



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo
con las datos que figuran en la pre-
senta de solicitud y según el con-
tenido de la memoria adjunta.

19	ES	11	NUMERO	10	AI
		21	479880		
		22	FECHA DE PRESENTACION		
			4 ABR. 1979		

PATENTE DE INVENCION

60 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
17778/78	4 de mayo de 1.978	Inglaterra
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	52 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C09B 62/46/D06P 1/38 4.	
64 TITULO DE LA INVENCION		
Procedimiento para preparar colorantes conteniendo al menos un radical 1,3-dicianobenceno.		
71 SOLICITANTE (S)		
IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Imperial Chemical House, Millbank, Londres SW1P 3JF, Inglaterra.		
72 INVENTOR (ES)		
Brian Anderson.		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO Y POMBO		

Esta invención se relaciona con un procedimiento para preparar nuevos colorantes reactivos, en particular para preparar colorantes que contienen uno o más residuos halo-1,3-cianoben-

5 Ya se conoce la obtención de colorantes que contienen grupos que son reactivos con sustratos que contienen átomos de hidrógeno activos, por ejemplo en forma de grupos hidroxilo, tal como celulosa. Estos llamados colorantes reactivos forman un enlace covalente con el sustrato cuando se aplican
10 bajo condiciones alcalinas. En general, estos colorantes están asociados con una solidez extremadamente buena con respecto al lavado. La temperatura a la cual un colorante reactivo se fija a un sustrato, se controla por la reactividad del grupo reactivo presente. En ciertos casos, la fijación se puede conseguir a bajas temperaturas, por ejemplo desde la temperatura
15 ambiente a 40°C, proporcionando así la ventaja de un procesado simple y barato. Sin embargo, algunos colorantes de fijación a baja temperatura, que contienen cromóforos azo, muestran la desventaja de formar colorante suelto cuando se someten a
20 condiciones ácidas húmedas. Este efecto es conocido como "exudación ácida" y se puede manifestar por sí misma por una pérdida de color y por el manchado de materiales adyacentes.

Se ha descubierto ahora un nuevo grupo halofenilo reactivo que cuando está presente en los colorantes confiere
25 frecuentemente un equilibrio mejorado de propiedades, especialmente una combinación mejorada de características de fijación a baja temperatura y resistencia a la exudación ácida.

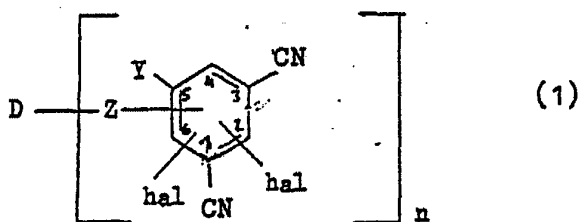
Según esta invención, se proporcionan colorantes que

contienen uno o más radicales 1,3-dicianobenceno enlazados al colorante en la posición 2, 4 ó 6, con sustituyentes halógeno en los dos grupos restantes de estas posiciones, e hidrógeno o un sustituyente atraedor de electrones en la posición 5.

5 Los sustituyentes halógeno pueden ser diferentes, pero normalmente se prefiere que sean iguales. Los halógenos preferidos son cloro y, más especialmente, fluor.

10 Como sustituyentes atraedores de electrones se pueden mencionar los halógenos, especialmente F y Cl, CN, NO₂ y SO₃H.

Una clase preferida de colorantes obtenidos por el procedimiento de la invención, puede representarse por la fórmula:



15 en la que D es un residuo cromofórico, n es un entero positivo, Z es oxígeno, azufre ó ^R, enlazado a la posición 2, 4 ó 6 del núcleo benceno, R es ^Nhidrógeno, alquilo opcionalmente sustituido o arilo opcionalmente sustituido, cada hal representa independientemente un átomo de halógeno que ocupa una de las
20 restantes posiciones 2, 4 y 6 del núcleo benceno e Y es hidrógeno o un sustituyente atraedor de electrones.

Normalmente, es preferible que el colorante con-

tenga suficientes sustituyentes, tal como SO_3H , para proporcionarlo una solubilidad en agua significativa, por ejemplo al menos 5 g. por litro.

5 Una clase particularmente preferida de colorantes de fórmula (I) son aquellos en donde n es 1 ó 2, Z es $\overset{\text{N}}{\text{R}}$ en donde R es alquilo C_{1-4} o alquilo C_{1-4} sustituido por OH , OSO_3H , CN ó SO_3H ; o fenilo especialmente hidrógeno, ambos halos son cloro o especialmente fluor, e Y es un sustituyente atraedor de electrones, especialmente F , Cl ó CN .

10 El símbolo D puede representar un residuo cromofórico de cualquiera de las series de colorantes, por ejemplo de las series azo, antraquinona, ftalocianina, formazano, nitroarilamina, oxazina, azina, trifenilmetano o xanteno. El grupo Z que enlaza el núcleo halo-1,3-cianobenceno a D está preferiblemente unido a un átomo de carbono en D que puede ser parte de un radical aromático, pero normalmente se prefiere que Z esté unido a un átomo de carbono que no forme parte de una estructura con carácter aromático, por ejemplo Z está unido a un átomo de carbono no conjugado, alifático o cicloalifático.

20 De este modo, una clase especialmente preferida de colorantes son aquellos representados por la fórmula (I) en la que el residuo cromofórico D es capaz de representarse en la forma $D^1 - W -$ en donde D^1 es un residuo cromofórico enlazado a un átomo de carbono aromático y W es un grupo no conjugado, alifático, o cicloalifático, enlazado a Z mediante un átomo de carbono de la forma $-\text{CHR}^2-$ en donde R^2 es alquilo inferior o más especialmente hidrógeno.

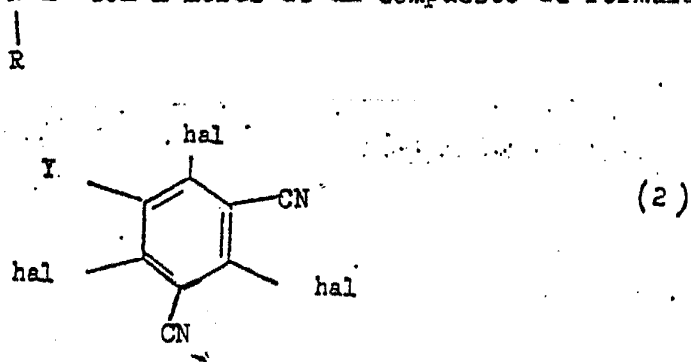
5 Formas preferidas de W son las representadas por la fórmula Q - W¹ en donde W¹ es una cadena alquileo de 1 a 6 átomos de carbono, opcionalmente interrumpida por oxígeno o azufre y Q es un enlace directo, O, CO, SO₂, CONR³, NR³CO, SO₂NR³, NR³SO₂ ó N(COR³) en donde R³ es alquilo C₁₋₄ o hidrógeno.

El grupo Q-W¹ está unido a D¹ mediante Q. Normalmente, es preferible que W¹ sea CH₂ ó CH₂CH₂ y que Q sea un enlace directo o NR³CO.

10 Como ejemplos de W se pueden mencionar:

- CH₂
- CH₂CH₂
- CH₂CH₂OCH₂CH₂
- NH.COCH₂CH₂
- 15 N(COCH₃)CH₂CH₂
- NCH₃.COCH₂CH₂
- NHSO₂CH₂CH₂
- CONHCH₂
- SO₂NHCH₂CH₂
- 20 OCH₂CH₂
- SO₂CH₂CH₂
- COCH₂CH₂

25 El procedimiento de la presente invención para preparar los colorantes de fórmula (I) comprende hacer reaccionar un compuesto cromofórico que contiene n grupos de fórmula OH, SH ó N-H con n moles de un compuesto de fórmula:



en donde n, R, Y y hal se definen como anteriormente.

5 La reacción anterior se puede efectuar convenientemente en un medio acuoso conteniendo opcionalmente un disolvente orgánico miscible con agua a, por ejemplo, una temperatura de 0 a 80°C, manteniendo el pH en 3-12, por la adición de un agente aceptor de ácido tal como carbonato, bicarbonato o hidróxido sódico.

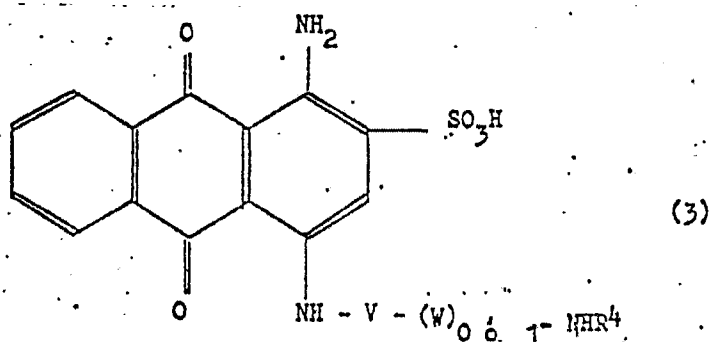
10 El colorante reactivo preparado en el proceso de la invención se puede aislar por cualquier método conocido convencional, tal como secado por aspersión o precipitación y filtración. La mezcla acuosa de reacción conteniendo al colorante de fórmula (I) puede emplearse convenientemente, en ciertos casos, en la preparación de, por ejemplo, licores de teñido, sin aislamiento del colorante sólido. Cuando el colorante contiene grupos solubilizantes ácidos, tal y como es frecuentemente el caso, tal como SO₃H, es conveniente normalmente aislar el colorante, con estos grupos, al menos parcialmente, en forma de sales, por ejemplo sales sódicas.

20 Como ejemplos de compuestos cromofóricos conteniendo n grupos de fórmula NH



invención, pueden mencionarse los compuestos colorantes de las siguientes clases:

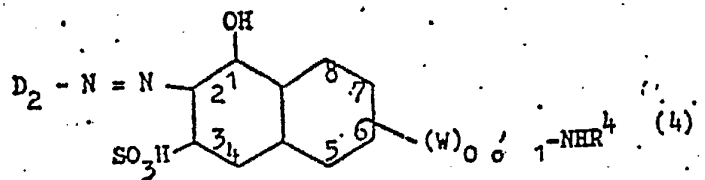
(i) Compuestos de antraquinona de fórmula:



5 en la que el núcleo antraquinona puede contener un grupo ácido sulfónico adicional en la posición 5, 6, 7 u 8 y V representa un grupo de puente que con preferencia es un radical divalente de la serie bencénica, por ejemplo radicales fenileno, difenileno o estilbena 4,4'-divalente o azobenceno, W tiene el significado dado anteriormente y R^4 es hidrógeno o alquilo C_{1-4} . Es preferible que V contenga un grupo ácido sulfónico por cada anillo benceno presente.

(ii) Compuestos monoazóicos de fórmula:

10



15

20

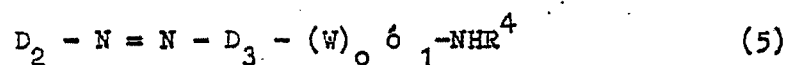
en la que D_2 representa un radical arilo monocíclico o dicíclico que está libre de grupos azo y grupos NHR^4 , el grupo $(W)_O$ ó NHR^4 está unido preferiblemente a la posición 6, 7 u 8 del núcleo naftaleno y que puede contener un grupo ácido sulfónico en la posición 5 ó 6 del núcleo naftaleno; D_2 puede representar un radical de la serie naftaleno o benceno que está libre de sustituyentes azo, por ejemplo un radical estilbena, difenilo, benzotiazolilo/fenilo o difenilamina. Igualmente, en esta clase han de considerarse los compuestos relacionados en donde el grupo NHR^4 , en lugar de estar unido al núcleo naftaleno, está unido a un grupo benzoilamino o anilino que está unido a la posición 6, 7 u 8 del núcleo naftaleno.

Se obtienen colorantes particularmente valiosos a partir de aquellos en donde D_2 representa un radical fenilo o

naftilo sulfonado, especialmente aquellos que contienen un grupo $-SO_3H$ en posición orto con respecto al enlace azo; el radical fenilo puede estar sustituido adicionalmente, por ejemplo, por átomos de halógeno tal como cloro, radicales alquilo tal como metilo, grupos acilamino tal como acetilamino, y radicales alcoxi tal como metoxi.

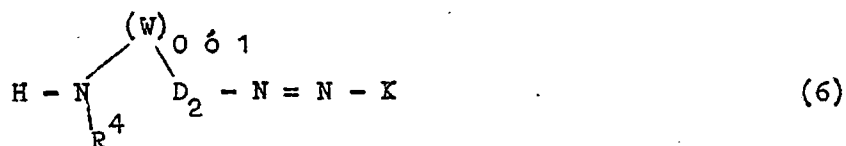
(iii) Compuestos diazóticos de fórmula (4) en donde D_2 representa un radical de las series azobenceno, azonaftaleno o fenilazonaftaleno y el núcleo naftaleno está sustituido por el grupo NHR^4 , y opcionalmente por ácido sulfónico como en la clase (ii).

(iv) Compuestos monoazóticos o diazóticos de fórmula:



en la que D_2 es un radical como se define en la clase (ii) o en la clase (iii) y D_3 es un radical 1:4-fenileno o sulfo-1:4-naftileno o estilbena; los núcleos bencénicos en D_2 y D_3 pueden contener sustituyentes adicionales tales como átomos de halógeno o grupos alquilo, alcoxi, ácido carboxílico y acilamino.

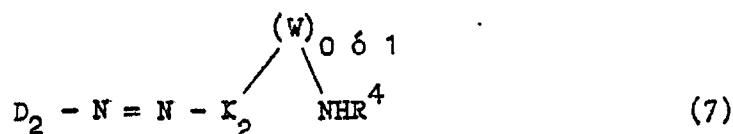
(v) Compuestos monoazóticos y diazóticos de fórmula:



en la que D_2 representa un radical arileno tal como un radical de las series azobenceno, azonaftaleno o fenilazonaftaleno o, preferiblemente, un radical arileno como máximo dicíclico de las series benceno o naftaleno, y K representa el radical de

5 un ácido naftolsulfónico o el radical de un compuesto ceto-metileno enolizado o enolizable (tal como acetoacetarilida, 5-pirazolona ó 6-hidroxipirid-2-ona) que tiene el grupo OH en posición orto con respecto al grupo azo. D₂ representa preferiblemente un radical de la serie benceno conteniendo un grupo ácido sulfónico.

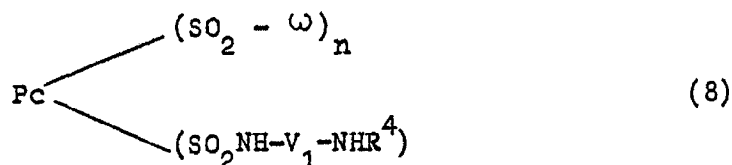
(vi) Compuestos monoazóicos o diazóicos de fórmula:



10 en la que D₂ representa un radical de los tipos definidos para D₂ en las clases (ii) y (iii) anteriores y K₂ representa el radical de un compuesto cetometileno enolizable (tal como acetoacetarilida o 5-pirazolona) que tiene el grupo OH en posición alfa con respecto al grupo azo.

15 (vii) Un complejo metálico 1:1, especialmente el complejo de cobre, de aquellos colorantes de fórmulas 4, 6 y 7 (en donde D₂, K y K₂ tienen todos los significados anteriormente establecidos respectivamente) que contienen un grupo metalizable (por ejemplo, un grupo hidroxilo, alcoxi inferior o ácido carboxílico) en posición orto con respecto al grupo azo en D₂.

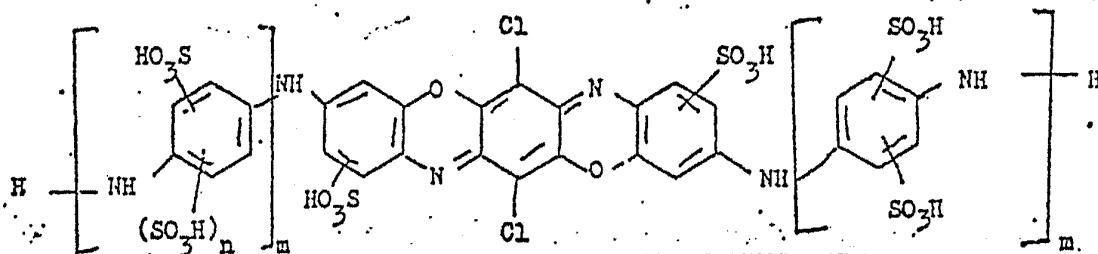
20 (viii) Compuestos de ftalocianina de fórmula:



en la que Pc representa el núcleo ftalocianina preferiblemente de ftalocianina de cobre, ω representa un grupo hidroxilo y/o

en la que n y m son cada uno independientemente 1 ó 2.

(xii) Colorantes de trifendioxazina de fórmula:

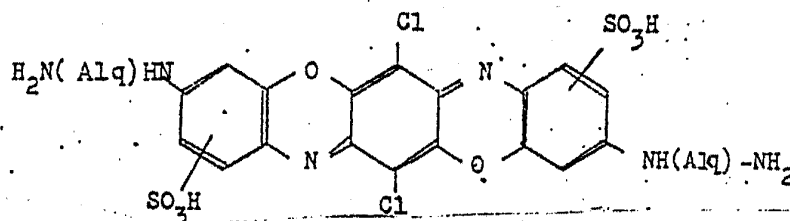


(12)

en donde m = 0 ó 1 y n = 0 ó 1.

5

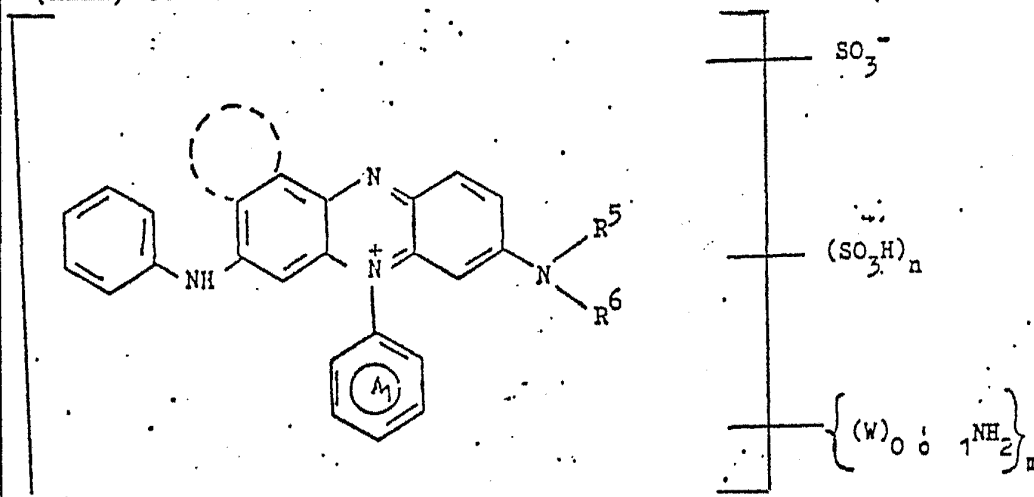
ó



en donde Alq = un grupo alquileo, preferiblemente de 2 a 6 átomos de carbono.

(xiii) Colorantes de fenazina de fórmula:

10



en la que n es 1 ó 2 y m es 1 ó 2, R⁵ es hidrógeno o alquilo

C_{1-4} opcionalmente sustituido, R^6 es alquilo C_{1-4} opcionalmente sustituido, aralquilo opcionalmente sustituido o arilo opcionalmente sustituido, y el anillo benceno A_1 puede estar sustituido adicionalmente, por ejemplo, por Cl, CH_3 ó OCH_3 .

5 Como ejemplos particulares de compuestos de las clases (i) a (xiii), se pueden mencionar:

En la clase (i)

ácido 1-amino-4-(4'-aminoanilino)antraquinona-2,2'-disulfónico

10 ácido 1-amino-4-(4'-metilaminoanilino)antraquinona-2:3'-disulfónico

ácido 1-amino-4-(3'-amino-2':4':6'-trimetilamino)antraquinona-2,5-disulfónico

15 ácido 1-amino-4-(4'-aminoacetilaminoanilino)antraquinona-2,2'-disulfónico

En la clase (ii)

ácido 6-amino-1-hidroxi-2-(2'-sulfofenilazo)naftaleno-3-sulfónico

20 ácido 8-amino-1-hidroxi-2-(2'-sulfofenilazo)naftaleno-3:6-disulfónico

ácido 7-amino-2-(2':5'-disulfofenilazo)-1-hidroxinaftaleno-3-sulfónico

ácido 7-metilamino-2-(2'-sulfofenilazo)-1-hidroxinaftaleno-3-sulfónico

25 ácido 7-metilamino-2-(4'-metoxi-2'-sulfofenilazo)-1-hidroxinaftaleno-3-sulfónico

ácido 8-(3'-aminobenzoilamino)-1-hidroxi-2-(2'-sulfofenilazo)naftaleno-3:6-disulfónico

30 ácido 8-amino-1-hidroxi-2:2'-azonaftaleno-1':3:5':6-tetrasulfónico

ácido 6-amino-1-hidroxi-2-(4'-acetilamino-2'-sulfofenil-azo)naftaleno-3-sulfónico

ácido 6-metilamino-1-hidroxi-2-(4'-metoxi-2'-sulfofenil-azo)naftaleno-3-sulfónico

5 ácido 8-amino-1-hidroxi-2-fenilazonaftaleno-3:6-disulfónico

ácido 8-amino-1-hidroxi-2:2'-azonaftaleno-1':3:6-trisulfónico

10 ácido 6-amino-1-hidroxi-2-(4'-metoxi-2'-sulfofenilazo)-naftaleno-3-sulfónico

ácido 8-amino-1-hidroxi-2:2'-azonaftaleno-1':3:5'-trisulfónico

ácido 6-amino-1-hidroxi-2:2'-azonaftaleno-1',3,5'-trisulfónico

15 ácido 6-metilamino-1-hidroxi-2:2'-azonaftaleno-1':3:5'-trisulfónico

ácido 7-amino-1-hidroxi-2:2'-azonaftaleno-1':3-disulfónico

20 ácido 8-amino-1-hidroxi-2-(4'-hidroxi-3'-carboxifenil-azo)naftaleno-3:6-disulfónico

ácido 6-amino-1-hidroxi-2-(4'-hidroxi-3'-carboxifenil-azo)naftaleno-3:5-disulfónico

ácido 1-hidroxi-2-(1'-sulfonaft-2'-ilazo)-8- ω -(N-butilamino)propionilaminonaftaleno-3,6-disulfónico

25 ácido 1-hidroxi-2-(1'-sulfonaft-2'-ilazo)-8- ω -(N-metilamino)-acetilaminonaftaleno-3,5-disulfónico

ácido 1-hidroxi-2-(1'-sulfonaft-2'-ilazo)-8- ω -(n-metilamino)-acetilaminonaftaleno-3,6-disulfónico

30 ácido 1-hidroxi-2-(2'-sulfofenilazo)-8- ω -(N-metilamino)-acetilaminonaftaleno-3,6-disulfónico

- ácido 1-hidroxi-2-(1',5'-disulfonaft-2'-ilazo)-8- ω -
(N-metilamino)acetilaminonaftaleno-3,6-disulfónico
- 5 ácido 1-hidroxi-2-fenilazo-8- ω -(N-metilamino)acetilaminonaftaleno-3,6-disulfónico
- ácido 1-hidroxi-2-(4'-metoxi-2'-sulfofenilazo)-8- ω -(N-metilamino)-acetilaminonaftaleno-3,6-disulfónico
- ácido 1-hidroxi-2-(2',5'-disulfofenilazo)-8- ω -(N-metilamino)acetilaminonaftaleno-3,6-disulfónico
- 10 ácido 1-hidroxi-2-(1'-sulfonaft-2'-ilazo)-8- ω -aminoacetilaminonaftaleno-3,6-disulfónico
- ácido 1-hidroxi-2-(1'-sulfonaft-2'-ilazo)-8- ω -aminopropionilaminonaftaleno-3,6-disulfónico
- ácido 1-hidroxi-2-(1',5'-disulfonaft-2'-ilazo)-6- ω -(N-metilamino)-acetilaminonaftaleno-3-sulfónico
- 15 ácido 1-hidroxi-2-(1',5'-disulfonaft-2'-ilazo)-6- ω -(N'-metilamino)-acetil-N-metilaminonaftaleno-3-sulfónico
- ácido 1-hidroxi-2-(1',5'-disulfonaft-2'-ilazo)-7- ω -(N-metilamino)acetilaminonaftaleno-3-sulfónico
- ácido 1-hidroxi-2-(1'-sulfonaft-2'-ilazo)-8- ω -(N-propilamino)acetilaminonaftaleno-3,6-disulfónico
- 20 ácido 1-hidroxi-2-(1'-sulfonaft-2'-ilazo)-8- ω -(N-butilamino)acetilaminonaftaleno-3,6-disulfónico
- ácido 1-hidroxi-2-(1'-sulfonaft-2'-ilazo)-8- ω -(N-bencilamino)acetilaminonaftaleno-3,6-disulfónico
- 25 En la clase (iii)
- ácido 8-amino-1-hidroxi-2- $\sqrt{4'}$ -(2"-sulfofenilazo)-2'-metoxi-5'-metilfenilazo/naftaleno-3:6-disulfónico
- 4:4'-bis(8"-amino-1"-hidroxi-3";6"-disulfo-2"-naftilazo)-3:3'-dimetóxidifenilo
- 30 ácido 6-amino-1-hidroxi-2- $\sqrt{4'}$ -(2"-sulfofenilazo)-2'-meto-

xi-5'-metilfenilazo/naftaleno-3:5-disulfónico
ácido 8-ω-(N-metilamino)acetilamino-1-hidroxi-2-[4'-
(2'',5''-disulfofenilazo)-2'-metoxi-5'-metilfenilazo/naftaleno-3,6-disulfónico

5 4,4'-bis[8''-ω-(N-metilamino)acetilamino-1''-hidroxi-3'',
6''-disulfonaft-2''-ilazo]-3,3'-dimetoxidifenilo

En la clase (iv)

ácido 2-(4'-amino-2'-metilfenilazo)naftaleno-4:8-disulfónico

10 ácido 2-(4'-amino-2'-acetilaminofenilazo)naftaleno-5:7-disulfónico

ácido 2-(4'-amino-2'-ureidofenilazo)naftaleno-3:6:8-trisulfónico

15 ácido 4-nitro-4'-(4''-metilaminofenilazo)estilbeno-2:2'-disulfónico

ácido 4-nitro-4'-(4''-amino-2''-metil-5''-ω-metoxifenilazo)estilbeno-2:2-disulfónico

ácido 2-(4'-amino-2'-acetilaminofenilazo)naftaleno-4:8-disulfónico

20 ácido 4-amino-2-metilazobenceno-2',5'-disulfónico

ácido 4-[4'-(2'',5''-disulfofenilazo)-2',5'-dimetilfenilazo]-1-naftilamino-8-sulfónico

ácido 4-[4'-(2'',5'',7''-trisulfonaft-1''-ilazo)-2',5'-dimetilfenilazo]-1-naftilamino-6-sulfónico

25 ácido 2-(4'-metilaminoacetilamino-2'-ureidofenilazo)naftaleno-3,6,8-trisulfónico

ácido 4-[4'-(2'',5'',7''-trisulfonaft-1''-ilazo)-2',5'-dimetilfenilazo]-1-naftilamino-7-sulfónico

30 ácido 4-[4'-(2'',5'',7''-trisulfonaft-1''-ilazo)naft-1'-ilazo]-1-naftilamino-6-sulfónico

ácido 4- \int 4'-(2",5"-disulfofenilazo)-6'-sulfonaft-1-il-azo \int -1-naftilamino-8-sulfónico

ácido 4- \int 4'-(4"-sulfofenilazo)-2'-sulfofenilazo \int -1-naftilamino-6-sulfónico

5 En la clase (v)

1-(2',5'-dicloro-4'-sulfofenil)-3-metil-4-(3"-amino-4"-sulfofenilazo)-5-pirazolona

1-(4'-sulfofenil)-3-carboxi-4-(4"-amino-3"-sulfofenilazo)-5-pirazolona

10 1-(2'-metil-5'-sulfofenil)-3-metil-4-(4"-amino-3"-sulfofenilazo)-5-pirazolona

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

15 ácido 4-amino-4'-(3"-metil-5"-oxo-1"-fenilpirazolin-4"-ilazo)-estilbeno-2:2'-disulfónico

ácido 4-amino-4'-(2"-hidroxi-3",6"-disulfo-1"-naftilazo)-estilbeno-2:2'-disulfónico

ácido 8-acetilamino-1-hidroxi-2-(3'-amino-4'-sulfofenilazo)-naftaleno-3:6-disulfónico

20 ácido 7-(3'-sulfofenilamino)-1-hidroxi-2-(4'-amino-2'-carboxi-fenilazo)naftaleno-3-sulfónico

ácido 8-fenilamino-1-hidroxi-2-(4'-amino-2'-sulfofenilazo)naftaleno-3:6-disulfónico

25 ácido 6-acetilamino-1-hidroxi-2-(5'-amino-2'-sulfofenilazo)naftaleno-3-sulfónico

ácido 6-ureido-1-hidroxi-2-(5'-amino-2'-sulfofenilazo)naftaleno-3-sulfónico

ácido 8-benzoilamino-1-hidroxi-2-(5'-amino-2'-sulfofenilazo)naftaleno-3:6-disulfónico

- 1-(4':8'-disulfonaft-2'-il)-3-metil-4-(5"-amino-2"-sulfofenilazo)-5-pirazolona
- 1-(2'-sulfofenil)-3-carboxi-4-(5"-amino-2"-sulfofenilazo)-5-pirazolona
- 5 1-(2':5'-dicloro-4'-sulfofenil)-3-metil-4-(5"-amino-2"-sulfofenilazo)-5-pirazolona
- 5-(3'-amino-4'-sulfofenilazo)-4-metil-5-ciano-6-hidroxi-pirid-2-ona
- 5-(3'-amino-4'-sulfofenilazo)-4-metil-5-carbonamido-6-hidroxi-N-etilpirid-2-ona
- 10 5-(3'-amino-4'-sulfofenilazo)-4-metil-6-hidroxi-pirid-2-ona
- 5-(3'-amino-4'-sulfofenilazo)-4-metil-5-ciano-6-hidroxi-N-metilpiridona
- 15 5-(4'-amino-3'-sulfofenilazo)-4-metil-5-ciano-6-hidroxi-N-etilpiridona
- 5-(4'-amino-2',5'-disulfofenilazo)-4-metil-5-ciano-6-hidroxi-N-etilpiridona
- 5-(3-amino-4-sulfofenilazo)-3,4-dimetil-6-hidroxi-1-n-propilpirid-2-ona
- 20 5-(4-amino-2,5-disulfofenilazo)-1-n-butil-6-hidroxi-4-metil-3-sulfometilpirid-2-ona
- 5-(3-amino-4-sulfofenilazo)-1-etil-6-hidroxi-4-metil-3-sulfopirid-2-ona
- 25 5-(3-amino-4-sulfofenilazo)-3-cloro-1-etil-6-hidroxi-4-metilpirid-2-ona
- 5-(3-amino-4-sulfofenilazo)-3-ciano-1-etil-6-hidroxi-4-sulfometilpirid-2-ona
- 5-(3-amino-4-sulfofenilazo)-3-aminocarbonil-6-hidroxi-4-metil-1- $\sqrt{2}$ -(4-sulfofenil)etilpirid-2-ona.
- 30

- ácido 1-hidroxi-2-(1'-sulfo-5'-aminometilnaft-2'-ilazo)-
8-benzoilaminonaftaleno-3,6-disulfónico
- 1-(2',5'-dicloro-4'-sulfofenil)-3-metil-4-(1"-sulfo-5"-
aminometilnaft-2"-ilazo)-5-pirazolona
- 5 1-(4'-sulfofenil)-3-carboxi-4-(1"-sulfo-5"-aminometil-
naft-2"-ilazo)-5-pirazolona
- ácido 1-hidroxi-2-(1'-sulfo-5'-aminometilnaft-2'-ilazo)-
6-acetilaminonaftaleno-3-sulfónico
- ácido 1-hidroxi-2-(1'-sulfo-5'-aminometilnaft-2'-ilazo)-
10 8-benzoilaminonaftaleno-3,5-disulfónico
- ácido 1-hidroxi-2-(1'-sulfo-5'-aminometilnaft-2'-ilazo)-
6-(N-acetil-N-metilamino)naftaleno-3-sulfónico
- ácido 1-hidroxi-2-(1'-sulfo-5'-aminometilnaft-2'-ilazo)-
7-acetilaminonaftaleno-3-sulfónico
- 15 ácido 1-hidroxi-2- $\left[4'-(1"-sulfo-5"-aminometilnaft-2"-ilazo)-6'-sulfonaft-1-ilazo\right]$ -8-acetilaminonaftaleno-3,6-
disulfónico
- ácido 1-hidroxi-2-(1'-sulfo-5'-aminometilnaft-2'-ilazo)-
7-(2",5"-disulfofenilazo)-8-aminonaftaleno-3,6-disulfó-
nico
- 20 ácido 1-hidroxi-2-(1'-sulfo-5'-aminometilnaft-2'-ilazo)-
8-acetilaminonaftaleno-3,6-disulfónico
- ácido 1-hidroxi-2- $\left[4'-(5"-aminometil-4"-metil-2"-sulfo-$
fenilazo)-6'-sulfonaft-1-ilazo\right]-6-acetilaminonaftaleno-3-
sulfónico
- 25 5-(5'-aminometil-4'-metil-2'-sulfofenilazo)-1-etil-6-
hidroxi-4-metil-3-sulfopirid-2-ona
- ácido 1-hidroxi-2,5'-aminometil-4"-metil-2"-sulfofenil-
azo)-7-(1",5"-disulfonaft-2"-ilazo)-8-aminonaftaleno-
3,6-disulfónico
- 30

- ácido 1-hidroxi-2-(4'-aminoacetilfenilazo)-6-acetilamino-
naftaleno-3:5-disulfónico
- ácido 1-hidroxi-2-(4'-(4"-aminometil-2"-sulfofenilazo)-
2'-metoxifenilazo)-naftaleno-3,6,8-trisulfónico
- 5 1-(4'-sulfofenil)-3-carboxi-4-(4"-metilaminoacetilamino-
2"-sulfofenilazo)-5-pirazolona
- 1-(3'-metilaminoacetilaminofenil)-3-carboxi-4-(1",5"-
disulfonaft-2"-ilazo)-5-pirazolona
- ácido 1-hidroxi-2-(4'- β -aminoetilfenilazo)-8-acetil-
10 aminonaftaleno-3:6-disulfónico
- ácido 1-hidroxi-2-(4'-N- β -aminoetil-N-acetilaminofenil-
azo)-8-acetilaminonaftaleno-3:6-disulfónico
- ácido 1-hidroxi-2-(4'-aminometilfenilazo)-6-acetilamino-
naftaleno-3:5-disulfónico
- 15 ácido 1-hidroxi-2-(3'- β -aminoetilsulfonilfenilazo)-6-
acetilaminonaftaleno-3:5-disulfónico
- ácido 1-hidroxi-2-(3'- β -aminoetilsulfonilfenilazo)-8-
acetilaminonaftaleno-3:6-disulfónico
- ácido 1-hidroxi-2-(4'- β -aminoetilcarbamoilfenilazo)-8-
20 acetilaminonaftaleno-3:6-disulfónico
- ácido 1-hidroxi-2-(3'- β -aminoetilcarbonilfenilazo)-6-
acetilaminonaftaleno-3:5-disulfónico
- ácido 1-hidroxi-2-(3'- β -aminoetilsulfamoilfenilazo)-8-
acetilaminonaftaleno-3:6-disulfónico
- 25 ácido 1-hidroxi-2-(1'-sulfo-5'- β -aminoetilsulfamoilnaft-
2-ilazo)-8-benzoilamino-3:6-disulfónico
- ácido 1-hidroxi-2-(1'-sulfo-5'- β -aminoetilsulfamoilnaft-
2-ilazo)-8-acetilamino-3:5-disulfónico
- En la clase (vi)
- 30 1-(3'-aminofenil)-3-metil-4-(2':5'-disulfofenilazo)-
5-pirazolona

1-(3'-aminofenil)-3-carboxi-4-(2'-carboxi-4'-sulfofenilazo)-5-pirazolona

1-(3'-amino-acetilaminofenil)-3-metil-4-(2',5'-disulfofenilazo)-5-pirazolona

5 ácido 4-amino-4'-/3"-metil-4"--(2":5"-disulfofenilazo)-1"-pirazol-5"-onil/estilbeno-2:2'-disulfónico

1-(3'-aminofenil)-3-carboxi-4-/4"--(2":5"-disulfofenilazo)-2"-metoxi-5"-metilfenilazo/5-pirazolona

10 1-(2-aminoetil-3-(1,5-disulfonaft-2-ilazo)-6-hidroxi-4-metilpirid-2-ona

1-(2-aminoetil)-3,4-dimetil-5-(1,5-disulfonaft-2-ilazo)-6-hidroxipirid-2-ona

3-aminocarbonil-1-(2-aminoetil)-6-hidroxi-4-metil-5-(3,6,8-trisulfonaft-2-ilazo)-pirid-2-ona

15 1-(2-aminoetil)-3-ciano-5-(2,5-disulfofenilazo)-6-hidroxi-4-metilpirid-2-ona

En la clase (vii)

El complejo de cobre de ácido 8-amino-1-hidroxi-2-(2'-hidroxi-5'-sulfofenilazo)naftaleno-3:6-disulfónico

20 El complejo de cobre de ácido 6-amino-1-hidroxi-2-(2'-hidroxi-5'-sulfofenilazo)naftaleno-3-sulfónico

El complejo de cobre de ácido 6-amino-1-hidroxi-2-(2'-hidroxi-5'-sulfofenilazo)naftaleno-3:5-disulfónico

25 El complejo de cobre de ácido 8-amino-1,1'-dihidroxi-2,2'-azonaftaleno-3,4',6,8'-tetrasulfónico

El complejo de cobre de ácido 8-amino-1-hidroxi-2-/4'-(2"-sulfofenilazo)-2'-metoxi-5'-metilfenilazo/naftaleno-3:6-disulfónico

30 El complejo de cobre de ácido 6-amino-1-hidroxi-2-/4'-(2",5"-disulfofenilazo)-2'-metoxi-5'-metilfenilazo/naftaleno-3,5-disulfónico

- El complejo de cobre de 1-(3'-amino-4'-sulfofenil)-3-metil-4- $\sqrt{4''}$ -(2''':5'''-disulfofenilazo)-2''-metoxi-5''-metilfenilazo-5-pirazolona
- 5 El complejo de cobre de ácido 7-(4'-amino-3'-sulfoanilino)-1-hidroxi-2- $\sqrt{4''}$ -(2''':5'''-disulfofenilazo)-2''-metoxi-5''-metilfenilazo $\sqrt{7}$ naftaleno-3-sulfónico
- El complejo de cobre de ácido 6-(4'-amino-3'-sulfoanilino)-1-hidroxi-2-(2''-carboxifenilazo)naftaleno-3-sulfónico
- El complejo de cobre de ácido 1-hidroxi-2- $\sqrt{4''}$ -(5''-aminometil-4''-metil-2''-sulfofenilazo)-5'-metil-2'-hidroxifenilazo $\sqrt{7}$ -8-acetilaminonaftaleno-3,6-disulfónico
- 10 El complejo de cobre de ácido 1-hidroxi-2-(3'-cloro-5'-sulfo-2'-hidroxifenilazo)-8- ω -(N-metilamino)acetilaminonaftaleno-3,6-disulfónico
- 15 El complejo de cobre de ácido 1-hidroxi-2-(3',5'-disulfo-2'-hidroxifenilazo)-6- ω -(N-metilamino)acetilaminonaftaleno-3-sulfónico
- La sal trisódica del complejo de cobre de ácido 1-hidroxi-2- $\sqrt{4''}$ -(2'',5''-disulfofenilazo)-5'-metil-2'-hidroxifenilazo $\sqrt{7}$ -6- ω -(N-metilamino)acetilaminonaftaleno-3-sulfónico
- 20

En la clase (viii)

- ácido 3-(3'-amino-4'-sulfofenil)sulfamil cobre ftalocianina-tri-3-sulfónico
- ácido 4-(3'-amino-4'-sulfofenil)sulfamil cobre ftalocianina-tri-4-sulfónico
- 25 ácido 3-(3'- ó 4'-aminofenil)sulfamil cobre ftalocianina-3-sulfonamida-di-3-sulfónico
- ácido 3-(2-aminoetil)sulfamil cobre ftalocianina-tri-3-sulfónico

En la clase (ix)

ácido 4-amino-2'-nitro-difenilamina-3:4'-disulfónico

ácido 4- ω -(N-metilamino)acetilamino-2'-nitrodifenilamina-3,4'-disulfónico

5

En la clase (x)

El complejo de cobre de N-(2-hidroxi-5-sulfo-3-aminofenil)-N¹-(2'-carboxi-4'-sulfofenil)-ms-fenilformazano,

El complejo de cobre de N-(2-hidroxi-5-sulfo-3-aminofenil)-N¹-(2'-carboxi-4'-sulfofenil)-ms-(4"-sulfofenil)formazano,

10

El complejo de cobre de N-(2-hidroxi-5-sulfofenil)-N¹-(2'-carboxi-4'-aminofenil-ms-(2"-sulfofenil)formazano,

El complejo de cobre de N-(2-hidroxi-5-sulfofenil)-N¹-(2'-carboxi-4'-aminofenil)-ms-(2"-cloro-5"-sulfofenil)formazano,

15

El complejo de cobre de N-(2-hidroxi-5-sulfofenil)-N¹-(2'-carboxi-4'-sulfofenil)-ms-(4"-aminofenil)formazano,

El complejo de cobre de N-(2-hidroxi-5-sulfofenil)-N¹-(2'-carboxi-4'-sulfofenil)-ms-(4"-amino-2"-sulfofenil)formazano

20

El complejo de cobre de N-(2-carboxi-4-aminofenil)-N¹-(2'-hidroxi-4'-sulfonaft-1'-il)-ms-(2"-sulfofenil)formazano

El complejo de cobre de N-(2-hidroxi-5-sulfofenil)-N¹-(2'-carboxi-4'-sulfofenil)-ms-(4"-aminoacetilaminofenil)-formazano.

25

En la clase (xi)

ácido 4-amino-4'-nitroestilbeno-2,2'-disulfónico

ácido 4- ω -(N-metilamino)acetilaminoestilbeno-2,2'-disulfónico

30

En la clase (xii)

- ácido 3,10-diamino-6,13-diclorotrifendioxazina-4,11-disulfónico
- 5 ácido 3,10-bis(4'-amino-3'-sulfoanilino)-6,13-diclorotrifendioxazina-4,11-disulfónico
- ácido 3,10-bis-(4'-amino-2',5'-disulfoanilino)-6,13-diclorotrifendioxazina-4,11-disulfónico
- 10 ácido 3-(4'-amino-3'-sulfoanilino)-10-(4'-amino-2',5'-disulfoanilino)-6,13-diclorotrifendioxazina-4,11-disulfónico
- ácido 3,10-di-(2'-aminoetilamino)-6,13-diclorotrifendioxazina-4,11-disulfónico
- ácido 3,10-bis(3'-amino-4'-sulfoanilino)-6,13-diclorotrifendioxazina-4,11-disulfónico

15 En la clase (xiii)

- hidróxido de anhidro-9-(4-amino-3-sulfoanilino)-5-anilino-7-fenil-4-sulfo ó 2,4-4,11-disulfobenz/a/ fenazinio
- hidróxido de anhidro-9-(4-amino-3-sulfoanilino)-5-p-toluidino-7-p-tolil-2,4-disulfobenz/a/ fenazinio
- 20 hidróxido de anhidro-9-(4-amino-3-sulfoanilino)-5-p-toluidino-7-p-metoxifenil-2,4-disulfobenz/a/ fenazinio
- hidróxido de anhidro-3-(4-amino-3-sulfoanilino)-7-N-etil-N-(3 ó 4 sulfobencil)amino-5-(2, 3 ó 4-sulfofenil)fenazinio
- 25 hidróxido de anhidro-3-(4-amino-3-sulfoanilino)-7-N-etil-N-(3 ó 4 sulfobencil)amino-1-metil ó metoxi-5-(2-sulfofenil)fenazinio
- hidróxido de anhidro-3-(4-amino-3-sulfoanilino)-7-N-etil-N-(3 ó 4 sulfobencil)amino-5-(4-cloro, metoxi ó metil-3-sulfofenil)fenazinio
- 30

hidróxido de anhidro-5-(4-amino-2,5-disulfoanilino)-9-di-
etilamino-7-fenil-10-sulfobenz- \sqrt{a} -fenazinio
hidróxido de anhidro-3,7-bis(\sqrt{N} -etil-N-(3 ó 4-sulfobencil)7-
5-(3 ó 4-amino-4 ó 3-sulfofenil)fenazinio
5 hidróxido de anhidro-3-(4-amino-3-sulfoanilino)-7-N-etil-N-
(2-sulfoetil)amino-5-(2,3 ó 4-sulfofenil)fenazinio
hidróxido de anhidro-3-(4-amino-3-sulfoanilino)-7-N-metil-
N-(2-sulfoetil)-5-(3 ó 4-amino-4 ó 3-sulfofenil)fenazinio.

10 Como ejemplos de compuestos de fórmula (2) que pue-
den ser utilizados en el proceso de la invención, pueden men-
cionarse:

2,4,6-trifluor-5-cloroisofталонitrilo
2,4,6-trifluor-5-nitroisofталонitrilo
2,4,5,6-tetrafluoroisofталонitrilo
15 2,4,5,6-tetracloroisofталонitrilo
1,3,5-triciano-2,4,6-trifluorobenceno
1,3,5-triciano-2,4,6-triclorobenceno

Podrá apreciarse que los intermediarios de halo-1,3-cia-
nobenceno de fórmula (2) se pueden hidrolizar durante la prepara-
20 ción del colorante reactivo en un medio acuoso, siendo ésto evi-
dentemente indeseable.

El compuesto cromofórico utilizado en el proceso de
la presente invención deberá elegirse para que sea suficiente-
mente reactivo hacia el compuesto de fórmula (2) utilizado, de
25 modo que el colorante de fórmula (1) pueda formarse con un mí-
nimo de hidrólisis concomitante de los átomos de halógeno del
núcleo 1,3-cianobenzoico.

La presente invención proporciona otro procedimiento
para la preparación de los colorantes de fórmula (1), que com-
prende reaccionar un compuesto de fórmula (2) con un precursor
30 de un compuesto cromofórico que contiene uno o más grupos

OH, SH ó $\begin{matrix} \text{N} - \text{H} \\ | \\ \text{R} \end{matrix}$ y convertir el producto resultante en un compuesto cromofórico de fórmula (1).

5 Este otro procedimiento es particularmente aplicable a la obtención de colorantes de fórmula (1) que contienen grupos azo. El compuesto de fórmula (2) se hace reaccionar con una amina diazotable o con un componente de copulación que tiene un grupo OH, SH ó $\begin{matrix} \text{N} - \text{H} \\ | \\ \text{R} \end{matrix}$ adecuado y el producto intermedio resultante se convierte a un colorante azóico diazotando y copulando respectivamente con un componente de copulación o mediante copulación con una amina diazotada. En casos adecuados, tanto la amina diazotable como el componente de copulación se pueden reaccionar con un compuesto de fórmula (2) antes de copularse conjuntamente para formar un colorante azóico de fórmula (1), en la que n es al menos 2.

15 Como ejemplos de aminas diazotables adecuadas, útiles en este otro procedimiento de la invención, se pueden mencionar 2-sulfo-4- ó 5-aminoanilina. Podrá apreciarse que tales compuestos se hacen reaccionar con solamente 1 mol del compuesto de fórmula (2) para dejar solo un grupo amino disponible para la diazotación.

20 Como ejemplos de componentes de copulación adecuados, útiles en este otro procedimiento de la invención, se pueden mencionar:

- 1-amino-8-hidroxi-3,6-disulfonaftaleno
- 2-amino-5-hidroxi-7-sulfonaftaleno
- 2-amino-8-hidroxi-6-sulfonaftaleno
- 3-aminocarbonil-1-(β -aminoetil)-6-hidroxi-4-metilpirid-2-ona

Los colorantes obtenidos mediante la presente invención se pueden emplear para teñir una amplia gama de mate-

riales textiles que contienen grupos hidroxilo o amino, por ejemplo lana, seda, poliamidas sintéticas y celulosa natural o regenerada, por ejemplo, materiales de algodón o de rayón de viscosa, por los métodos convencionales usados para teñir

5 tales materiales con colorantes reactivos solubles en agua, por ejemplo, en el caso de la celulosa, los colorantes se aplican preferentemente en combinación con un tratamiento con un agente aceptor de ácido, por ejemplo sosa cáustica, carbonato, fosfato, silicato o bicarbonato sódico, que puede

10 aplicarse a los materiales textiles de celulosa antes, durante o después de la aplicación del colorante. El método, la técnica y condiciones usadas para aplicar el colorante a los materiales textiles, se elegirá de acuerdo con diversos factores, por ejemplo, naturaleza de la fibra o fibras presentes y forma

15 física del material textil, por ejemplo, variando los métodos en función de si la fibra está suelta o hilada, la cual a su vez se puede encontrar en madejas o enrolladas en bobinas, o convertidas en géneros o vestidos mediante tejedura o tejedura de punto. Puede emplearse cualquiera de los métodos usuales

20 de teñido o estampado para aplicar el colorante al material textil, pudiéndose aplicar simultánea o secuencialmente otros colorantes y/o pigmentos con los colorantes de la presente invención, utilizando dichas combinaciones de condiciones que vienen gobernadas por las propiedades de los colorantes y/o

25 pigmentos. Dichos teñidos mixtos son particularmente valiosos si el material textil que contiene grupos OH ó NH₂ se mezcla con otras fibras textiles libres de dichos 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, paleta o jigger,

30

en particular para madejas, géneros tejidos o de punto; o se puede aplicar mediante una técnica de teñido en "paquete" a fibras enrolladas en coronas o sobre conos, bobinas o plegadores de urdimbre, especialmente cuando estos soportes se encuentran perforados, o a fibras sueltas incluídas en recipientes permeables tales como cajas, pudiéndose emplear presión y/o vacío para facilitar la penetración y circulación a través de los paquetes. Alternativamente, pueden emplearse métodos de teñido continuos o semicontínuos, tales como aquellos que utilizan técnicas de impregnación, por ejemplo mediante mangle de impregnación en donde el material textil se impregna con el licor de teñido y se pasa a continuación 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 tina con aspadera, cocción, tratamiento con vapor de agua, re-impregnación en otras soluciones tales como los agentes aceptores de ácido mencionados anteriormente, almacenamiento en estado húmedo a temperatura ambiente o elevada, pasando sobre rodillos calentados o 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 de resistencia a las arrugas. Los materiales textiles en forma laminar se pueden teñir también mediante métodos de estampación de textiles, tales como estampación con rodillos grabados en relieve o a través de estarcidos o mediante técnicas de transferencia, tal como estampado por transferencia en húmedo. Los detalles de estos y otros métodos de estampado adecuado se describen en "The Principles and Practise of Textile Printing" por E. Kenecht, 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 Butterworth.

5 Los colorantes de la presente invención muestran propiedades ventajosas, por ejemplo se pueden fijar a fibras de celulosa a temperaturas relativamente bajas y las fibras teñidas resultantes muestran buena solidez a los tratamientos en húmedo, tales como lavados, y en particular muestran una buena resistencia al "sangrado o exudación ácida". Algunos
10 de los colorantes de la presente invención se fijan mejor a temperaturas algo mayores, por ejemplo 60 e incluso 80°C, ofreciendo frecuentemente propiedades deseables tan buenas o superiores que, por ejemplo, los colorantes reactivos de monoclorotriazinilo convencionales.

15 La invención se ilustra, pero no se limita, por los siguientes ejemplos, en los cuales todas las partes y porcentajes se ofrecen en peso.

EJEMPLO 1

20 Se disuelven 8,62 partes de ácido 1-hidroxi-2(1-sul-naft-2-ilazo)-8- ω -(N-metilamino)acetilaminonaftaleno-3,6-disulfónico en 100 partes de agua a 20°C y se añaden de una vez 2,8 partes de 5-cloro-2,4,6-trifluorisoftalonitrilo disuelto en 20 partes de acetona. La mezcla de reacción se agita a 40-45°C y el pH se mantiene en aproximadamente 7,5-8 por adición de so-
25 lución de carbonato sódico 2N. La solución se salifica (20% p/v), se filtra y se seca para dar 7,9 partes del producto.

30 Cuando se utiliza para teñir algodón a partir de baños de teñido acuosos, a 40°C, en presencia de sal y de ceniza de sosa, proporciona una tonalidad roja atractiva con excelentes propiedades de solidez.

El ácido 1-hidroxi-2(1-sulfonaft-
2-ilazo)-8-*W*-(*N*-metilamino)acetilaminonaftaleno-3:6-disulfónico empleado en el ejemplo anterior, se prepara copulando ácido 2-aminonaftaleno-1-sulfónico diazotado sobre ácido
5 1-hidroxi-8-*N*-metilaminoacetilamino-naftaleno-3:5-disulfónico en solución acuosa a pH 6-7.

El ácido 1-hidroxi-8-*W*-(*N*-metilamino)acetilaminonaftaleno-3:6-disulfónico se prepara como sigue:

Se disuelven 148 partes de la sal monosódica de ácido
10 1-hidroxi-8-aminonaftaleno-3:6-disulfónico en 2.000 partes de agua conteniendo 200 partes de cristales de acetato sódico a 35°C. Después de enfriar la solución a 0-5°C, se añade gota a gota, en un periodo de 20 minutos, una solución de 66 partes de cloruro de cloroacetilo en 60 partes de acetona, manteniendo
15 la temperatura a 0-5°C. Después de esta adición, la mezcla se deja agitar durante 1 hora y media antes de la adición de sal (15 % p/v). El precipitado así obtenido se recoge por filtración y se lava con 1.000 partes de solución de sal al 15 %. La pasta mojada se añade a 250 partes de solución de metil-
20 amina (40%) manteniendo la temperatura por debajo de 30°C, agitándose ulteriormente la mezcla durante la noche a 20°C. Se añade ácido clorhídrico concentrado hasta que la mezcla es ácida. El sólido se recoge por filtración y se recristaliza en agua para dar 82,5 partes de producto como un sólido incoloro.

La siguiente Tabla ofrece otros ejemplos de colorantes de la invención que se pueden obtener sustituyendo las 8,62 partes de ácido 1-hidróxi-2-(1-sulfonaft-2-ilazo)-8-*W*-(*N*-metilamino)-acetilaminonaftaleno-3,6-disulfónico por una cantidad equivalente del compuesto indicado en la columna II de la Tabla y sustituyendo las 2,8 partes de 5-cloro-2,4,6-trifluorisoftalonitrilo por una cantidad equivalente del compuesto aromático halogenado indicado en la columna III de la Tabla, La columna IV indica el
25
30

color del teñido resultante sobre algodón.

I	II	III	IV
2	Sal trisódica de ácido 1-hidroxi-2-(2-sulfofenilazo)-8-ω-(N-metilamino)acetilamino-naftaleno-3:6-disulfónico	5-cloro-2:4:6-trifluor- isoeftalonitrilo	Rojo- amarillento
3	Sal tetrasódica de ácido 1-hidroxi-2-(1,5-disulfonaft-2-il-azo)-8-ω-(N-metilamino)acetilaminonaftaleno-3,6-disulfónico	"	Rojo- azulado
4	Sal disódica de ácido 1-hidroxi-2-fenilazo-8-ω-(N-metilamino)-acetilaminonaftaleno-3:6-disulfónico	"	Rojo
5	Sal trisódica de ácido 1-hidroxi-2-(4-metoxi-2-sulfofenilazo)-8-ω-(N-metilaminoacetilamino-naftaleno-3:6-disulfónico	5-cloro-2:4:6-trifluor- isoeftalonitrilo	Rojo sangre
6	Sal tetrasódica de ácido 1-hidroxi-2-(2:5-disulfofenilazo)-8-ω-(N-metilamino)acetilaminonaftaleno-3:6-disulfónico	"	Rojo
7	"	2:4:6-trifluor-1:3:5- tricianobenceno	Rojo
8	Sal trisódica de ácido 1-hidroxi-2-(1-sulfonaft-2-ilazo)-8-ω-(N-metilamino)acetilamino-naftaleno-3:6-disulfónico	"	Rojo azulado

I	II	III	IV
9	Sal trisódica de ácido 1-hidroxi-2-(1-sulfonaft-2-ilazo)-8-ω-(N-metilamino)acetilamino-naftaleno-3:6-disulfónico	2:4:6-trifluor-1:3:5-tricianobenceno	Rojo azulado
10	Sal trisódica de ácido 1-hidroxi-2-(1-sulfonaft-2-ilazo)-8-ω-(N-etilamino)acetilamino-naftaleno-3,6-disulfónico	5-cloro-2:4:6-trifluor-isoftalonitrilo	Rojo azulado
11	"	2:4:6-trifluor-1:3:5-tricianobenceno	Rojo azulado
12	Sal trisódica de ácido 1-hidroxi-2-(1-sulfonaft-2-ilazo)-8-ω-(N-butilamino)acetilaminonaftaleno-3,6-disulfónico	5-cloro-2:4:6-trifluor-isoftalonitrilo	"
13	Sal trisódica de ácido 1-hidroxi-2-(1-sulfonaft-2-ilazo)-8-ω-(N-bencilamino)acetilaminonaftaleno-3,6-disulfónico	5-cloro-2:4:6-trifluor-isoftalonitrilo	Rojo azulado
14	Sal trisódica de ácido 1-hidroxi-2-(1-sulfonaft-2-ilazo)-8-ω-(N-butilamino)propionilaminonaftaleno-3,6-disulfónico	"	"
15	Sal trisódica de ácido 1-hidroxi-2-(1-sulfonaft-2-ilazo)-8-ω-(N-metilamino)acetilaminonaftaleno-4,6-disulfónico	"	"

I	II	III	IV
16	Sal disódica de ácido 1-hidroxi-2-(4-metoxi-2-sulfofenilazo)-6- ω -(N-metilamino)acetilaminonaftaleno-3-sulfónico	5-cloro-2:4:6-trifluor-isoftalonitrilo	Rojo azulado
17	"	2:4:6-trifluor-1:3:5-tricianobenceno	"
18	Sal trisódica de ácido 1-hidroxi-2-(1,5-disulfo-naftil-2-ilazo)-6- ω -(N-metilamino)acetilaminonaftaleno-3-sulfónico	"	Naranja
19	Sal trisódica de ácido 1-hidroxi-2-(1,5-disulfonaftil-2-ilazo)-6- ω -(N-metilamino)-acetilaminonaftaleno-3-sulfónico	5-cloro-2:4:6-trifluor-isoftalonitrilo	Naranja
20	Sal trisódica de 1-hidroxi-2-(1,5-disulfonaft-2-il-azo)-6- ω -(N ^m -metilamino)-N-acetil-N-metilaminonaftaleno-3-sulfónico	"	"
21	Sal trisódica de ácido 1-hidroxi-2-(1,5-disulfonaft-2-il-azo-7- ω -(N-metilamino)-acetilaminonaftaleno-3-sulfónico	"	Rojo
22	Sal trisódica del complejo de cobre de ácido 1-hidroxi-2-(3-cloro-5-sulfo-2-hidroxifenilazo-8- ω -(N-metilamino)acetilaminonaftaleno-3,6-disulfónico	"	Violeta
23	Sal trisódica del complejo de cobre de ácido 1-hidroxi-2-(3,5-disulfo-2-hidroxifenilazo-6- ω -(N-metilamino)acetilaminonaftaleno-3-sulfónico	"	Rojo sangre

I	II	III	IV
24	Sal trisódica del complejo de cobre de ácido 1-hidroxí-2-4-(2,5-disulfofenilazo)-5-metil-2-hidroxifenilazo-6- ω -(N-metilaminoacetilamino-naftaleno-3-sulfónico	5-cloro-2:4:6-trifluorisoftalonitrilo	Azul marino
25	Sal trisódica de ácido 2-(4-metilaminoacetilamino-2-ureidofenilazo)naftaleno-3,6,8-trisulfónico	"	Amarillo
26	Sal trisódica de 1-(4-sulfofenil)-3-carboxi-4-(4-metilaminoacetilamino-2-sulfofenilazo)-5-pirazolona	"	"
27	Sal trisódica de 1-(3-metilaminoacetilaminofenil)-3-carboxi-4-(1,5-disulfonaft-2-ilazo)-5-pirazolona	"	"
28	Sal disódica de ácido 2-(4-metilaminoacetilamino-2-ureidofenilazo)naftaleno-6:8-disulfónico	2:4:5:6-tetrafluorisoftalonitrilo	"

EJEMPLO 29

Se agitan 7,7 partes del producto de condensación obtenido por reacción de 5-cloro-2,4,6-trifluorisoftalonitrilo con 2-sulfo-5-aminoanilina, en 200 partes de agua, disuelto por adición de una solución de carbonato sódico 2N y se enfría a 0-5°C. Se añaden luego 7 partes de ácido clorhídrico concentrado y la suspensión se diazota por adición gota a gota de 10 partes de solución de nitrito sódico 2N manteniendo la temperatura en 0-5°C. La mezcla se agita durante 2 horas más a

0-5°C y se añade entonces en porciones a una solución de 14,8 partes de la sal tetrasódica de ácido 1-hidroxi-7-(1,5-disulfonaft-2-ilazo)-8-aminonaftaleno-3,6-disulfónico disuelto en 200 partes de agua, manteniendo el pH en 7-8 por adición, según sea necesario, de solución de carbonato sódico 2N y manteniendo la temperatura en 0-5°C. La mezcla se agita durante la noche a 0-5°C, se salifica (20% p/v), se filtra y se seca.

El producto es un colorante azul que tiñe el algodón a 40°C, en una tonalidad azul marino con excelentes propiedades de solidez.

La condensación de 5-cloro-2,4,6-trifluorisoftalonitrilo con 2-sulfo-5-aminoanilina, se efectúa como sigue:

Se disuelven 9,75 partes de 2-sulfo-5-aminoanilina por adición de carbonato sódico 2N. A esta solución, a 20°C, se añade una solución de 10,8 partes de 5-cloro-2,4,6-trifluorisoftalonitrilo en acetona. El pH se mantiene en 5-6 y la temperatura a 20°C durante 5 horas. La solución así obtenida se tamiza y se acidifica a pH 3-3,5-se recoge el precipitado por filtración y se seca para dar 14,5 partes de producto.

La siguiente Tabla proporciona otros ejemplos de colorantes obtenidos según la invención, que pueden prepararse sustituyendo las 14,8 partes de la sal tetrasódica de ácido 1-hidroxi-7-(1,5-disulfonaft-2-ilazo)-8-aminonaftaleno-3,6-disulfónico con una cantidad equivalente del compuesto indicado en la columna II de la tabla y sustituyendo 7,7 partes de 5-cloro-2,4,6-trifluorisoftalonitrilo por una cantidad equivalente del compuesto aromático halogenado indicado en la columna III de la tabla. La columna IV indica el color del tejido resultante sobre algodón.

I	II	III	IV
30	Sal tetrasódica de ácido 1-hidroxi-7-(2:5-disulfofenilazo)-8-aminonaftaleno-3:6-disulfónico	5-cloro-2:4:6-trifluor-isoftalonitrilo	Azul
31	"	2:4:6-trifluor-1:3:5-tricianobenceno	"
32	Sal tetrasódica de ácido 1-hidroxi-7-(1:5-disulfonaft-2-ilazo)-8-aminonaftaleno-3:6-disulfónico	"	"
33	Sal disódica de 1-(4-sulfofenil)-3-carboxi-5-pirazolona	5-cloro-2:4:6-trifluor-isoftalonitrilo	Amarillo
34	Sal disódica de ácido 2-naftol-3,6-disulfónico	"	Naranja
35	Sal monosódica de ácido 1-acetilamino-8-naftol-3,6-disulfónico	"	Rojo

EJEMPLO 36

Se disuelven 7,5 partes de la sal trisódica de ácido 1-hidroxi-2-(1-sulfo-5-aminometilnaft-2-ilazo)-8-benzoilaminonaftaleno-3,5-disulfónico (preparado como se describe en el ejemplo 3 de la Patente británica No. 1.431.322) en 1.400 partes de agua a 30°C y se añaden 2,5 partes de 5-cloro-2,4,6-trifluorisoftalonitrilo disuelto en 20 partes de acetona. La mezcla agitada se mantiene a pH 7,5-8 por adición, según sea necesario, de solución de sosa cáustica 2N y la temperatura se mantiene a 30°C hasta terminar la reacción. La solución se salifica (5% p/v), se filtra y se seca para dar 7,6 partes del pro-

ducto.

Cuando se utiliza para teñir algodón a partir de baños de teñido acuosos a 40°C, en presencia de sal, y ceniza de sosa, se obtiene una tonalidad roja atractiva con excelentes propiedades de solidez.

La siguiente tabla proporciona otros ejemplos de colorantes de la invención que pueden obtenerse sustituyendo las 7,5 partes de la sal tetrasódica de ácido 1-hidroxi-2-(1-sulfo-5-aminometilnaft-2-ilazo-8-benzoilaminonaftaleno-3,5-disulfónico por una cantidad equivalente del compuesto indicado en la columna II de la tabla y sustituyendo las 2,5 partes de 5-cloro-2,4,6-trifluorisoftalonitrilo por una cantidad equivalente del compuesto aromático halogenado indicado en la columna III de la tabla. La columna IV indica el color del tejido resultante sobre algodón.

I	II	III	IV
37	Sal trisódica de ácido 1-hidroxi-2-(1-sulfo-5-amino metilnaft-2-ilazo)-8-benzoilaminonaf taleno-3,6-disulfónico	5-cloro-2:4:6-trifluorisoef talonitrilo	Rojo
38	"	2:4:6-trifluor-1:3:5-triciano-benceno	Rojo
39	Sal trisódica de ácido 1-hidroxi-2-(1-sulfo-5-amino metilnaft-2-ilazo)-6-benzoilaminonaf taleno-3,5-sulfónico	"	Rojo

I	II	III	IV
40	Sal disódica de 1-(2,5-dicloro-4-sulfofenil-3-metil-4-(1-sulfo-5-aminometil-naft-2-ilazo)-5-pirazolona	5-cloro-2:4:6-trifluorisoftalónitrilo	Amarillo
41	Sal disódica de 1-(4-sulfofenil)-3-carboxi-4-(1-sulfo-5-aminometilnaft-2-ilazo)-5-pirazolona	"	"
42	Sal tetrasódica de ácido 1-hidroxi-2-(5-aminometil-1:7-disulfonaft-2-ilazo)-8-benzoilaminonaftaleno-3:5-disulfónico	"	"
43	"	2:4:6-trifluor-1:3:5-tricianobenceno	Rojo
44	Sal tetrasódica de ácido 1-hidroxi-2-(5-aminometil-1:7-disulfonaft-2-ilazo)-8-benzoilaminonaftaleno-3:6-disulfónico	"	"
45	"	5-cloro-2:4:6-trifluorisoftalónitrilo	"
46	Sal disódica de ácido 1-hidroxi-2-(1-sulfo-5-aminometilnaft-2-ilazo)-6-acetilaminonaftaleno-3-sulfónico	"	Naranja
47	Sal disódica de ácido 1-hidroxi-2-(1-sulfo-5-aminometilnaft-2-ilazo)-6-(N-acetil-N-metilamino)naftaleno-3-sulfónico	"	"
48	Sal trisódica de ácido 1-hidroxi-2-(5-aminometil-1:7-disulfonaft-2-ilazo)-6-acetilaminonaftaleno-3-sulfónico	"	Naranja
49	Sal trisódica de ácido 1-hidroxi-2-(5-aminometil-1:7-disulfonaft-2-ilazo)-6-ureidonaftaleno-3-sulfónico	"	"

I	II	III	IV
50	Sal disódica de ácido 1-hidroxi-2-(1-sulfo-5-aminometilnaft-2-ilazo)-7-acetilaminonaftaleno-3-sulfónico	5-cloro-2:4:6-trifluorisoftalónitrilo	Rojo
51	Sal tetrasódica de ácido 1-hidroxi-2- $\sqrt{4}$ -(1-sulfo-5-aminometilnaft-2-ilazo-6-sulfonaft-1-ilazo)-8-acetilaminonaftaleno-3,6-disulfónico	"	Rojo
52	Sal pentasódica de ácido 1-hidroxi-2-(1-sulfo-5-aminometilnaft-2-ilazo)-7-(2,5-disulfofenilazo)-8-amino-naftaleno-3,6-disulfónico	5-cloro-2:4:6-trifluorisoftalónitrilo	Azul marino
53	Sal trisódica de ácido 1-hidroxi-2-(1-sulfo-5-aminometilnaft-2-ilazo)-8-acetilaminonaftaleno-3,6-disulfónico	2:4:5:6-tetrafluorisoftalónitrilo	Rojo azulado
54	Sal trisódica de ácido 1-hidroxi-2-(1-sulfo-5-aminometilnaft-2-ilazo)-8-acetilaminonaftaleno-3,6-disulfónico	"	Rojo
55	Sal tetrasódica de ácido 1-hidroxi-2-(5-aminometil-1:7-disulfonaft-2-ilazo)-8-acetilaminonaftaleno-3:6-disulfónico	"	Rojo azulado
56	"	5-cloro-2:4:6-trifluorisoftalónitrilo	
57	Sal trisódica de ácido 1-hidroxi-2- $\sqrt{4}$ -(5-aminometil-4-metil-2-sulfofenilazo)-6-sulfonaft-1-ilazo)-6-acetilaminonaftaleno-3-sulfónico	"	Violeta azulado

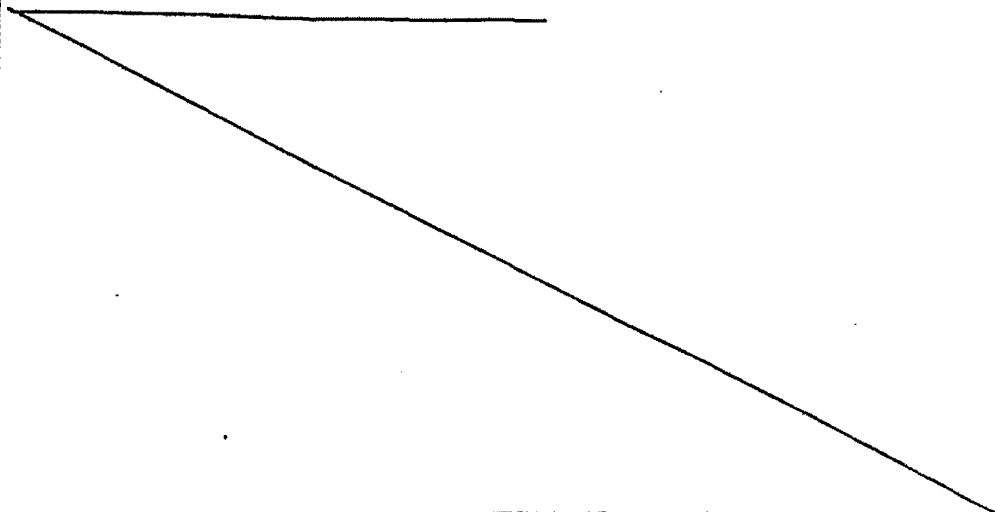
I	II	III	IV
58	Sal trisódica del complejo de cobre de ácido 1-hidroxí-2-4-(5-aminometil-4-metil-2-sulfofenilazo)-5-metil-2-hidroxifenilazo-8-acetilaminonaftaleno-3,6-disulfónico	5-cloro-2:4:6-trifluorisoestalonitrilo	Azul marino
59	Sal tetrasódica de ácido 1-hidroxí-2-4-(4-aminoetil-2-sulfofenilazo)-2-metoxifenilazo/naftaleno-3,6,8-trisulfónico	"	Violeta azulado
60	Sal disódica de 5-(5-aminometil-4-metil-2-sulfofenilazo)-1-etil-6-hidroxí-4-metil-3-sulfopirid-2-ona	"	Amarillo
61	Sal pentasódica de ácido 1-hidroxí-2-(5-aminoetil-4-metil-4-metil-2-sulfofenilazo)-7-(1,5-disulfonaft-2-ilazo)-8-aminonaftaleno-3,6-disulfónico	"	Azul marino
62	Sal tetrasódica de ácido 1-hidroxí-2-(2:4-disulfo-5-aminometilfenilazo)-8-acetilaminonaftaleno-3:6-disulfónico	"	Rojo
63	"	2:4:6-trifluoro-1:3:5-tricianobenceno	Rojo
64	Sal tetrasódica de ácido 1-hidroxí-2-(2:4-disulfo-5-aminometilfenilazo)-8-benzoilaminonaftaleno-3:6-disulfónico	"	Rojo
65	"	2:4:6-tricloro-1:3:5-tricianobenceno	Rojo
66	"	5-cloro-2:4:6-trifluorisoestalonitrilo	Rojo

I	II	III	IV
67	Sal tetrasódica de ácido 1-hidroxi-2-(2:4-disulfo-5-aminometilfenilazo)-8-benzoilaminonaftaleno-3:5-disulfónico	5-cloro-2:4:6-trifluorisoftalonitrilo	
68	"	2:4:6-trifluor-1:3:5-tricianobenceno	
69	Sal tetrasódica de ácido 1-hidroxi-2-(2:4-disulfo-5-N-metilaminometilfenilazo)-8-acetilaminonaftaleno-3:6-disulfónico	5-cloro-2:4:6-trifluorisoftalonitrilo	Rojo
70	Sal disódica de 4-(2:4-disulfo-5-N-metilamino-metilfenilazo)-3-ureidoanilina	5-cloro-2:4:6-trifluorisoftalonitrilo	Amarillo
71	Sal disódica de 1-fenil-3-metil-4-(2:4-disulfo-5-N-metilaminometilfenilazo)-5-amino-pirazol.	"	Amarillo
72	Sal disódica de 2:6-diamino-3-(2:4-disulfo-5-N-metilaminometilfenilazo)-4-metil-5-cianopiridina	"	"
73	"	2:4:6-trifluor-1:3:5-dicianobenceno	Amarillo
74	Sal hexasódica de ácido 1-hidroxi-2-(2:4-disulfo-5-amino-metilfenilazo)-7-(1:5-disulfonaft-2-ilazo)-8-aminonaftaleno-3:6-disulfónico	"	Azul
75	"	5-cloro-2:4:6-trifluorisoftalonitrilo	Azul

EJEMPLO 76

Se disuelven 6,1 partes de la sal trisódica de 3-ureido-4-(3,6,8-trisulfonaft-2-ilazo)anilina en 50 partes de agua por calentamiento y la solución se enfría a 40°C. A la mezcla se añade una solución de 2,2 partes de 5-cloro-2,4,6-tri-
5 fluorisoeftalonitrilo en 10 partes de acetona y el pH se mantiene en 7-8 por adición, según sea necesario, de carbonato sódico y la temperatura en 35-40°C hasta que la reacción se completa esencialmente. Se añaden entonces sal (10% p/v) y el colorante amarillo precipitado se recoge por filtración y se seca in vacuo
10 a 20°C, para dar 2,2 partes de producto. Este colorante se utiliza para teñir algodón en una tonalidad amarillo brillante por aplicación a 40°C en presencia de un agente aceptor de ácido.

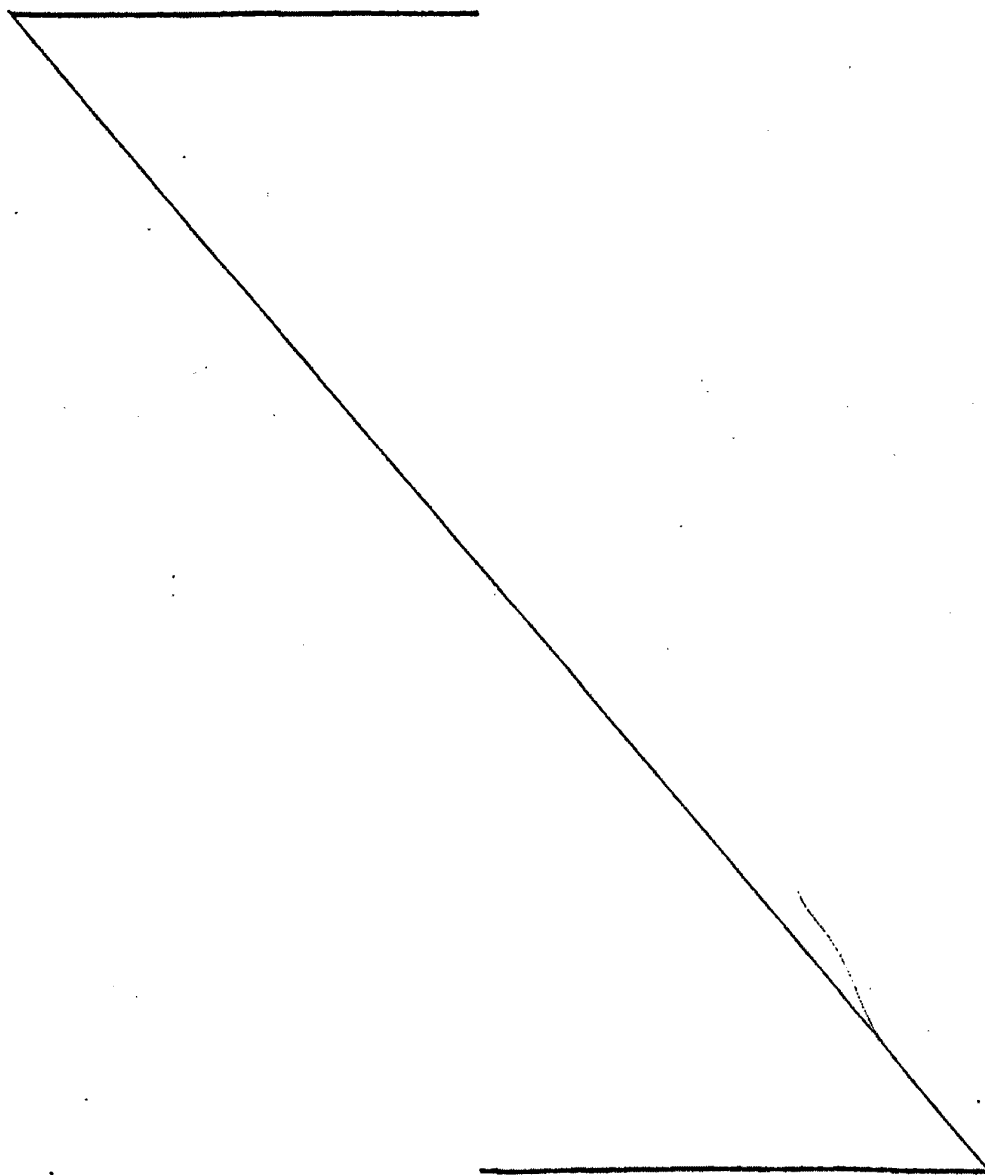
La siguiente tabla proporciona otros ejemplos de
15 colorantes de la invención que pueden obtenerse sustituyendo las 6,1 partes de la sal trisódica de 3-ureido-4-(3,6,8-trisulfonaft-2-ilazo)anilina por una cantidad equivalente del compuesto indicado en la columna II de la tabla. La columna III de la tabla indica el color producido cuando el colorante resultante se
20 aplica a algodón.



I	II	III
77	Sal disódica de ácido 1-amino-4-(3-amino-2,4,6-trimetilanilino)antraquinona-2,5-disulfónico	Azul
78	Sal disódica de ácido 6-amino-1-hidroxi-2-(2-sulfofenilazo)naftaleno-3-sulfónico	Naranja
79	Sal trisódica del complejo de cobre de ácido 6-amino-1-hidroxi-2-(4-(2,5-disulfofenilazo)-2-hidroxi-5-metilfenilazo)naftaleno-3-sulfónico	Azul marino
80	Sal disódica de ácido 2-(4-amino-2-metilfenilazo)-naftaleno-4,8-disulfónico	Amarillo
81	Sal disódica de ácido 2-(4-amino-2-acetilaminofenilazo)naftaleno-5,7-disulfónico	"
82	Sal disódica de ácido 4-nitro-4-aminoestilbeno-2,2-disulfónico	"
83	Sal disódica de 1-(2-aminoetil)-3-(1,5-disulfonaft-2-ilazo)-6-hidroxi-4-metilpirid-2-ona	"
84	Sal trisódica de ácido 3-(2-aminoetilsulfamoil)-ftalocianina de cobre de 2,2,8,3-trisulfónico	Turquesa
85	Sal trisódica del complejo de cobre de N-(2-hidroxi-5-sulfo-3-aminofenil)-N-(2-carboxi-4-sulfofenil)-ms-fenilformazan.	
86	Sal disódica de ácido 3,10-di-(2-aminoetilamino)-6,13-diclorotrifendioxazina-4,11-disulfónico	"
87	Sal trisódica de ácido 1-hidroxi-2-(1-sulfonaft-2-ilazo-8-(3-aminobenzoilamino)naftaleno-3,6-disulfónico	Rojo
88	Sal trisódica de ácido 1-hidroxi-2-(1,5-disulfonaftil-2-ilazo)-8-(3-aminobenzoilamino)naftaleno-3,6-disulfónico	"

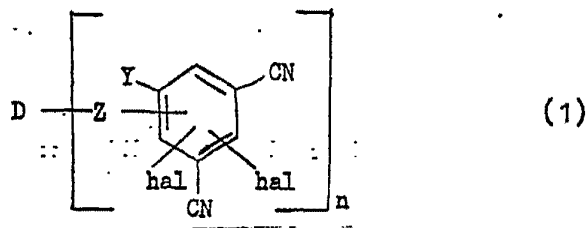
Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

5

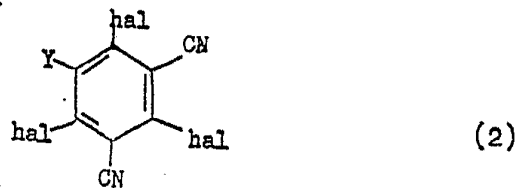


REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para preparar colorantes conteniendo al menos un radical 1,3-dicianobenceno, de fórmula:



5 en la que D es un residuo cromofórico, n es un entero positivo, Z es O, S ó $\begin{matrix} R \\ | \\ N \end{matrix}$ enlazado a la posición 2, 4 ó 6 del núcleo benceno, R es H, alquilo opcionalmente sustituido o arilo opcionalmente sustituido, cada hal representa independientemente un átomo de halógeno que ocupa una de las restantes posiciones
10 2, 4 y 6 del núcleo benceno e Y es H o un sustituyente atraedor de electrones; caracterizado porque comprende hacer reaccionar un compuesto cromofórico que contiene n grupos de fórmula OH, SH ó $\begin{matrix} N-H \\ | \\ R \end{matrix}$ con n moles de un compuesto de fórmula:



15 en donde n, R, X, Y y hal se definen como anteriormente.

2.- Procedimiento para preparar colorantes conteniendo al menos un radical 1,3-dicianobenceno, tal y como

queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 44 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 4 ABR. 1979

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

J. M. GONZÁLEZ ACERO Y PÉREZ
P. P.

5