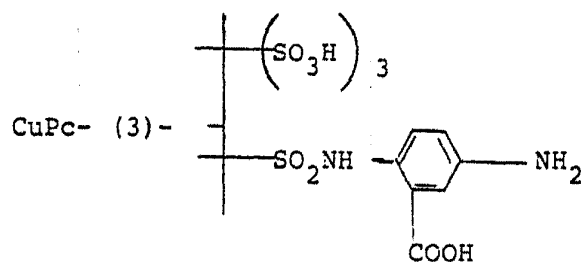
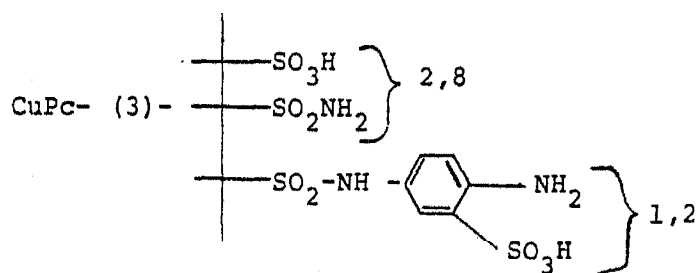
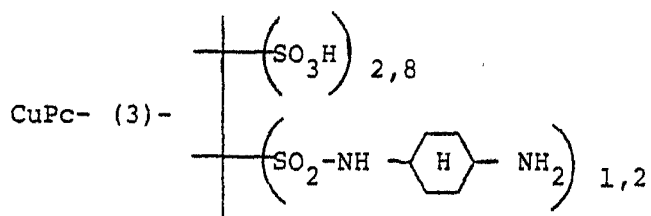
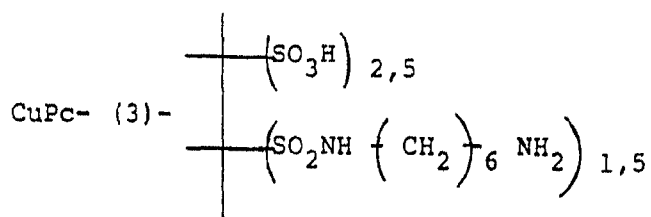


20.



25.





Si en la síntesis del producto intermedio reactivo que se ha descrito en el Ejemplo 1 se usan, en lugar de 2-isopropoxi-4,6-dicloro-s-triacina, los agentes de acilación reactivos reseñados a continuación y se procede en lo demás igual que se ha expuesto en el Ejemplo 2, se obtienen colorantes con propiedades igualmente buenas:

5. 2-metoxi-4,6-dicloro-s-triacina,  
2-propoxi-4,6-dicloro-s-triacina,
10. 2- $\beta$ -etoxietoxi-4,6-dicloro-s-triacina,  
2-amino-4,6-dicloro-s-triacina,  
2-aminofenil-(ácido 6'-sulfónico)-4,6-dicloro-s-triacina,  
2-amino-4,6-difluoro-s-triacina,
15. 2-aminofenil-(ácido 6'-sulfónico)-4,6-difluoro-s-triacina,  
2,4-dicloro-6-metil-s-triacina,  
2,4-dicloro-6-fenil-s-triacina,  
cloruro de  $\beta$ -bromopropionilo,
20. cloruro de  $\alpha,\beta$ -dibromopropionilo,  
cloruro de ácido 2,2,3,3-tetrafluorociclobutan-1-carboxílico,  
cloruro de ácido 2,3-dicloroquinoxalincarboxílico  
y
25. 2,4-difluoro-6-(4'- $\beta$ -sulfatoetilsulfonilfenilamino)-s-triacina.

### Ejemplo 3

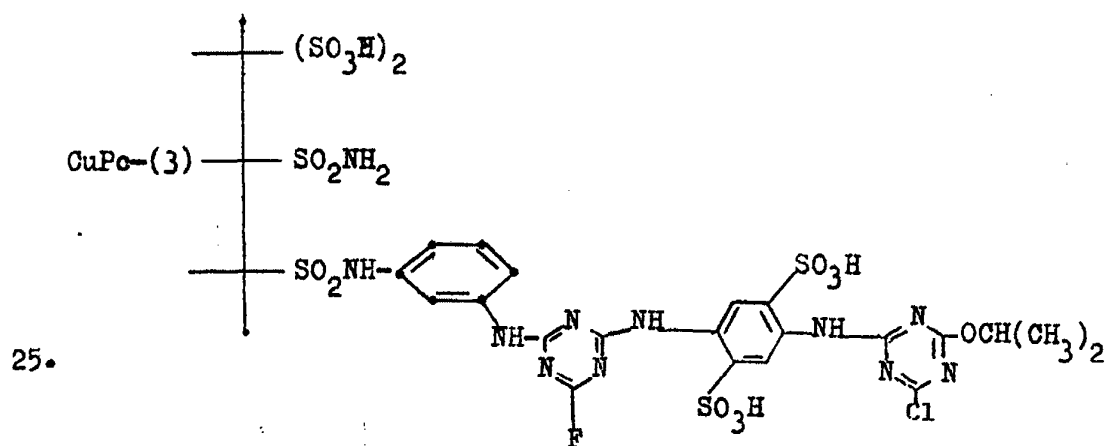
Se disuelve neutramente en 2000 cc de agua 0,1 mol de ácido 1,4-fenilendiamino-2,5-disulfónico y

5. luego se deja afluir a la solución, mientras se refrigera con hielo, 0,1 mol de 2-isopropil-4,6-dicloro-s-triacina. El cloruro de hidrógeno que se va desprendiendo se neutraliza con lejía de sosa cáustica, al principio a temperatura de 0° a 5° y más tarde a 20°. Al cabo de unas 4 horas de reacción no se observa ya ninguna alteración del pH.

10. Se vuelve a enfriar hasta 0° la solución originada y, con agitación intensa, se instila 0,1 mol de fluoruro de triclorógeno al mismo tiempo que, por adición de lejía diluída de sosa cáustica, se mantiene el pH de 5 a 6. Al cabo de una hora se añaden 0,09 moles del compuesto de cuproftalocianina del Ejemplo 2, disueltos neutramente en 900 cc de agua.

15. Por instilación de lejía diluída de sosa cáustica se mantiene el pH de la mezcla reaccional entre 6 y 7 y se eleva la temperatura, que al principio era de 0°, a 20° - 25° en el curso de 2 horas. Cuando el pH ya no varía, se precipita con sal común el colorante de la fórmula

20.



se le separa por filtración y se le seca.

El colorante así obtenido tiene las mismas buenas propiedades que el del Ejemplo 1 y es especialmente apropiado para el método de extracción.

Prescripción tintórea 1

5. Con adición de 5 a 20 partes de urea y 2 partes de sosa calcinada se disuelven a temperatura de 20 a 50°, en 100 partes de agua, 2 partes del colorante obtenido según el Ejemplo 1. Con la solución resultante se impregna un tejido de algodón de modo que se incremente en el 60 a 80 % de su peso y luego se le seca. A continuación se termofija durante 1/2 minuto a 5 minutos a temperatura de 140 a 210°, se enjabona durante un cuarto de hora en una solución hirviente al 0,1 % de un detergente desionizado, se enjuaga y se
10. seca.
- 15.

Prescripción tintórea 2

- Con adición de 2 a 10 partes de sal común o de sal de Glauber calcinada se disuelven, a 75°, 2 partes del colorante obtenido según el Ejemplo 1 en
20. 100 partes de agua. Se introducen en este baño tintóreo 2 a 3 partes de un tejido de algodón y durante 30 a 60 minutos se mantiene constante la temperatura. Se añaden luego 2 partes de sosa calcinada y 0,3 partes de lejía de sosa cáustica (36° Bé) y se mantiene la temperatura
25. a 75-80° por 45 a 60 minutos más. Por último, se enjabona durante 15 minutos en una solución hirviente al 0,1 % de un detergente desionizado, se enjuaga y se seca.

Prescripción tintórea 3

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

A continuación se impregna el tejido con  
una solución caliente a 20°, la cual contiene por litro  
10. 5 gramos de hidróxido sódico y 300 gramos de cloruro  
sódico, se exprime hasta retención del 75 % de incre-  
mento de peso, se vaporiza la teñidura durante 30 se-  
gundos a 100 - 101°, se enjuaga, se enjabona durante  
un cuarto de hora en una solución hirviente de 0,3 %  
15. de un detergente desionizado, se emjuaga y se seca.

Prescripción tintórea 4

Se disuelven en 100 partes de agua 2 partes  
del colorante obtenible según el Ejemplo 1. Se añade la  
solución a 1900 partes de agua fría, se agregan 60 partes  
20. de cloruro sódico y se introducen en este baño tintóreo  
100 partes de un tejido de algodón.

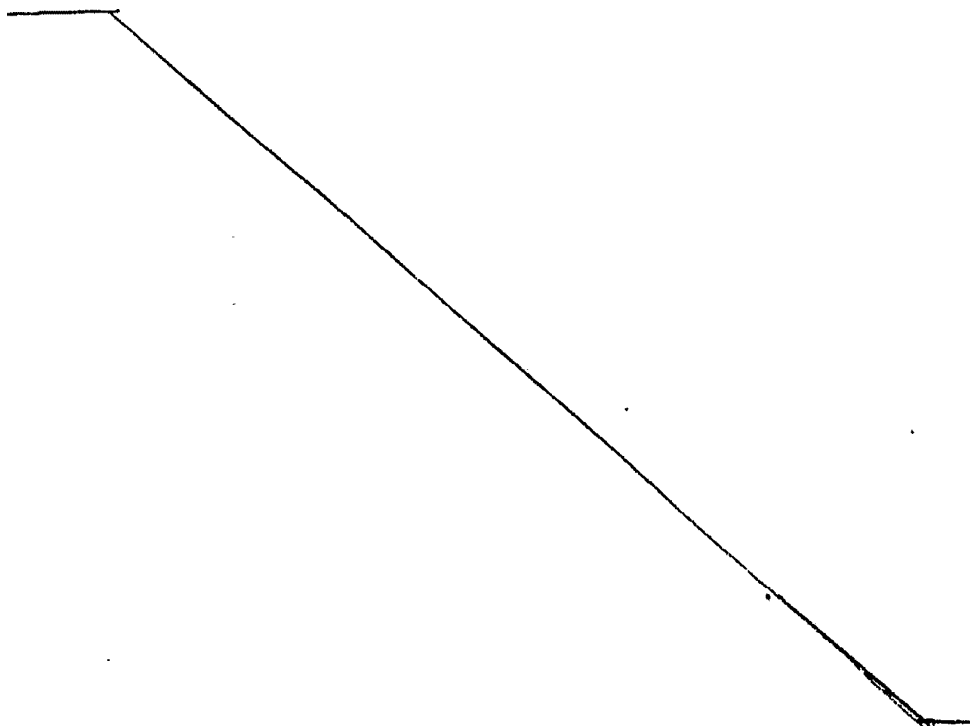
Se aumenta la temperatura hasta 40° y al  
cabo de 30 minutos se añaden 40 partes de sosa calci-  
nada y otra vez 60 partes de cloruro sódico. Se man-  
25. tiene la temperatura a 40° por 30 minutos, se enjuaga  
y se enjabona luego la teñidura durante 15 minutos en  
una solución hirviente al 0,3 % de un detergente desio-  
nizado, se enjuaga y se seca.

Prescripción para estampar

5. Con agitación rápida se esparcen, en un espesamiento generador que contiene 45 partes de espesante de alginato sódico al 5 %, 32 partes de agua, 20 partes de urea, 1 parte de sodio m-nitrobencensulfónico y 2 partes de carbonato sódico, 2 partes del colorante producido según el Ejemplo 1.

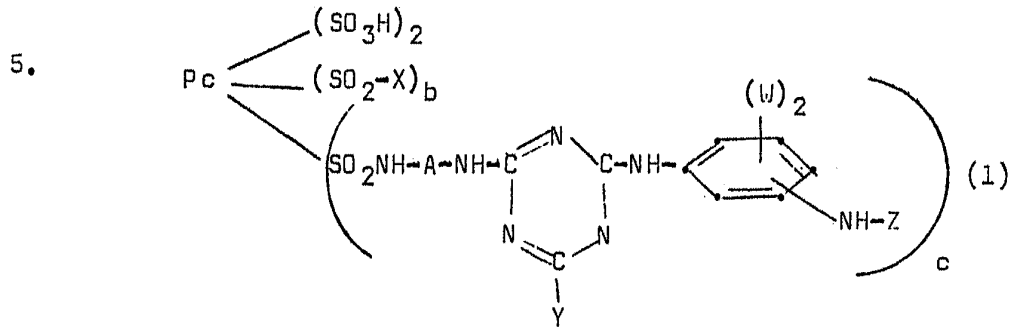
10. Con la pasta de estampar que así se obtiene se estampa un tejido de algodón en una estampadora de rodillos y la tela estampada resultante se vaporiza durante 4 a 8 minutos a 100°, en vapor saturado. Luego se enjuaga a fondo en agua fría y agua caliente el tejido estampado, con lo que las porciones no fijadas químicamente se van con mucha facilidad de la fibra, y a continuación se seca.

15.



REIVINDICACIONES

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



10

en la que

Pc es el radical de una cupro- o niquelo-ftalocianina,

X es un grupo amínico, eventualmente substituido

A es un radical alquilénico o arilénico,

15.

Y es un substituyente desdoblable o no desdoblable,

W es sulfo o carboxilo,

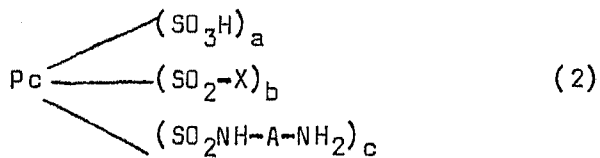
Z es un radical reactivo y

a, b y c son números enteros o fraccionarios, de los que a y c valen cada uno 1,0 a lo menos y b vale entre 0 y 2,0, aunque a + b + c debe ser igual a 4,0,

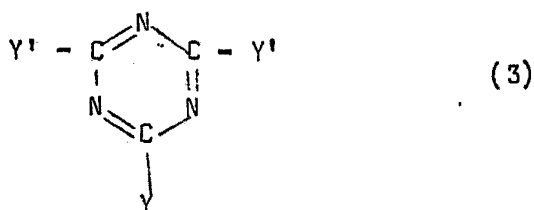
20.

caracterizado por condensarse, en cualquier orden de sucesión, una ftalocianina de la fórmula

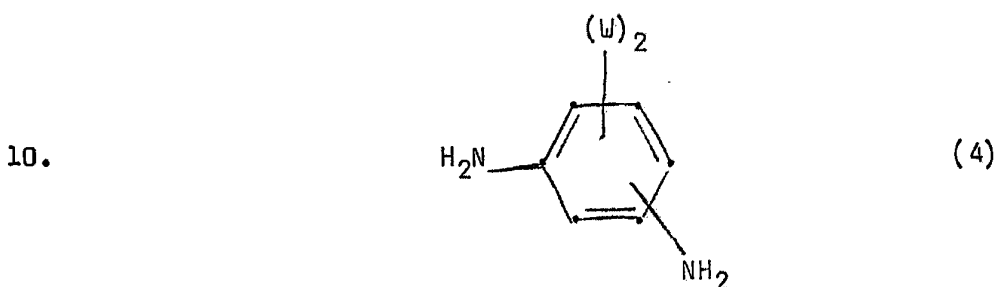
25.



una halogen-s-triacina de la fórmula



5. (donde Y' es halógeno);  
una fenilendiamina de la fórmula



y un agente de acilación de la fórmula



15. (donde Z' es halógeno; en tanto que en las fórmulas (2) a (5) los símbolos Pc, X, A, Y, W, Z, a, b y c tienen el mismo significado que se les ha atribuido en la reivindicación 1).

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en su realización preferente se condensa en cualquier orden de sucesión, una ftalocianina de la fórmula (2) en la que Pc es el radical de una cupro- o níquel- (3)- o -(4)-ftalocianina, X es -NH<sub>2</sub>, alquilamino de C<sub>1-4</sub> o N,N-dialquilamino de C<sub>1-4</sub>, que puede estar substituído por sulfo, por carboxilo, por sulfato, por halógeno, por hidroxilo, por ciano, por fenilo, por alcoxilo de C<sub>1-4</sub> o por alquilamino de C<sub>1-4</sub>, fenilamino, que puede estar substituído por sulfo, por carboxilo, por halógeno, por alquilo de C<sub>1-4</sub> y por alcoxilo de C<sub>1-4</sub>, ciclohexilamino, morfolino, piperidino o piperacino, A es alquileo de C<sub>2-6</sub> o fenileno, que

20.

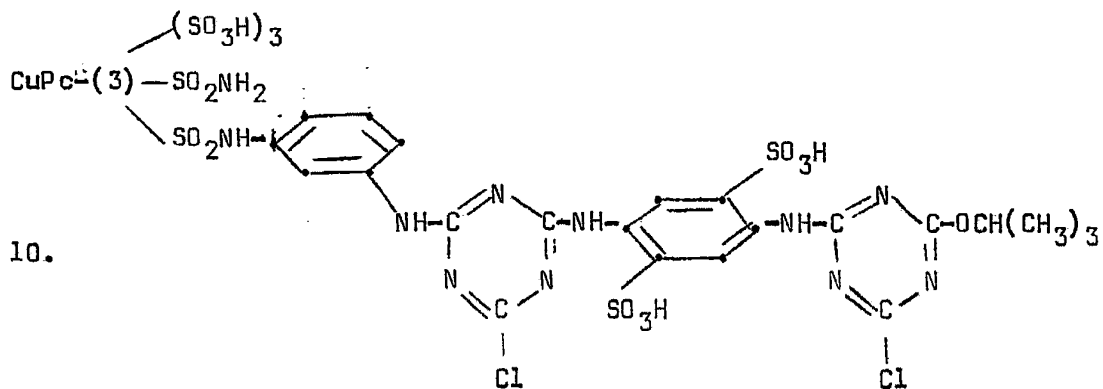
25.

- puede estar substituído por sulfo, por carboxilo, por cloro, por metilo; por metoxilo y por etoxilo, y a, b y c son números enteros o fraccionarios, de los que a y c valen cada uno 1,0 a lo menos y b se halla entre 0 y 2,0, pero a + b + c debe ser igual a 4,0;
5. una halogen-~~s~~-triacina de la fórmula (3) en que Y' e Y son átomos de halógeno iguales y en la que eventualmente, en cualquier fase del proceso, una Y es reemplazada mediante condensación con una amina, un alcohol, arilhidroxilo, alquiltiol o ariltiol por un grupo de amino, de alcoxilo, de ariloxilo, de alquiltio o de ariltio;
10. una fenilendiamina de la fórmula (4) en la que W es sulfo o carboxilo; y un agente de acilación de la fórmula (5) en que Z' es halógeno y Z es un radical de dihalogen-s-triacinilo-(6), en el que eventualmente, en cualquier fase del proceso, se reemplaza un átomo de halógeno, mediante condensación con una amina, un alcohol, arilhidroxilo, alquiltiol o ariltiol, por un grupo de amino, de alcoxilo, de ariloxilo, de alquiltio de ariltio.
- 15.
3. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por seleccionarse para su realización como materias de partida, una ftalocianina de la fórmula (2) en la que Pc es el radical de una cupro- o niquelo-(3) o -(4)-ftalocianina, X es -NH<sub>2</sub>, β-hidroxi-etilamino o β-(β-hidroxi-etilamino)-etilamino, A es etileno, fenileno o sulfofenileno y a, b y c son números enteros o fraccionarios, de los que a y c valen cada uno 1,0 a lo menos y b se halla entre 0 y 2,0, aunque a + b + c debe ser igual a 4,0;
20. una halogen-s-triacina de la fórmula (3) en la que Y' e Y son cloro; una fenilendiamina de la fórmula (4) en la que W es sulfo; y un agente de acilación de la fórmula (5) en que Z' es cloro y Z es un radi-
- 25.

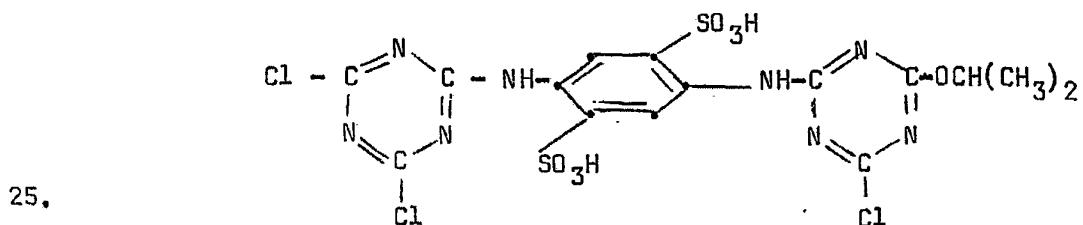
cal de 2-isopropoxi-4-cloro-s-triacinilo-(6).

4. Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque en una forma de realización particular del mismo, cuando un colorante reactivo de la fórmula general

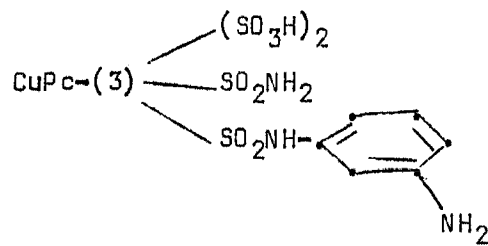
5. (1), adopta la estructura



15. se conduce el proceso condensando cloruro de triclanógeno, en calidad de compuesto de la fórmula (3), con isopropanol, condensando a continuación con ácido 1,4-fenilendiamino-2,5-disulfónico seleccionado como compuesto de fórmula (4), el producto de condensación primario obtenido, volviendo a condensar con cloruro de triclanógeno el producto de condensación secundario originado y condensando el producto intermedio que entonces aparece, de la fórmula



con una ftalocianina de la fórmula



5. seleccionada en calidad de compuesto de la fórmula (2).
5. Procedimiento para la preparación de colorantes reactivos.
- Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 49 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.
- 10.

Madrid, a

**JAIME ISERN CUYAS**

P. a.

~~D. P.~~