



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 359 907**

51 Int. Cl.:
C09B 62/085 (2006.01)
C09B 62/51 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **02790450 .7**
96 Fecha de presentación : **28.11.2002**
97 Número de publicación de la solicitud: **1453919**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **08.09.2004**

54 Título: **Colorantes azoicos reactivos, el método de producción y uso de los mismos.**

30 Prioridad: **30.11.2001 DE 101 59 001**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
30.05.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
30.05.2011

73 Titular/es:
DYSTAR COLOURS DEUTSCHLAND GmbH
Industriepark Höchst
65926 Frankfurt am Main, DE

72 Inventor/es: **Meier, Stefan;**
Russ, Werner y
Wörner, Jörg

74 Agente: **Ungría López, Javier**

ES 2 359 907 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

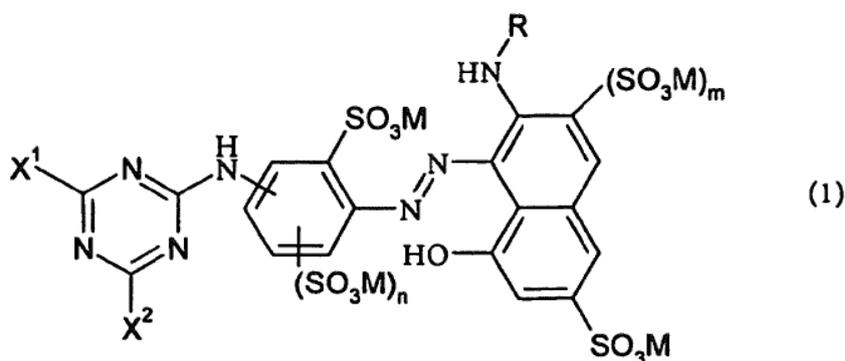
DESCRIPCIÓN

Colorantes azoicos reactivos, el método de producción y uso de los mismos.

5 La presente invención figura en el campo de los colorantes fibrorreactivos. De los documentos DE-A-4434989, DE 19600765, DE 19810906 y EP-A 922735, ya se conocen colorantes que presentan similitudes estructurales con los colorantes según la invención descritos a continuación, pero que se distinguen respecto de los anclajes reactivos o en el tipo de los componentes de acoplamiento. Lo último se refiere también al documento WO02/16504 A1, cuyo componente de acoplamiento presenta un grupo amino sulfometilado. Estos colorantes conocidos presentan una serie de desventajas técnicas en la tinción de materiales textiles que se debía mejorar.

Sorprendentemente, se halló ahora que los siguientes colorantes de la fórmula general (1) se alejan ventajosamente de los colorantes conocidos.

15 La presente invención se refiere a colorantes reactivos de la fórmula general (1)

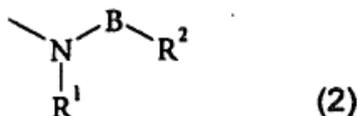


en donde

R representa hidrógeno o alquilo,

X¹ es halógeno, amino, amino eventualmente sustituido, o X²,

20 X² es un sustituyente de la fórmula general (2)



en donde

25 R¹ representa arilo sustituido o no sustituido,

B es alquileno, que puede estar interrumpido por un átomo de oxígeno; y

R² es un radical -SO₂CH=CH₂ o -SO₂CH₂CH₂Z, en donde Z representa un grupo que se puede eliminar por acción de álcali;

n y m representa 0 ó 1 y

30 M representa hidrógeno, amonio, un metal alcalino o el equivalente de un metal alcalinotérreo.

En la fórmula general (1), un metal alcalino que representa M puede ser en especial litio, sodio y potasio, mientras que como metal alcalinotérreo se tiene en cuenta en especial el calcio. Con preferencia, M representa hidrógeno o sodio.

35 Halógeno que representa X¹ es en especial flúor o cloro, y amino sustituido es en especial amino que está sustituido con un radical arilo que lleva uno o varios radicales fibrorreactivos -SO₂CH=CH₂ o -SO₂CH₂CH₂Z', en donde Z' representa un grupo que se puede eliminar por acción de álcali. Con preferencia, el amino está sustituido con m-sulfatoetilsulfonilfenilo o p-sulfatoetilsulfonilfenilo. El alquilo que representa R es, con preferencia, alquilo (C₁-C₈) y con preferencia especial, alquilo (C₁-C₄). Los ejemplos tales grupos alquilo son metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, i-butilo, sec.-butilo y ter.-butilo.

45 El arilo que representa R¹ es, en especial fenilo que se puede estar mono- o polisustituido, por ejemplo, con alquilo (C₁-C₄), alcoxi (C₁-C₄), cloro, flúor o el grupo SO₃H. Con preferencia, R¹ es un fenilo o un radical arilo que lleva un grupo sulfuro.

El alquileno que representa B es, con preferencia, alquileno (C₁-C₈) y con preferencia especial, alquileno (C₁-C₄).

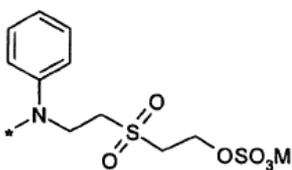
Los ejemplos de tales grupos alquileo son metileno, etileno, n-propileno, i-propileno y butileno. Un alquileo interrumpido por un átomo de oxígeno es, con preferencia, el grupo $-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2$.

5 Los radicales que representan Z, que se pueden eliminar por acción de álcali, es decir, también en condiciones de tinción, son, por ejemplo, cloro, bromo, sulfato, tiosulfato, fosfato, alcanoil (C_2-C_5)-oxi tales como, por ejemplo, acetiloxi, benzoiloxi, sulfobenzoiloxi o p-toluisulfoniloxi, en donde se prefiere el sulfato.

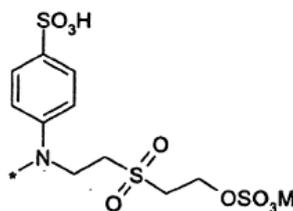
10 Los grupos "sulfato", "tiosulfato" y "fosfato" incluyen tanto su forma ácida como también su forma salina. Conforme a ello, corresponden los grupos tiosulfato de la fórmula general $-S-SO_3M$, grupos fosfato de la fórmula general $-OPO_3M_2$ y grupos sulfato de la fórmula general $-OSO_3M$, en los que M posee el significado antes mencionado.

Los colorantes reactivos preferidos según la invención son aquellos de la fórmula general (1), en los que el radical de la fórmula general (2) corresponde a uno de los radicales (2-1) a (2-4)

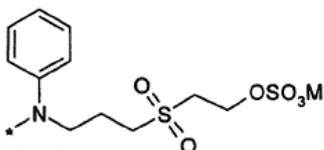
(2-1)



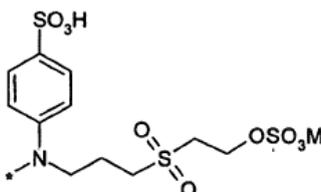
(2-2)



(2-3)



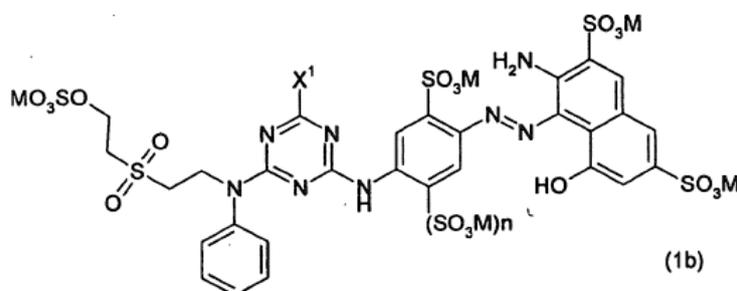
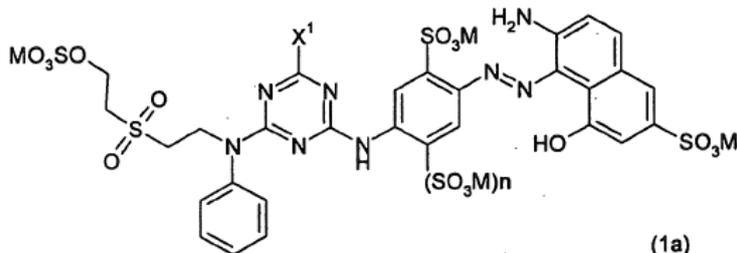
(2-4)



15

en donde M se define como se indicó con anterioridad.

Se prefieren en especial los colorantes según la invención de las fórmulas (1a) a (1b)



20 en donde M, n y X^1 tienen el significado indicado con anterioridad.

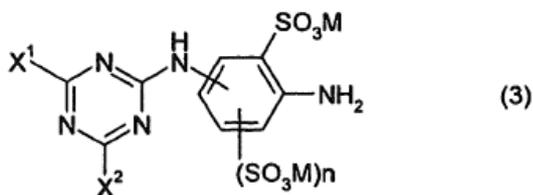
Los colorantes reactivos de la fórmula general (1) según la invención están presentes, por lo general, como preparación en forma sólida o líquida (disuelta). En forma sólida, contienen en general sales electrolíticas usuales en colorantes hidrosolubles y en especial en colorantes fibrorreactivos, tales como cloruro de sodio, cloruro de potasio y

sulfato de sodio, y además pueden contener los excipientes usuales en colorantes comerciales tales como sustancias amortiguantes que pueden regular un valor pH en solución acuosa de entre 3 y 7, tales como acetato de sodio, borato de sodio, hidrógeno-carbonato de sodio, dihidrógeno-fosfato de sodio, citrato trisódico e hidrógeno-fosfato disódico, pequeñas cantidades de desecantes o, en caso de que estén presentes en solución líquida acuosa (incluyendo el contenido de espesantes como son habituales en caso de pastas de impresión), sustancias que garantizan la durabilidad de estas preparaciones tales como, por ejemplo, agentes antimoho. Los colorantes reactivos de la fórmula general (1) según la invención están presentes como polvo colorante o como granulado colorante con un contenido del 10 al 80% en peso, respecto del polvo o del granulado, en una sal electrolítica también denominada agente de regulación. Los granulados presentan especialmente tamaños de grano de 50 a 500 μm . Estas preparaciones sólidas pueden contener, además, las sustancias amortiguantes mencionadas en una cantidad total de hasta el 10% en peso, respecto de la preparación. Siempre que los colorantes estén presentes en solución acuosa, el contenido total del colorante en estas soluciones acuosas es de hasta aproximadamente el 50% en peso, como, por ejemplo, entre el 5 y el 50% en peso, en donde el contenido de sal electrolítica en estas soluciones acuosas está con preferencia por debajo del 10% en peso, respecto de la solución acuosa. Las soluciones acuosas (preparaciones líquidas) pueden contener las sustancias amortiguantes mencionadas, por lo general, en una cantidad de hasta el 10% en peso, con preferencia, de hasta el 2% en peso.

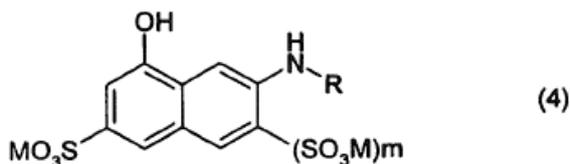
Los colorantes reactivos de la fórmula general (1) según la invención pueden poseer una estructura diferente con el mismo cromóforo respecto del grupo fibrorreactivo R^2 . En especial, con un mismo cromóforo R^2 , puede significar, por un lado, $-\text{SO}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ y, por otro, $-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Z}$, con preferencia especial, β sulfatoetilsulfonilo. En este caso, la proporción del colorante en forma de vinilsulfonilo puede estar en aproximadamente un 30% en moles, respecto del correspondiente cromóforo colorante. Con preferencia, la proporción de colorante de vinilsulfonilo a colorante sustituido con β -etilo está en la relación molar de entre 5:95 y 30:70.

Además, son objeto de la presente invención procedimientos para la preparación de colorantes reactivos de la fórmula general (1).

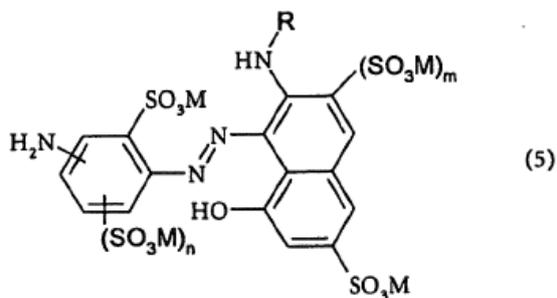
Se pueden obtener diazotando, por ejemplo, un compuesto de la fórmula general (3)



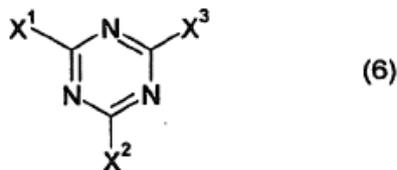
en donde X^1 , X^2 , M y n se definen como se indicó con anterioridad, y haciéndolo reaccionar con un compuesto de la fórmula (4).



De modo alternativo también se puede condensar un compuesto de la fórmula general (5)

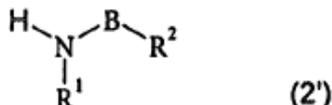


en donde R, M, m y n se definen como con anterioridad, con una halogentriazina de la fórmula general (6)



en donde X^1 y X^2 se definen como con anterioridad y X^3 es flúor o cloro.

5 El compuesto de la fórmula general (6), a su vez, se puede obtener como trifluorotriazina o triclorotriazina y uno o dos compuestos de la fórmula general (2').



10 Los compuestos de la fórmula general (1), en los que X^2 representa un radical de la fórmula general (2), también se pueden preparar de forma alternativa por reacción de un compuesto de la fórmula general (5) con trihalogentriazina y posterior condensación con una amina de la fórmula general (2').

10 Los colorantes de la fórmula general (1), en los que X^1 es igual a X^2 y no es halógeno, se obtienen por condensación de colorantes de la fórmula general (1), en los que X^1 es igual a halógeno, por reacción con una amina reactiva de la fórmula general (2') en solución acuosa.

15 Los compuestos de la fórmula general (3) son accesibles por diversas vías.

20 Si X^2 equivale a un radical de la fórmula (2), así se obtienen los productos de condensación por reacción de halogentriazinas (6) con ácidos diaminobencensulfónicos o ácidos diaminobencendisulfónicos, con preferencia, ácido 1,3-diaminobencen-4-sulfónico, ácido 1,4-diaminobencen-2-sulfónico, así como ácido 1,4-diaminobencen-2,5-disulfónico y ácido 2,4-diaminobencen-1,5-disulfónico, o por condensación de una tricloro- o trifluorotriazina con ácidos diaminobencensulfónicos o ácidos diaminobencendisulfónicos y posterior condensación con una amina de la fórmula general (2').

25 Las reacciones de diazotación, acoplamiento y condensación antes mencionadas son conocidas por el especialista en sí y se pueden ejecutar del modo usual descrito en general, en la literatura pertinente.

30 Los colorantes de la fórmula general (1) según la invención se obtienen como solución o suspensión con los procedimientos de preparación antes descritos y se pueden aislar por desalinización. También se pueden secar por pulverización, también es posible una evaporación de la solución o de la suspensión.

35 Los colorantes reactivos de la fórmula general (1) según la invención poseen valiosas propiedades de aplicación técnica. Se usan para la tinción y la impresión de materiales con contenido de grupos hidroxilo y/o carbonamida, por ejemplo, en forma de formas planas como papel y láminas, como, por ejemplo, de poliamida o en la masa como, por ejemplo, de poliamida y poliuretano, pero en especial en forma de fibras de los materiales mencionados. Con preferencia, se usan para la tinción y la impresión de materiales fibrosos con contenido de celulosa de todo tipo. Además, son apropiados también para la coloración o la impresión de fibras con contenido de grupos hidroxilo que están contenidos en tejidos mixtos, por ejemplo, de mezclas de algodón con fibras de poliéster o fibras de poliamida. También es posible imprimir con ellos textiles o papel según el procedimiento de chorro de tinta.

40 De esta manera, la presente invención también se refiere al uso de los colorantes reactivos de la fórmula general (1) según la invención para la coloración o la impresión de los materiales mencionados o procedimientos para la coloración o la impresión de tales materiales en formas de procedimiento en sí usuales, en donde se usan uno o varios colorantes reactivos de la fórmula general (1) según la invención como colorantes.

45 Ventajosamente, las soluciones producidas en la síntesis de los colorantes reactivos de la fórmula general (1) según la invención, eventualmente después de la adición de una sustancia tamponante, opcionalmente también después de concentrar o diluir, se añaden directamente como preparación líquida para uso colorante.

50 Con preferencia, los materiales mencionados se aplican en forma de materiales fibrosos, en especial en forma de fibras textiles, como tejidos o hilos, como en forma de madejas o cuerpos enrollados.

Los materiales con contenido de grupos hidroxilo son aquellos de origen natural o sintético como, por ejemplo, materiales de fibras celulósicas o sus productos regenerados y alcoholes polivinílicos. Los materiales de fibras

celulósicas son, con preferencia, algodón, pero también otras fibras vegetales tales como lino, cáñamo, yute y fibras de ramio. Las fibras celulósicas regeneradas son, por ejemplo, rayón y seda artificial de viscosa.

5 Los materiales con contenido de grupos carboxamida son, por ejemplo, poliamidas y poliuretanos sintéticos y naturales, en especial en forma de fibras, por ejemplo, lana y otros pelos animales, seda, cuero, poliamida-6,6, poliamida-6, poliamida-11 y poliamida-4.

10 Los colorantes reactivos de la fórmula general (1) según la invención se pueden aplicar y fijar sobre los sustratos mencionados, en especial sobre los materiales fibrosos mencionados, según las técnicas de aplicación conocidas para colorantes hidrosolubles, en especial colorantes fibrorreactivos. De esta manera, se obtienen con ellos coloraciones con muy buenos rendimientos sobre fibras celulósicas según los procedimientos de extracción de un baño prolongado, usando los más distintos agentes de unión a ácidos y eventualmente sales neutras. Se tiñe, con preferencia, en baño acuoso a temperaturas de entre 40 y 105 °C, eventualmente a una temperatura de hasta 130 °C a presión y eventualmente en presencia de auxiliares convencionales de teñido. En este caso, se puede proceder de modo que el material se introduzca en el baño caliente y éste se caliente gradualmente hasta la temperatura de coloración deseada, terminando con el proceso de teñido a esta temperatura. Las sales neutras que aceleran la extracción de los colorantes se pueden añadir al baño si se desea recién después de alcanzar la temperatura de coloración propiamente dicha.

20 Después del procedimiento de foulardado, se obtienen en fibras celulósicas asimismo rendimientos de coloración excelentes y una buena solidez de color, pudiendo fijarlo por permanencia a temperatura ambiente o mayor temperatura, por ejemplo, hasta aproximadamente 60 °C, por evaporación o con calor de secado de manera usual.

25 Asimismo según los procedimientos de impresión habituales para fibras celulósicas, que se pueden realizar en una fase –por ejemplo, por impresión con un bicarbonato de sodio o una pasta de impresión que contiene otro agente de unión a ácido y posterior evaporación de 100 a 103 °C–, o en dos fases –por ejemplo, por impresión con tinta de impresión neutra o ligeramente ácida y posterior fijación ya sea por introducción por medio de un baño alcalino caliente con contenido de electrolito o por sobrefoulardado con un baño alcalino con electrolitos y posterior permanencia o evaporación o tratamiento con calor de secado del material sobrefoulardado alcalino–, se obtienen impresiones con buena coloración con buen estado de los contornos y un fondo blanco claro. La falta de impresión depende sólo en menor medida de condiciones cambiantes de fijación.

35 En la fijación por medio de calor de secado según los procedimientos usuales de termofijación, se usa aire caliente de 120 a 200 °C. Además del vapor de agua usual de 101 a 103 °C, se puede emplear vapor sobrecalentado y vapor a presión de temperaturas de hasta 160 °C.

40 Los agentes de unión a ácidos y que producen la fijación de los colorantes sobre las fibras celulósicas son, por ejemplo, sales básicas hidrosolubles de los metales alcalinos y asimismo metales alcalinotérreos de ácidos inorgánicos u orgánicos o compuestos que liberan álcali en el calor. En especial se han de mencionar los hidróxidos de metales alcalinos y las sales de metales alcalinos de ácidos inorgánicos u orgánicos de ácidos débiles a moderados, indicando de los compuestos alcalinos, con preferencia, los compuestos de sodio y de potasio. Estos agentes de unión a ácidos son, por ejemplo, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, carbonato de sodio, bicarbonato de sodio, carbonato de potasio, formiato de sodio, dihidrógeno-fosfato de sodio, hidrógeno-fosfato disódico, tricloroacetato de sodio, silicato de potasio o fosfato trisódico.

45 Los colorantes reactivos de la fórmula general (1) según la invención se caracterizan por una alta reactividad, buena capacidad de fijación, muy buena capacidad de conformación, así como buena resistencia a la luz y la soldadura. Por ello, se pueden usar a bajas temperaturas de teñido después del procedimiento de extracción y requieren sólo tiempos breves en los procedimientos Pad-Steam. Los grados de fijación son altos y las partes no fijadas se pueden lavar con facilidad, donde la diferencia entre grado de extracción y grado de fijación es notablemente pequeña, es decir, la pérdida de jabón es muy baja. También son apropiados en especial para la impresión, sobre todo en algodón, pero también para la impresión de fibras con contenido de nitrógeno, por ejemplo, de lana o de seda o de tejidos mixtos, que contienen lana o seda.

55 Además, los colorantes reactivos de la fórmula general (1) se caracterizan en que las partes de colorante no fijadas sobre el material fibroso después del proceso de coloración se pueden lavar muy fácilmente, sin que la ropa blanca, que también se halla en el proceso de lavado, se manche con el colorante que se desprende. De ello, resultan ventajas para el proceso de coloración, en el que se ahorran ciclos de lavado y, con ello, los costos.

60 Las tinturas e impresiones fabricadas con los colorantes reactivos de la fórmula general (1) según la invención poseen, en especial sobre materiales de fibras celulósicas, una alta solidez de color y una alta estabilidad de unión de fibra-colorante, tanto en ambiente ácido como también alcalino, además de una buena solidez a la luz y muy buenas propiedades de resistencia a la humedad como resistencia al lavado, al agua, al agua de mar, sobretintura y soldadura, así como buena resistencia al plisado, planchado y fricción.

Los siguientes ejemplos sirven para explicar la invención. Las partes son partes en peso, los porcentajes representan porcentajes en peso, siempre que no se indique otra cosa. Las partes en peso se refieren a las partes en volumen como kilogramo a litro.

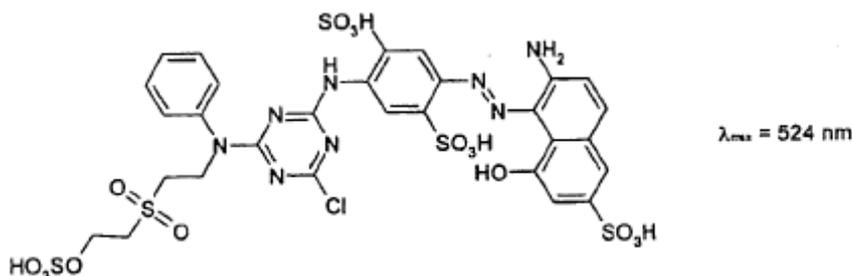
5 Los compuestos descritos como fórmula en los ejemplos se indican en forma de su ácido libre. En general, sin embargo, se preparan y aíslan en forma de sus sales de metal alcalino como sales de litio, de sodio o de potasio, y se usan en forma de sus sales para teñido. Asimismo, en la síntesis se pueden usar los compuestos de partida y componentes mencionados en los siguientes ejemplos, en especial ejemplos de las tablas, en forma del ácido libre como tales o en forma de sus sales, con preferencia, sales de metales alcalinos.

Los máximos de absorción indicados para los colorantes según la invención ($\lambda_{\text{máx}}$) en el rango visible se calcularon por medio de sus sales de metales alcalinos en solución acuosa.

15 Ejemplo 1

Se suspenden 18,4 partes de 2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina en 200 partes de agua helada durante 30 minutos a 0–5 °C. Luego se añaden en 30 minutos 30,9 partes de (2-(anilino)etil)-(2-sulfatoetil)-sulfona y se mantiene la mezcla de reacción durante la adición por alimentación paralela de solución de sosa al 15% en un valor pH de 2,5. Se agita durante 1 hora a 0–5 °C, luego se añaden 26,8 partes de ácido 1,4-diaminobencen-2,5-disulfónico y se regula con solución de sosa al 15% a pH 5,5. La mezcla de reacción se calienta luego hasta 35 °C y se agita durante 30 minutos. Se enfría hasta 10 °C, se mezcla con 6,9 partes de nitrito de sodio y se vierte la solución gota a gota en una preparación de 100 partes de hielo y 40 partes de ácido clorhídrico concentrado (al 31%). Se agita durante 1 hora y se elimina el excedente de nitrito por adición de ácido amidosulfónico. Se disuelven 23,9 partes de ácido 7-amino-1-hidroxi-naftalen-3-sulfónico en 300 partes de agua por adición de lejía sódica hasta neutralidad. Esta solución se vierte gota a gota en 30 minutos en la diazotación a 10 °C. Se ajusta un valor pH de 1,5–2,0. Se regula con solución de sosa al 15% en 30 minutos a un valor pH de 2,5 y se agita durante 3 horas con mayor temperatura. Luego se regula con solución de sosa a pH 6 y se tampona con $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$. La solución obtenida se evapora.

30 Se obtiene un colorante de la fórmula



El colorante tiñe e imprime el algodón con tonos rojos y pintas azules con buenas resistencias, en especial alta solidez a la luz.

35 De forma análoga, se obtuvieron los colorantes de los Ejemplos (2) a (32). Para ello, se hizo reaccionar la correspondiente amina reactiva con triclorotriazina y luego con el componente de condensación, se diazotó y se acopló con el componente de acoplamiento.

Ej.	Amina reactiva	Componente condensación	de	Componente de acoplamiento	Tono	$\lambda_{\text{máx}}$
2)	(2-(anilino)etil)-sulfatoetil)- sulfona	(2-ácido diaminobencen-2,5-disulfónico	1,4-	ácido 7-amino-1-hidroxi-naftalen-3,6-disulfónico	rojo	528
3)	dto.	ácido diaminobencen-1,5-disulfónico	2,4-	ácido 7-amino-1-hidroxi-naftalen-3-sulfónico	rojo	519
4)	dto.	dto.		ácido 7-amino-1-hidroxi-naftalen-3,6-disulfónico	rojo	521
5)	dto.	ácido diaminobencen-2-sulfónico	1,4-	ácido 7-amino-1-hidroxi-naftalen-3-sulfónico	rojo	517
6)	dto.	dto.		ácido 7-amino-1-hidroxi-naftalen-3,6-disulfónico	rojo	524
7)	dto.	ácido diaminobencen-4-sulfónico	1,3-	ácido 7-amino-1-hidroxi-naftalen-3-sulfónico	rojo	510
8)	dto.	dto.		ácido 7-amino-1-hidroxi-naftalen-3,6-disulfónico	rojo	514
9)	(3-(anilino)-propil)(2-sulfatoetil)-sulfona	ácido diaminobencen-2,5-disulfónico	1,4-	ácido 7-amino-1-hidroxi-naftalen-3-sulfónico	rojo	524
10)	dto.	dto.		ácido 7-amino-1-hidroxi-naftalen-3,6-disulfónico	rojo	527
11)	dto.	ácido diaminobencen-dísulfónico	2,4- 1,5-	ácido 7-amino-1-hidroxi-naftalen-3-sulfónico	rojo	519
12)	dto.	dto.		ácido 7-amino-1-hidroxi-naftalen-3,6-disulfónico	rojo	521
13)	dto.	ácido diaminobencen-2-sulfónico	1,4-	ácido 7-amino-1-hidroxi-naftalen-3-sulfónico	rojo	518
14)	dto.	dto.		ácido 7-amino-1-hidroxi-naftalen-3,6-disulfónico	rojo	524

ES 2 359 907 T3

				naftalen-3,6-disulfónico		
15)	dto.	ácido diaminobencen-4- sulfónico	1,3	ácido 7-amino-1-hidroxi- naftalen-3-sulfónico	rojo	510
16)	dto.	dto.		ácido 7-amino-1-hidroxi- naftalen-3,6-disulfónico	rojo	514
17)	(2-(4-sulfofenil- amino)-etil)-(2- sulfatoetil)sulfona	ácido diaminobencen-2,5- disulfónico	1,4	ácido 7-amino-1-hidroxi- naftalen-3-sulfónico	rojo	523
18)	dto.	dto.		ácido 7-amino-1-hidroxi- naftalen-3,6-disulfónico	rojo	528
19)	dto.	ácido diaminobencen- disulfónico	2,4 1,5	ácido 7-amino-1-hidroxi- naftalen-3-sulfónico	rojo	518
20)	dto.	dto.		ácido 7-amino-1-hidroxi- naftalen-3,6-disulfónico	rojo	522
21)	dto.	ácido diaminobencen-2- sulfónico	1,4	ácido 7-amino-1-hidroxi- naftalen-3-sulfónico	rojo	517
22)	dto.	ácido diaminobencen-2- sulfónico	1,4	ácido 7-amino-1-hidroxi- naftalen-3,6-disulfónico	rojo	525
23)	dto.	ácido diaminobencen-4- sulfónico	1,3	ácido 7-amino-1-hidroxi- naftalen-3-sulfónico	rojo	511
24)	dto.	dto.		ácido 7-amino-1-hidroxi- naftalen-3,6-disulfónico	rojo	515
25)	(3-(4-sulfofenil- amino)propil)-(2- sulfatoetil) sulfona	ácido diaminobencen-2,5- disulfónico	1,4	ácido 7-amino-1-hidroxi- naftalen-3-sulfónico	rojo	524
26)	dto.	dto.		ácido 7-amino-1-hidroxi- naftalen-3,6-disulfónico	rojo	528
27)	dto.	ácido diaminobencen- disulfónico	2,4 1,5	ácido 7-amino-1-hidroxi- naftalen-3-sulfónico	rojo	519

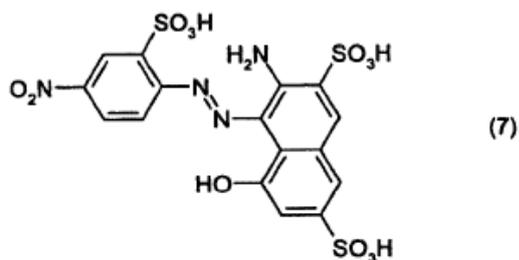
28)	dto.	dto.	ácido 7-amino-1-hidroxi-naftalen-3,6-disulfónico	rojo	522
29)	dto.	ácido 1,4-diaminobencen-2-sulfónico	ácido 7-amino-1-hidroxi-naftalen-3-sulfónico	rojo	518
30)	dto.	dto.	ácido 7-amino-1-hidroxi-naftalen-3,6-disulfónico	rojo	523
31)	dto.	ácido 1,3-diaminobencen-4-sulfónico	ácido 7-amino-1-hidroxi-naftalen-3-sulfónico	rojo	510
32)	dto.	dto.	ácido 7-amino-1-hidroxi-naftalen-3,6-disulfónico	rojo	515

Ejemplo 33

5 21,8 partes de ácido 4-nitroanilín-2-sulfónico se introducen en 400 partes de agua y se neutralizan con lejía de sosa. Se añaden 6,9 partes de nitrito de sodio y se agitan hasta completar la solución.

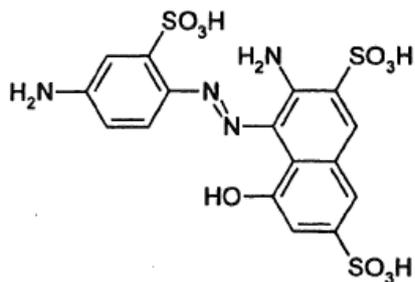
La solución se vierte gota a gota a 0-5 °C en 100 partes de hielo previamente dispuestas y 30 partes de ácido clorhídrico concentrado (al 31%) y se agita durante 60 minutos. El excedente de nitrito se elimina por adición de ácido amidosulfónico.

10 Se disuelven hasta neutralidad 31,9 partes de ácido 7-amino-1-hidroxi-naftalen-3,6-disulfónico en 300 partes de agua con lejía de sosa y se vierten gota a gota en 30 minutos a la suspensión de la sal de diazonio. La mezcla de reacción se regula lentamente con solución de sosa a un valor pH de 2 y se agita durante 1 hora. Se obtiene una solución de colorante que contiene un compuesto de la fórmula (7) en forma de un ácido libre.



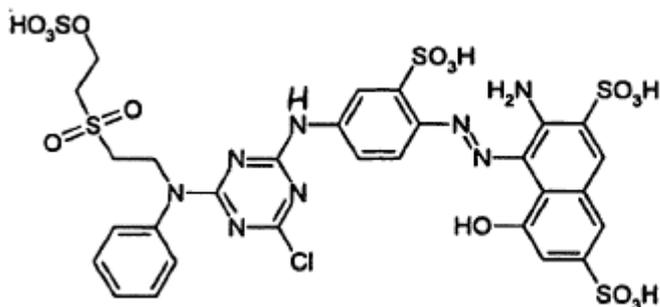
15 La solución del compuesto (7) se regula con lejía de sosa a un valor de pH de 8,5 y se calienta hasta 70 °C. Se vierte gota a gota una solución de 5,6 partes de NaHS en 50 partes de agua y se agita durante 30 minutos.

20 El objeto obtenido se precipita por adición de 150 partes de cloruro de sodio, se filtra y se lava con solución acuosa de cloruro de sodio. El compuesto obtenido corresponde en forma de su ácido libre a la fórmula (8)



(8)

- 51,9 partes del compuesto (8) se disuelven en 500 partes de agua. Se suspenden 18,4 partes de 2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina en 200 partes de agua helada durante 30 minutos a 0–5 °C. Luego se añaden en 30 minutos 30,9 partes de (2-(anilino)etil)-(2-sulfatoetil)-sulfona y se obtiene la mezcla de reacción durante la adición por alimentación paralela de solución de sosa al 15% a pH 2,5. Se agita durante 1 hora a 0–5 °C y la suspensión obtenida se añade a la solución del compuesto (8). La mezcla de reacción se regula con solución de sosa a un valor de pH de 6 y se calienta hasta 35 °C. Se agita durante 1 hora. El punto final de la reacción se calcula por medio de cromatografía en cada fina. Por adición de cloruro de potasio se precipita el colorante, se filtra y se seca.

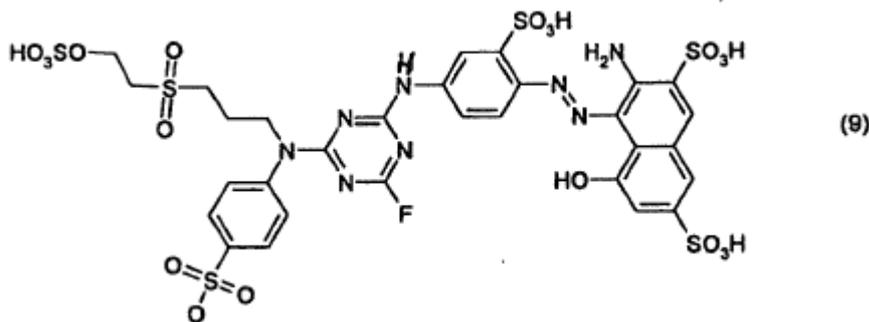
 $\lambda_{max} = 524 \text{ nm}$

- El colorante tiñe el algodón con un matiz rojo azulado.

- De forma análoga, se pueden preparar los compuestos de los Ejemplos 4) y 11), al condensar el compuesto (8) con los correspondientes derivados de triazina.
- Por variación del componente de acoplamiento en el compuesto (8), se pueden preparar los compuestos de la fórmula general (5) de acuerdo con el procedimiento arriba descrito. Estos compuestos se pueden hacer reaccionar por reacción con los correspondientes derivados de triazina en colorantes de la fórmula general (1).

Ejemplo 34

- Se disuelven 51,9 partes del compuesto (8) en 500 partes de agua, se mezclan con 4,2 partes de fluoruro de sodio y se enfrían hasta 5 °C. Luego se añaden 13,5 partes de 2,4,6-trifluorotriazina. El valor de pH primero se reduce y se regula luego a aproximadamente 4–4,5. Se agita durante 15 minutos.
- A la solución de reacción, se vierte luego gota a gota una solución acuosa neutra de 40,3 partes de (3-(4-sulfofenilamino)-propil)-(2-sulfatoetil)-sulfona, se deja calentar hasta 25 °C, manteniendo constante el valor del pH por adición de solución de sosa en 6–6,5.
- El punto final de la reacción se determina por medio de cromatografía en capa fina. Después de evaporar la solución, se obtiene un colorante de la fórmula en forma del ácido libre (9)



El colorante tiñe el algodón con una tonalidad roja con pintas azules.

De forma análoga, se pueden preparar los compuestos de los Ejemplos 35) a 41) de acuerdo con el procedimiento descrito.

5

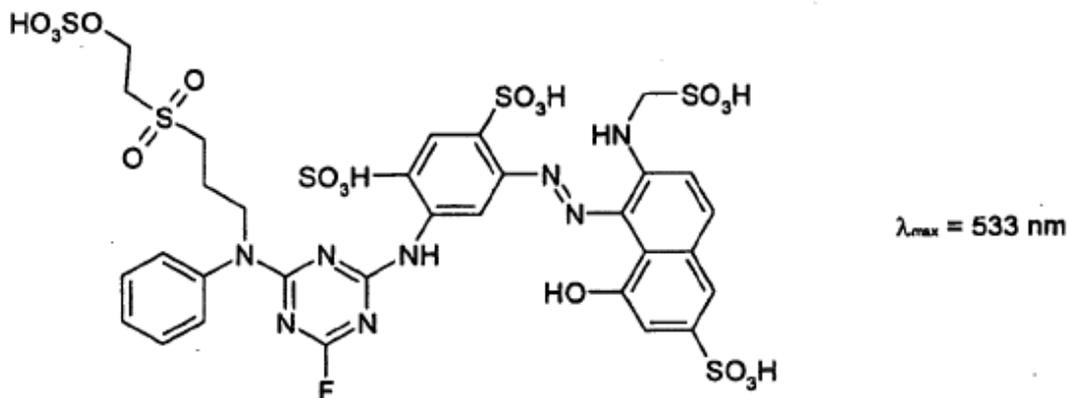
Ej.	Amina reactiva	Componente de acoplamiento en el compuesto de la fórmula (12)	Tonalidad	X _{máx}
35)	(3-(4-sulfofenil-amino)propil)-(2-sulfatoetil)-sulfona	ácido 7-amino-1-hidroxi-naftalen-3-sulfónico	rojo	518
36)	(2-(4-sulfofenil-amino)etil)-(2-sulfatoetil)-sulfona	ácido 7-amino-1-hidroxi-naftalen-3,6-disulfónico	rojo	525
37)	dto.	ácido 7-amino-1-hidroxi-naftalen-3-sulfónico	rojo	518
38)	(2-(Anilino)etil)-(2-sulfatoetil)-sulfona	ácido 7-amino-1-hidroxi-naftalen-3,6-disulfónico	rojo	524
39)	dto.	ácido 7-amino-1-hidroxi-naftalen-3-sulfónico	rojo	519
40)	(3-(anilino)propil)-(2-sulfatoetil)-sulfona	ácido 7-amino-1-hidroxi-naftalen-3,6-disulfónico	rojo	524
41)	dto.	ácido 7-amino-1-hidroxi-naftalen-3-sulfónico	rojo	518

Ejemplo no según la invención

- 10 32,3 partes de (3-(anilino)propil)-(2-sulfatoetil)-sulfona se disuelven en 200 partes de agua por adición de solución de sosa al 15% a pH 5 y se mezclan con 4,6 partes de fluoruro de sodio. Se enfría hasta 0 °C y se mezcla la solución con 13,5 partes de 2,4,6-trifluorotriazina. El valor del pH cae en principio y se regula entonces en 3,5-4,0. La mezcla de reacción se agita durante 15 minutos. Se añaden 18,8 partes de ácido 2,4-diamino-bencen-1,5-disulfónico, se regula con solución de sosa a pH 5,5 y se deja calentar hasta 20-25 °C. Se agita durante 1 hora y luego se añaden 6,9 partes de nitrito de sodio. La solución se pasa luego en 30 minutos a una preparación de 100 partes de hielo y 50 partes de ácido clorhídrico concentrado (al 31%). La solución se agita durante 1 hora, el excedente de nitrito se elimina luego por adición de ácido amidosulfónico.
- 15

5 Se disuelven hasta neutralidad 23,9 partes de ácido 7-amino-1-hidroxi-naftalen-3-sulfónico en 300 partes de agua por adición de lejía de sosa. Se calienta hasta 50 °C y se incorporan 13,4 partes de bisulfito-formaldehído (sal de Na). Después de 30 minutos de agitación, se enfría hasta 20 °C y se vierte la solución gota a gota en la diazosolución a 10 °C. Se ajusta un valor pH de 1,5-2. Se regula con solución de sosa un valor pH de 2-2,5 y se agita durante 3 h con temperatura creciente. La solución se regula con solución de sosa a pH 6, se tampona con NaH₂PO₄/Na₂HPO₄ y se evapora.

Se obtiene un colorante de la fórmula



10 El colorante tiñe el algodón con un matiz rojo azulado.

De forma análoga se pueden preparar los colorantes de los Ejemplos 42) a 65) enumerados en la siguiente tabla, condensando como material de partida una amina reactiva con trifluorotriazina, condensando con el correspondiente componente de condensación, diazotando y acoplado con el componente correspondiente de acoplamiento.

15

Ej.	Amina reactiva	Componente condensación	de	Componente de acoplamiento	Tonalidad	$\lambda_{\text{máx}}$
42)	(3-(Anilino)-propil)-(2-sulfato-etil)-sulfona	ácido diaminobencen-1,5-disulfónico	2,4	ácido 7-amino-1-hidroxi-naftalen-3-sulfónico	rojo	518
43)	dto.	dto.		ácido 7-amino-1-hidroxi-naftalen-3,6-disulfónico	rojo	522
44)	dto.	ácido diaminobencen-2,5-disulfónico	1,4	ácido 7-amino-1-hidroxi-naftalen-3-sulfónico	rojo	525
45)	dto.	dto.		ácido 7-amino-1-hidroxi-naftalen-3,6-disulfónico	rojo	528
46)	dto.	ácido diaminobencen-4-sulfónico	1,3	ácido 7-amino-1-hidroxi-naftalen-3-sulfónico	rojo	510
47)	dto.	dto.		ácido 7-amino-1-hidroxi-naftalen-3,6-disulfónico	rojo	514

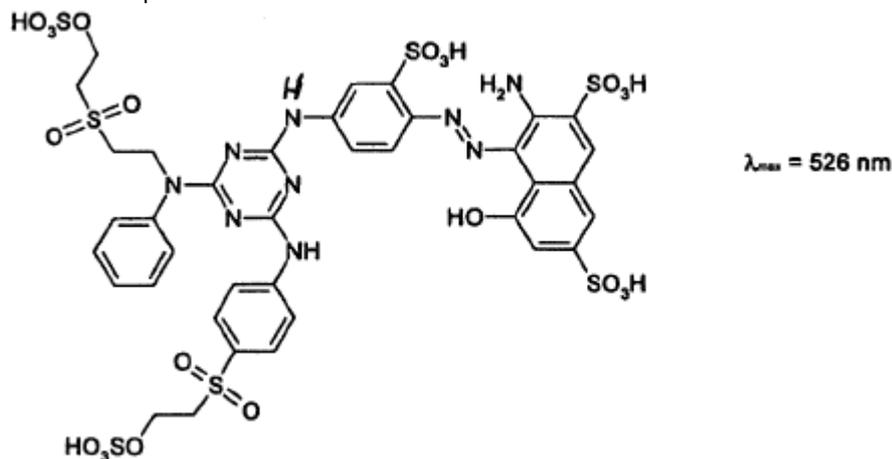
48)	(2-(Anilino)etil)-sulfatoetil)- sulfona	(2-ácido diaminobencen-1,5-dísulfónico	2,4-	ácido 7-amino-1-hidroxi-naftalen-3-sulfónico	rojo	519
49)	dto.	dto.		ácido 7-amino-1-hidroxi-naftalen-3,6-disulfónico	rojo	523
50)	dto.	ácido diaminobencen-2,5-dísulfónico	1,4-	ácido 7-amino-1-hidroxi-naftalen-3-sulfónico	rojo	525
51)	dto.	dto.		ácido 7-amino-1-hidroxi-naftalen-3,6-disulfónico	rojo	528
52)	dto.	ácido diaminobencen-4-sulfónico	1,3-	ácido 7-amino-1-hidroxi-naftalen-3-sulfónico	rojo	510
53)	dto.	dto.		ácido 7-amino-1-hidroxi-naftalen-3,6-disulfónico	rojo	514
54)	(2-(4-sulfofenil-amino)etil)-(2-sulfatoetil)sulfona	ácido diaminobencen-1,5-disulfónico	2,4-	ácido 7-amino-1-hidroxi-naftalen-3-sulfónico	rojo	518
55)	dto.	dto.		ácido 7-amino-1-hidroxi-naftalen-3,6-disulfónico	rojo	521
56)	dto.	ácido diaminobencen-2,5-disulfónico	1,4-	ácido 7-amino-1-hidroxi-naftalen-3-sulfónico	rojo	524
57)	dto.	dto.		ácido 7-amino-1-hidroxi-naftalen-3,6-disulfónico	rojo	528
58)	(2-(4-sulfofenil-amino)etil)-(2-sulfatoetil)sulfona	ácido diaminobencen-4-sulfónico	1,3-	ácido 7-amino-1-hidroxi-naftalen-3-sulfónico	rojo	510
59)	dto.	dto.		ácido 7-amino-1-hidroxi-naftalen-3,6-disulfónico	rojo	515
60)	(3-(4-sulfofenil amino)propil)-(2-sulfatoetil)sulfona	ácido diaminobencen-2,5-disulfónico	1,4-	ácido 7-amino-1-hidroxi-naftalen-3-sulfónico	rojo	524
61)	dto.	dto.		ácido 7-amino-1-hidroxi-naftalen-3,6-disulfónico	rojo	527

62)	dto.	ácido diaminobencen-1,5-disulfónico	2,4-	ácido 7-amino-1-hidroxi-naftalen-3-sulfónico	rojo	519
63)	dto.	dto.		ácido 7-amino-1-hidroxi-naftalen-3,6-disulfónico	rojo	522
64)	dto.	ácido diaminobencen-4-sulfónico	1,3-	ácido 7-amino-1-hidroxi-naftalen-3-sulfónico	rojo	511
65)	dto.	dto.		ácido 7-amino-1-hidroxi-naftalen-3,6-disulfónico	rojo	515

Ejemplo 66

5 Se disuelven 28,1 partes de 4-(2'-sulfatoetilsulfonil)-anilina en 250 partes de agua por neutralización con solución de sosa al 15%. En la solución, se incorporan partes del colorante del Ejemplo 8) y se regula el valor del pH en 5,5-6. Se calienta hasta 80 °C y se mantiene el valor del pH en el rango regulado por adición de solución de sosa. El curso de la reacción se sigue por medio de cromatografía en capa fina.

10 Una vez terminada la reacción, se enfría la solución colorante, se tampona y se seca. Se obtiene un polvo cuya estructura responde a la fórmula



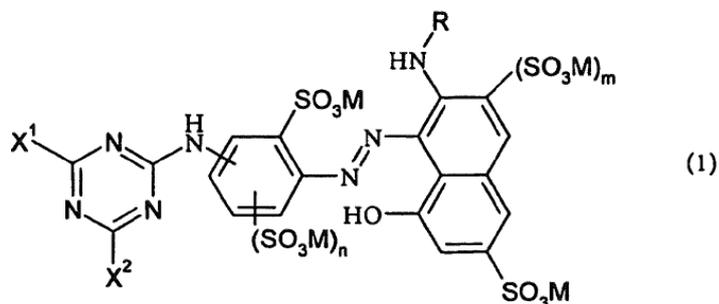
Tiñe el algodón con un matiz rojo azulado con buenas resistencias, en especial alta solidez a la luz.

15 De forma análoga, se obtienen los Ejemplos 67) a 70) indicados en la siguiente tabla, condensando como educto los colorantes de los ejemplos indicados con una amina reactiva.

Ej.	Colorante de partida Ejemplo	Amina reactiva	Tonalidad	$\lambda_{\text{máx}}$
67)	6)	4-(2'-sulfatoetilsulfonil)-N-etil-anilina	rojo	527
68)	32)	4-(2'-sulfatoetilsulfonil)-anilina	rojo	516
69)	13)	(2-(Anilino)etil)-(2-sulfatoetil)-sulfona	rojo	520
70)	6)	(2-(Anilino)propil)-(2-sulfatoetil)-sulfona	rojo	528

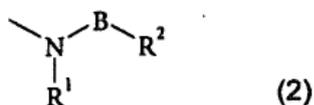
REIVINDICACIONES

1. Colorante reactivo de la fórmula general (1)



en donde

- 5 R representa hidrógeno o alquilo,
 X¹ es halógeno, amino, amino eventualmente sustituido, o X²,
 X² es un sustituyente de la fórmula general (2)

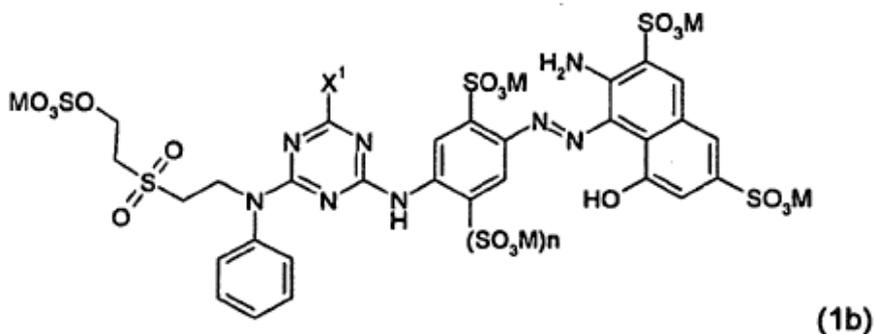
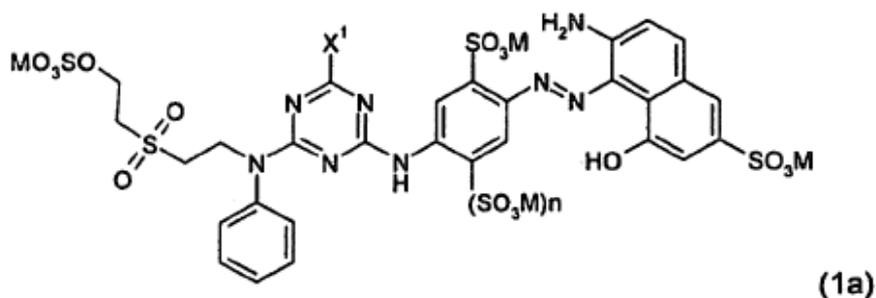


en donde

- 10 R¹ representa arilo sustituido o no sustituido,
 B es alquileno, que puede estar interrumpido por un átomo de oxígeno; y
 R² es un radical -SO₂CH=CH₂ o -SO₂CH₂CH₂Z, en donde Z representa un grupo que se puede eliminar por acción
 15 de álcali;
 n y m representa 0 ó 1 y
 M representa hidrógeno, amonio, un metal alcalino o el equivalente de un metal alcalinotérreo.

2. Colorante reactivo de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque n representa 1.

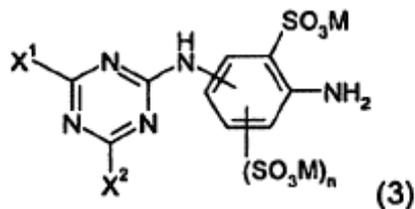
3. Colorante reactivo de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque presenta una de las fórmulas (1a) a (1b)



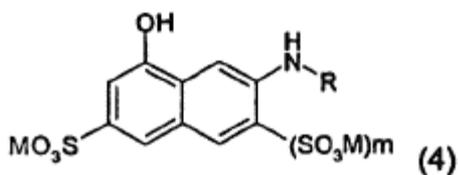
en donde M, n y X¹ tienen el significado indicado en la reivindicación 1.

4. Colorante reactivo de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque M es hidrógeno o sodio.

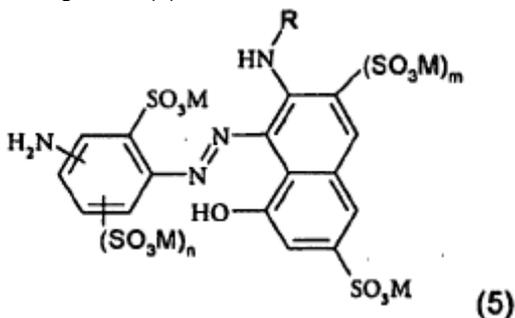
5. Procedimiento para preparar un colorante reactivo de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque se diazota un componente de amina reactivo de la fórmula general (3)



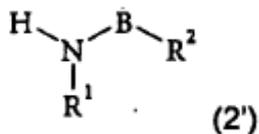
en donde X¹, X², M y n se definen como se indica en la reivindicación 1, y se hace reaccionar con un compuesto de la fórmula (4)



6. Procedimientos para la preparación de un colorante reactivo de la fórmula general (1) de acuerdo con la reivindicación 1, en donde X² representa un radical de la fórmula general (2), por reacción de un compuesto de la fórmula general (5)



con una trihalogentriazina y posterior condensación con una amina de la fórmula general (2')



7. Uso de un colorante reactivo de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 4 para teñir e imprimir material con contenido de grupos hidroxilo y/o carbonamida, en especial material fibroso.