

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 379 671**

51 Int. Cl.:  
**C09B 62/503** (2006.01)  
**C09B 62/465** (2006.01)  
**C09B 67/22** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **08842856 .0**  
96 Fecha de presentación: **07.10.2008**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2201071**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **30.06.2010**

54 Título: **Colorantes reactivos, procedimientos para su preparación y su uso**

30 Prioridad:  
**25.10.2007 EP 07119331**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**30.04.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**30.04.2012**

73 Titular/es:  
**HUNTSMAN ADVANCED MATERIALS  
(SWITZERLAND) GMBH  
KLYBECKSTRASSE 200  
4057 BASEL, CH**

72 Inventor/es:  
**TZIKAS, Athanassios;  
VERDUGO, Thomas y  
ROENTGEN, Georg**

74 Agente/Representante:  
**Zuazo Araluze, Alexander**

ES 2 379 671 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 reactivos, procedimientos para su preparación y su uso.

La presente invención se refiere a colorantes de dioxacina simétricos o asimétricos novedosos que son reactivos con fibra, a procedimientos para su preparación y a su uso para la coloración o impresión de materiales de fibra.

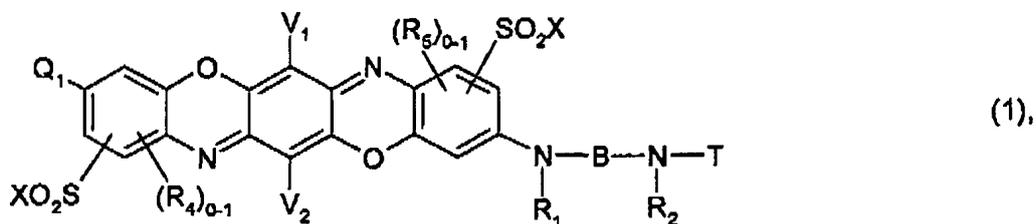
5 La práctica de la coloración usando colorantes reactivos ha conducido recientemente a un aumento de los requisitos en lo que respecta a la calidad de las coloraciones y la rentabilidad del procedimiento de coloración. En consecuencia, sigue habiendo una demanda de colorantes reactivos novedosos que tengan propiedades mejoradas, en particular con respecto a la aplicación.

10 Los colorantes reactivos que tienen un alto grado de agotamiento y un alto grado de fijación, en particular sin que sea necesario un tratamiento posterior alcalino para la eliminación de colorante sin fijar, se requieren actualmente para la coloración. Estos colorantes deben tener además un buen rendimiento tintóreo y una alta reactividad. Los documentos US-A-4 841 049 y US-A-5 772 698 dan a conocer colorantes de dioxacina reactivos con fibra. Colorantes de dioxacina reactivos con fibra que contienen grupos  $\alpha$ -bromoacrililamino o 2,3-dibromopropionilamino, respectivamente, se conocen de los documentos EP-A 1 085 056 y EP-A 0 260 227. Sin embargo, los colorantes  
15 conocidos no cumplen todos los requisitos mencionados.

Por tanto, la presente invención se basa en el objeto de proporcionar colorantes de dioxacina reactivos con fibra mejorados, novedosos, para la coloración e impresión de material de fibra que tengan las cualidades caracterizadas anteriormente en un alto grado. Los colorantes novedosos deben tener las características distintivas en particular de  
20 altos grados de agotamiento, altos rendimientos de fijación y altas estabilidades de unión fibra-colorante. Además deben producir coloraciones que tengan buenas propiedades en todos los aspectos, por ejemplo propiedades de solidez a la luz y a la humedad.

Se ha encontrado que el objeto indicado se logra sustancialmente mediante los colorantes reactivos definidos a continuación.

Por tanto, la presente invención proporciona colorantes reactivos de fórmula



en la que

Q<sub>1</sub> es hidrógeno, halógeno o un radical de fórmula



30 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> son independientemente entre sí hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> que no está sustituido o está sustituido con hidroxilo, sulfo, carboxilo o sulfato, y R<sub>1</sub> en la fórmula (1) y R<sub>1</sub> en la fórmula (2a) tienen significados idénticos o diferentes y R<sub>2</sub> en la fórmula (1) y R<sub>2</sub> en la fórmula (2a) tienen significados idénticos o diferentes,

(R<sub>4</sub>)<sub>0-1</sub> y (R<sub>5</sub>)<sub>0-1</sub> son independientemente entre sí 0 ó 1 sustituyentes idénticos o diferentes del grupo que consiste en alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, halógeno y sulfo,

35 A es hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> que no está sustituido o está sustituido con hidroxilo, sulfo, carboxilo o sulfato, fenilo que no está sustituido o está sustituido con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcanoilamino C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, hidroxilo, carboxilo, carbamoilo, sulfo o halógeno, fenil-alquilenos C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> que no está sustituido o está sustituido en el anillo de fenilo con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcanoilamino C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, hidroxilo, carboxilo, sulfo, carbamoilo o halógeno, o cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub> que no está sustituido o está sustituido con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,

5 B es un radical alquileo  $C_2-C_{12}$  que puede estar interrumpido por 1, 2 ó 3 miembros del grupo que consiste en -NH-, -N(CH<sub>3</sub>)- u -O- y no está sustituido o está sustituido con hidroxilo, sulfo, sulfato, ciano o carboxilo, un radical cicloalquileo  $C_5-C_7$  o un radical alquilen  $C_1-C_2$ -cicloalquileo  $C_5-C_7$  que no están sustituidos o están sustituidos en el anillo de cicloalquilo con alquilo  $C_1-C_4$ , radical alquilenfenileno  $C_1-C_2$  o radical fenileno que no está sustituido o está sustituido en el anillo de fenilo con alquilo  $C_1-C_4$ , alcoxilo  $C_1-C_4$ , alcanoilamino  $C_2-C_4$ , sulfo, halógeno o carboxilo,

$V_1$  y  $V_2$  son independientemente entre sí halógeno,

T es un radical de fórmula



10 X es hidroxilo o Y,

Y es vinilo o un radical  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{U}$  y U es un grupo que puede separarse en condiciones alcalinas, y

m es el número 2, 3 ó 4.

El halógeno  $Q_1$  es, por ejemplo, flúor, cloro o bromo, preferiblemente flúor o cloro y en particular flúor.

15 Los radicales alquilo  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  y A son de cadena lineal o ramificada. Los radicales alquilo pueden estar además sustituidos con hidroxilo, sulfo, sulfato o carboxilo. Ejemplos son los siguientes radicales: metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, sec-butilo o terc-butilo, y los radicales correspondientes sustituidos con hidroxilo, sulfo, sulfato o carboxilo. Sustituyentes preferidos son hidroxilo, sulfo o sulfato, en particular hidroxilo o sulfato y de manera especialmente preferible sulfato.

20  $R_1$  en la fórmula (1) y  $R_1$  en la fórmula (2a) tienen significados idénticos o diferentes. Preferiblemente los significados de  $R_1$  son idénticos.  $R_2$  en la fórmula (1) y  $R_2$  en la fórmula (2a) tienen significados idénticos o diferentes. Preferiblemente los significados de  $R_2$  son idénticos.

25 Los alquilo  $C_1-C_4$  ( $R_4$ )<sub>0-1</sub> y ( $R_5$ )<sub>0-1</sub> son independientemente entre sí, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, terc-butilo o isobutilo, preferiblemente metilo o etilo, y en particular metilo, aplicándose las definiciones y preferencias también a los siguientes radicales alquilo  $C_1-C_4$ , tales como los indicados para el radical A en el significado de fenilo, fenil-alquileo  $C_1-C_2$  o cicloalquilo  $C_6-C_7$  cada uno de los cuales está sustituido con alquilo  $C_1-C_4$  o para el radical B en el significado de cicloalquileo  $C_5-C_7$ , alquilen  $C_1-C_2$ -cicloalquileo  $C_5-C_7$ , alquilenfenileno  $C_1-C_2$  o fenileno cada uno de los cuales está sustituido con alquilo  $C_1-C_4$ .

30 Los alcoxilo  $C_1-C_4$  ( $R_4$ )<sub>0-1</sub> y ( $R_5$ )<sub>0-1</sub> son independientemente entre sí, por ejemplo, metoxilo, etoxilo, n-propoxilo, isopropoxilo, n-butoxilo o isobutoxilo, preferiblemente metoxilo o etoxilo y en particular metoxilo, aplicándose las definiciones y preferencias mencionadas también a los siguientes radicales alcoxilo  $C_1-C_4$ , tales como los indicados para el radical A en el significado de fenilo o fenil-alquileo  $C_1-C_2$  cada uno de los cuales está sustituido con alcoxilo  $C_1-C_4$  o para el radical B en el significado de alquilenfenileno  $C_1-C_2$  o fenileno cada uno de los cuales está sustituido con alcoxilo  $C_1-C_4$ .

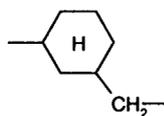
35 Los halógenos ( $R_4$ )<sub>0-1</sub> y ( $R_5$ )<sub>0-1</sub> son independientemente entre sí, por ejemplo, flúor, cloro o bromo, preferiblemente cloro o bromo y en particular cloro, aplicándose las definiciones y preferencias mencionadas también a A en el significado de fenilo que está sustituido con halógeno, B en el significado de fenileno que está sustituido con halógeno y los siguientes radicales que están sustituidos con halógeno.

El fenil-alquileo  $C_1-C_2$  A es, por ejemplo, bencilo y los radicales correspondientes sustituidos en el anillo de fenilo con alquilo  $C_1-C_4$ , alcoxilo  $C_1-C_4$ , alcanoilamino  $C_2-C_4$ , hidroxilo, carboxilo, sulfo, carbamoilo o halógeno.

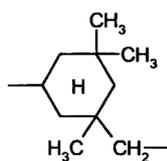
40 El cicloalquilo  $C_5-C_7$  A es, por ejemplo, ciclopropilo o ciclohexilo, preferiblemente ciclohexilo, y los radicales correspondientes sustituidos con alquilo  $C_1-C_4$ .

El cicloalquileo  $C_5-C_7$  B es, por ejemplo, ciclopropileno o ciclohexileno, preferiblemente ciclohexileno, y los radicales correspondientes sustituido con alquilo  $C_1-C_4$ .

El alquilen  $C_1-C_2$ -cicloalquileo  $C_5-C_7$  B es, por ejemplo, el radical de fórmula



45 y los radicales correspondientes sustituidos con alquilo  $C_1-C_4$ , tal como el radical de fórmula



El alquilenfenileno C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> B es, por ejemplo, bencilideno y los radicales correspondientes sustituidos con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcanoilamino C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, sulfo, halógeno o carboxilo.

5 El alcanoilamino C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> generalmente significa, por ejemplo, acetilamino o propionilamino, preferiblemente acetilamino.

Los halógenos V<sub>1</sub> y V<sub>2</sub> son independientemente entre sí, por ejemplo, flúor, cloro o bromo, preferiblemente cloro o bromo y en particular cloro.

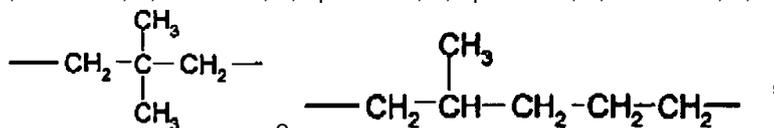
V<sub>1</sub> y V<sub>2</sub> son idénticos o no idénticos, preferiblemente idénticos.

10 A en los colorantes reactivos según la invención es preferiblemente hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> que no está sustituido o está sustituido con hidroxilo, sulfo, carboxilo o sulfato, fenilo que no está sustituido o está sustituido con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, sulfo o halógeno, fenil-alquileneno C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> que no está sustituido o está sustituido en el anillo de fenilo con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, sulfo o halógeno, o cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub> que no está sustituido o está sustituido con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

15 A en los colorantes reactivos según la invención es de manera particularmente preferible hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> que no está sustituido o está sustituido con hidroxilo, sulfo, carboxilo o sulfato, preferiblemente hidroxilo o sulfato, y en particular sulfato. Se prefieren los radicales alquilo sustituidos.

B es preferiblemente un radical alquileneno C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>, que puede estar interrumpido por 1, 2 ó 3 miembros -O- y no está sustituido o está sustituido con hidroxilo, sulfo, sulfato, ciano o carboxilo, o un radical fenileno que no está sustituido o está sustituido con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcanoilamino C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, sulfo, halógeno o carboxilo.

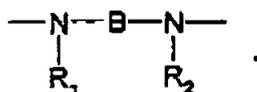
20 B es de manera particularmente preferible un radical alquileneno C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, por ejemplo, 1,2-etileno, 1,2-propileno, 1,3-propileno, 1,4-butileno, 1,3-butileno, 1,5-pentileno, 3,5-pentileno, 1,6-hexileno, 2,5-hexileno, 4,6-hexileno o el radical



de fórmula  $\text{—CH}_2\text{—C(CH}_3\text{)}_2\text{—CH}_2\text{—}$  o  $\text{—CH}_2\text{—CH(CH}_3\text{)—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$  que puede estar interrumpido por 1, 2 ó 3 miembros -O- y no está sustituido o está sustituido con hidroxilo o sulfato, y preferiblemente no está interrumpido por -O-.

25 Miembros de puente B especialmente importantes son 1,2-etileno, 1,2-propileno o 1,3-propileno, en particular 1,2-etileno o 1,2-propileno.

30 T es un grupo carbonilo que contiene un radical reactivo con fibra de fórmula (3a). Se entiende que radicales reactivos con fibra significa aquéllos que pueden reaccionar con los grupos hidroxilo de celulosa, los grupos amino, carboxilo, hidroxilo y tiol en lana y seda, o los grupos amino y cualquier grupo carboxilo de poliamidas sintéticas para formar enlaces químicos covalentes. Los radicales reactivos con fibra T están unidos al radical cromóforo mediante



un miembro de puente diamino de fórmula

35 Un grupo U que puede separarse en condiciones alcalinas es, por ejemplo, -Cl, -Br, -F, -OSO<sub>3</sub>H, -SSO<sub>3</sub>H, -OCO-CH<sub>3</sub>, -OPO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>, -OCO-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, -OSO<sub>2</sub>-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, -OSO<sub>2</sub>N(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, 3-carboxipiridin-1-ilo o 3-carbamoilpiridin-1-ilo. U es preferiblemente un grupo de fórmula -Cl, -OSO<sub>3</sub>H, -SSO<sub>3</sub>H, -OCO-CH<sub>3</sub>, -OCO-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> o -OPO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>, en particular -Cl o -OSO<sub>3</sub>H y de manera particularmente preferible -Cl.

Ejemplos de radicales Y adecuados son por consiguiente vinilo, β-bromo- o β-cloroetilo, β-acetoxietilo, β-benzoiloxietilo, β-fosfatoetilo, β-sulfatoetilo, β-tiosulfatoetilo, β-(3-carboxipiridin-1-il)etilo y β-(3-carbamoilpiridin-1-il)etilo. Y es preferiblemente vinilo, β-cloroetilo o β-sulfatoetilo y en particular vinilo o β-cloroetilo

m es preferiblemente el número 2 ó 3, y de manera particularmente preferible el número 3.

40 El radical de fórmula (3b) es preferiblemente un radical -CO-CH(Br)-CH<sub>2</sub>-Br. El radical de fórmula (3c) es preferiblemente un radical -CO-C(Br)=CH<sub>2</sub>.

R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son de manera preferible independientemente entre sí hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> y en particular hidrógeno.

R<sub>3</sub> es preferiblemente hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> y en particular hidrógeno.

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> son de manera especialmente preferible hidrógeno.

Q<sub>1</sub> es preferiblemente hidrógeno, amino, flúor o un radical de fórmula (2a), en la que

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, B y T son tal como se definieron y prefirieron anteriormente, de manera particularmente preferible

5 R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son hidrógeno,

B es 1,2-etileno, 1,2-propileno o 1,3-propileno,

T es un radical de fórmula (3a) tal como se definió anteriormente, en la que

Y es vinilo o β-cloroetilo, y

m es el número 2 ó 3.

10 Q<sub>1</sub> es de manera especialmente preferible hidrógeno, flúor o un radical de fórmula (2a), en la que

R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son hidrógeno,

B es 1,2-etileno o 1,2-propileno,

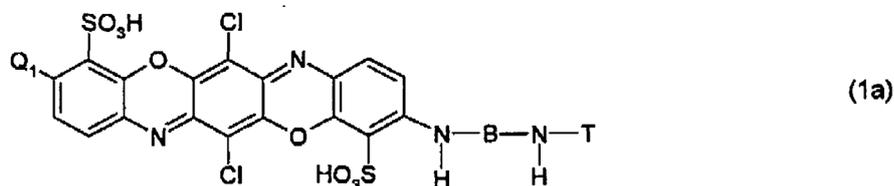
T es un radical de fórmula (3a) tal como se definió anteriormente, en la que

Y es vinilo o β-cloroetilo, y

15 m es el número 3.

En una realización muy importante de la presente invención Q<sub>1</sub> es un radical de fórmula (2a), en la que R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, B y T son tal como se definieron y prefirieron anteriormente.

Preferiblemente, los colorantes reactivos según la invención tienen la fórmula



20 en la que Q<sub>1</sub>, B y T son tal como se definieron y prefirieron anteriormente, preferiblemente

Q<sub>1</sub> es hidrógeno, amino, flúor o un radical de fórmula (2a),

B es 1,2-etileno, 1,2-propileno o 1,3-propileno,

T es un radical de fórmula (3a), en la que

Y es vinilo o β-cloroetilo, y

25 m es el número 2 ó 3.

De manera particularmente preferible, los colorantes reactivos de fórmula (1a) según la invención son aquéllos en los que

Q<sub>1</sub> es hidrógeno, flúor o un radical de fórmula (2a), preferiblemente un radical de fórmula (2a),

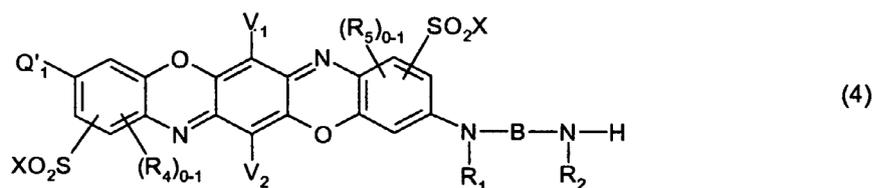
B es 1,2-etileno o 1,2-propileno,

30 T es un radical de fórmula (3a), en la que

Y es vinilo o β-cloroetilo, y

m es el número 3.

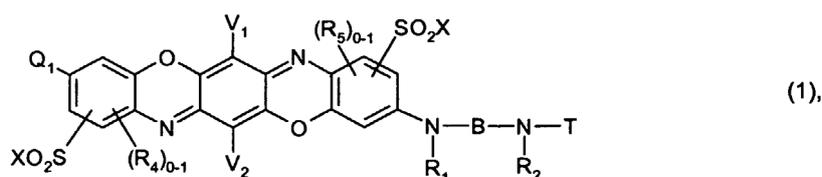
La presente invención también se refiere a un procedimiento para la preparación de los colorantes reactivos según la invención, que comprende someter un compuesto de fórmula



a una reacción de condensación en cualquier secuencia deseada con un compuesto de fórmula

Z-T (5),

proporcionando un compuesto de fórmula



5

en la que

Q'1 es hidrógeno, halógeno o un radical de fórmula



o



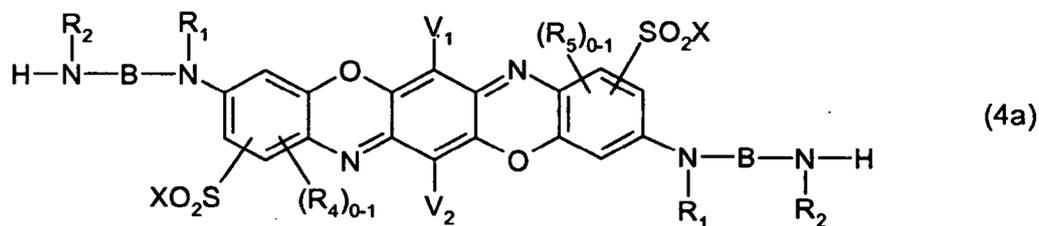
10 Q<sub>1</sub>, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, (R<sub>4</sub>)<sub>0-1</sub>, (R<sub>5</sub>)<sub>0-1</sub>, A, B, V<sub>1</sub>, V<sub>2</sub> y T son tal como se definieron y prefirieron anteriormente, y

Z es un grupo saliente, por ejemplo, cloro.

La condensación del compuesto de fórmula (4) con el compuesto de fórmula (5) se lleva a cabo ventajosamente en suspensión o disolución acuosa a bajas temperaturas, por ejemplo, a de 0 a 5°C, y a un pH neutro o, preferiblemente, de ligeramente alcalino a alcalino, por ejemplo a un pH de 7,5 a 11,5, neutralizándose de manera continua el cloruro de hidrógeno liberado durante la condensación mediante la adición de, por ejemplo, hidróxidos de metal alcalino acuosos, carbonatos de metal alcalino o bicarbonatos de metal alcalino.

15

Colorantes de dioxacina simétricos de fórmula (1), es decir colorantes de fórmula (1) en la que Q<sub>1</sub> es un radical de fórmula (2a), pueden prepararse, por ejemplo, condensando aproximadamente 1 equivalente molar de un compuesto de fórmula



20

con aproximadamente 2 equivalentes molares de un compuesto de fórmula (5), en la que los radicales son tal como se definieron y prefirieron anteriormente.

El compuesto de fórmula (4a) puede obtenerse de una manera en sí conocida, por ejemplo, mediante condensación de 2,3,5,6-tetracloro-1,4-benzoquinona con las aminas aromáticas correspondientes. El procedimiento puede ser, por ejemplo, tal que aproximadamente 1 equivalente molar de 2,3,5,6-tetracloro-1,4-benzoquinona se condensa con aproximadamente 1 equivalente molar de cada una de las aminas de fórmula

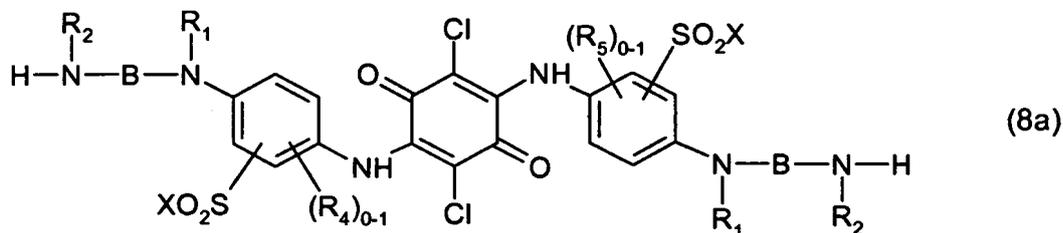
25



y



la dianilida resultante de fórmula



- 5 se cicla en presencia de un agente oxidante, por ejemplo óleum, para dar la dioxacina.

Colorantes de dioxacina asimétricos de fórmula (1), es decir colorantes de fórmula (1) en los que Q<sub>1</sub> es hidrógeno, halógeno o un radical de fórmula (2b) pueden prepararse, por ejemplo, haciendo reaccionar aproximadamente 1 equivalente molar de un compuesto de fórmula



- 10 con aproximadamente 1 equivalente molar de un compuesto de fórmula



proporcionando un compuesto de fórmula

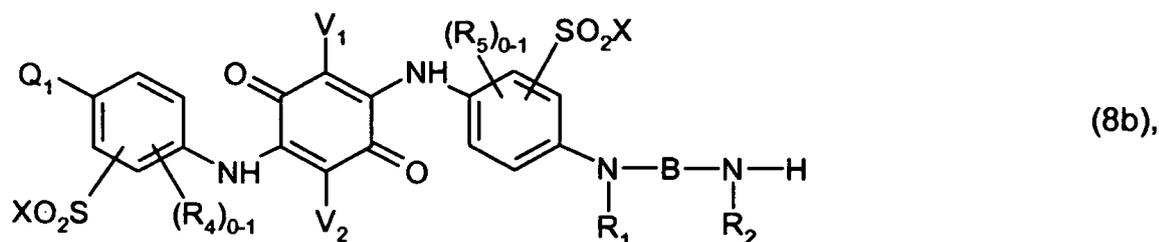


haciendo reaccionar aproximadamente 1 equivalente molar del compuesto de fórmula (10) con aproximadamente 1

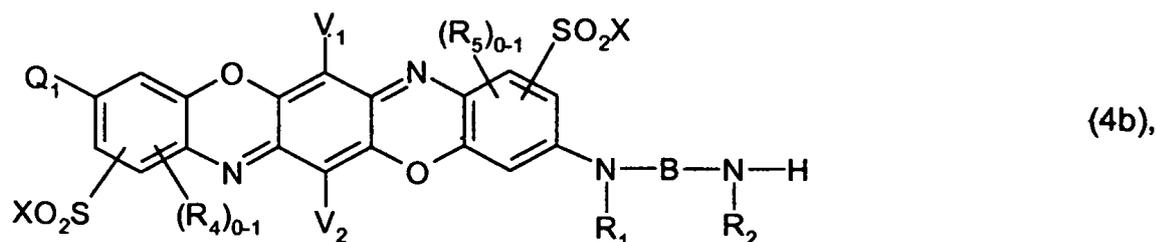
equivalente molar de un compuesto de fórmula



proporcionando un compuesto de fórmula



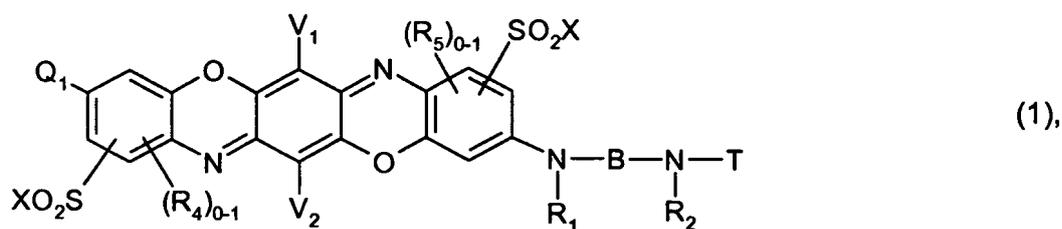
5 ciclando el compuesto de fórmula (8b) proporcionando un compuesto de fórmula



y sometiendo aproximadamente 1 equivalente molar del compuesto de fórmula (4b) a una reacción de condensación en cualquier secuencia deseada con aproximadamente 1 equivalente molar de un compuesto de fórmula

Z-T (5),

10 proporcionando un compuesto de fórmula (1)



en la que

Q<sub>1</sub>, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, (R<sub>4</sub>)<sub>0-1</sub>, (R<sub>5</sub>)<sub>0-1</sub>, B, V<sub>1</sub>, V<sub>2</sub> y T son tal como se definieron y prefirieron anteriormente, R' es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, por ejemplo metoxilo, V es cloro o bromo, y Z es un grupo saliente, por ejemplo, cloro.

15 Los compuestos de fórmula (5), (6a), (6b), (7) y (9) se conocen o pueden obtenerse de una manera en sí conocida.

Si es apropiado, el producto final también puede someterse a una reacción de conversión. Una reacción de conversión de este tipo es, por ejemplo, la conversión de un grupo reactivo que puede vinilarse contenido en T en su forma de vinilo mediante tratamiento con disolución diluida de hidróxido de sodio, por ejemplo la conversión del grupo β-sulfatoetilsulfonilo o β-cloroetilsulfonilo en el radical vinilsulfonilo o la conversión del grupo α,β-dihalopropionilamino en el radical α-haloacrililamino. Tales reacciones son en sí conocidas. La reacción de conversión se lleva a cabo generalmente en un medio de neutro a alcalino a una temperatura de, por ejemplo, desde 20 hasta 70°C, a un valor de pH de, por ejemplo, desde 6 hasta 14.

Los colorantes reactivos de fórmula (1) según la invención están o bien en forma del ácido libre o bien, preferiblemente, en forma de una sal del mismo. Las sales que se tienen en cuenta son, por ejemplo, sales de metal alcalino, de metal alcalinotérreo y de amonio o las sales de una amina orgánica. Pueden mencionarse como ejemplos sales de sodio, litio, potasio y amonio y las sales de mono-, di- y tri-etanolamina.

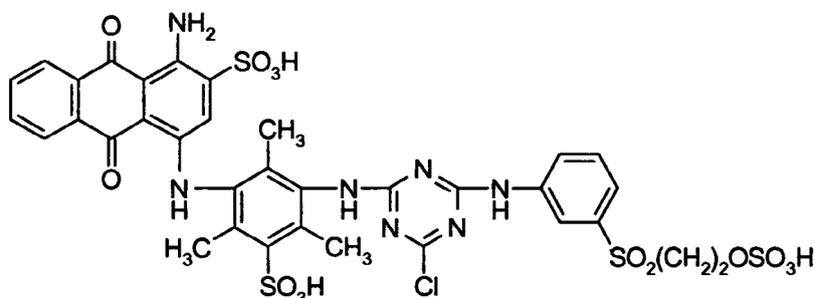
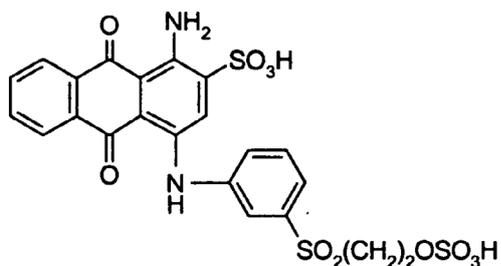
- 5 Los compuestos de fórmula (1) según la invención son adecuados como colorantes para la coloración e impresión de una variedad extremadamente amplia de materiales, tales como materiales de fibra que contienen grupos hidroxilo o que contienen nitrógeno. Ejemplos de materiales de fibra que contienen nitrógeno que pueden mencionarse son seda, cuero, lana, fibras de poliamida y poliuretanos. Los colorantes reactivos según la invención son especialmente adecuados para la coloración e impresión de materiales de fibra celulósica de todos los tipos.
- 10 Tales materiales de fibra celulósica son, por ejemplo, fibras celulósicas naturales, tales como algodón, lino y cáñamo, y también celulosa y celulosa regenerada, preferiblemente algodón. Los colorantes reactivos según la invención también son adecuados para la coloración o impresión de materiales textiles en combinación celulósicos, por ejemplo combinaciones de algodón y fibras de poliamida o especialmente combinaciones de fibras de poliéster y algodón.
- 15 Los colorantes reactivos según la invención pueden aplicarse al material de fibra y fijarse a la fibra en una variedad de maneras, especialmente en forma de disoluciones acuosas de colorante y pastas de impresión. Son adecuados tanto para el método de agotamiento como para la coloración según el método de coloración con foulard, según el cual los artículos se impregnan con disoluciones de colorante, que contienen opcionalmente sal, acuosas y, tras el tratamiento con álcali o en presencia de álcali, los colorantes se fijan, cuando sea apropiado con la acción del calor o
- 20 almacenando durante varias horas a temperatura ambiente. Tras la fijación, las coloraciones o impresiones se aclaran meticulosamente con agua fría y caliente, opcionalmente con la adición de un agente que tiene una acción dispersante y promueve la difusión del colorante sin fijar.

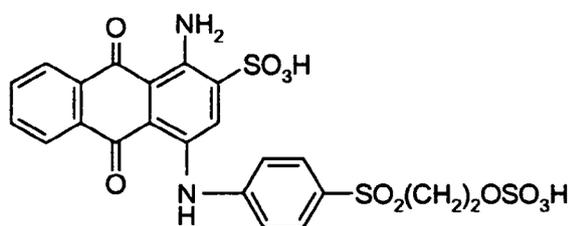
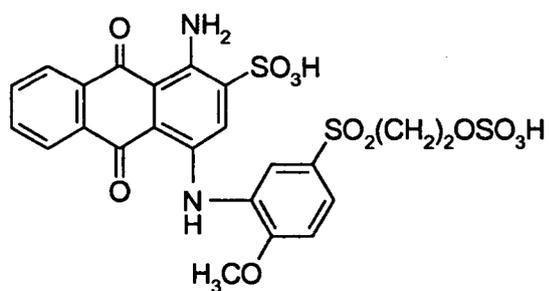
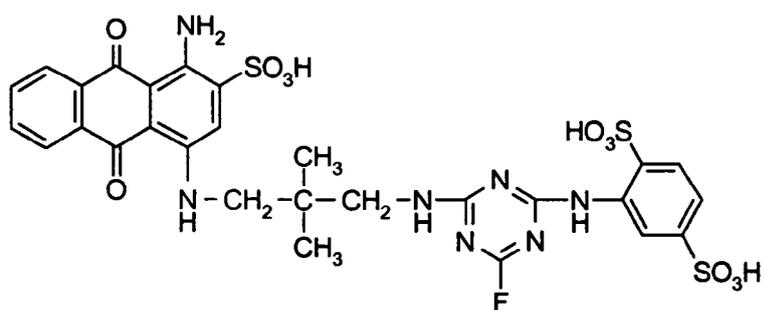
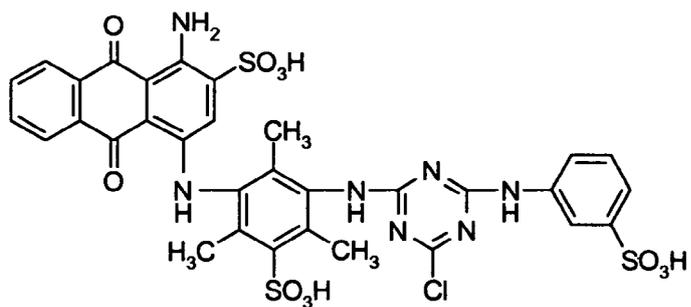
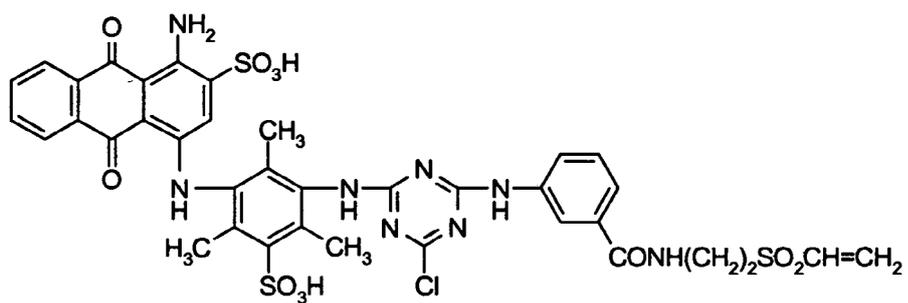
Los colorantes reactivos según la invención se distinguen por una alta reactividad, buena capacidad de fijación y un muy buen comportamiento de acumulación. Por consiguiente, pueden usarse según el método de coloración de agotamiento a bajas temperaturas de coloración y requieren sólo tiempos de vaporización cortos en el método de foulard-vapor. Los grados de fijación son altos y el colorante sin fijar puede lavarse fácilmente, siendo la diferencia entre el grado de agotamiento y el grado de fijación sorprendentemente pequeña, es decir siendo la pérdida por enjabonado muy baja. Los colorantes según la invención también son especialmente adecuados para la impresión, más especialmente sobre algodón, pero son igualmente adecuados para la impresión de fibras que contienen nitrógeno, por ejemplo lana o seda o materiales textiles en combinación que incluyen lana o seda.

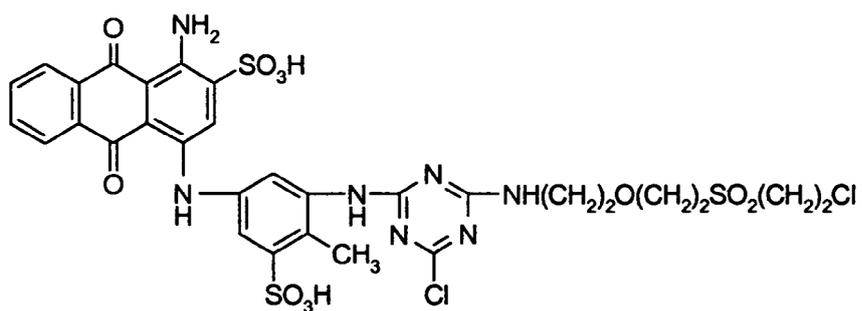
25

30

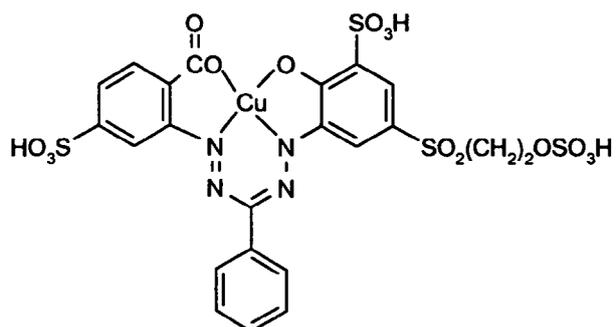
Los colorantes reactivos según la invención pueden usarse en combinación con otros colorantes reactivos, por ejemplo, los colorantes de fórmula



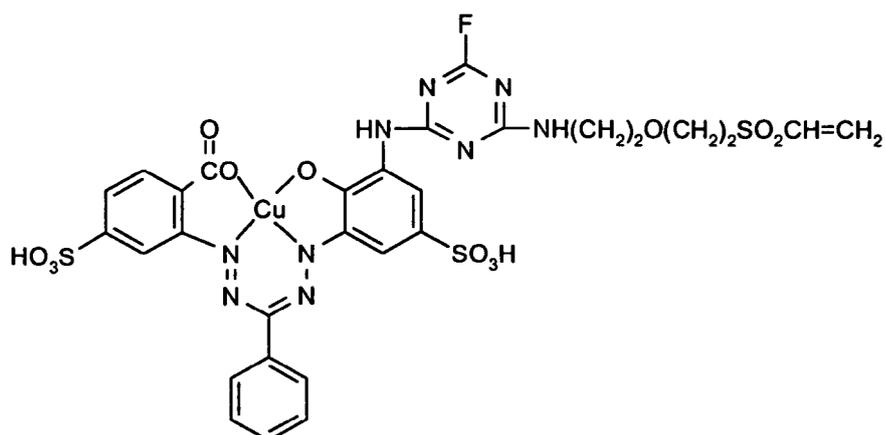




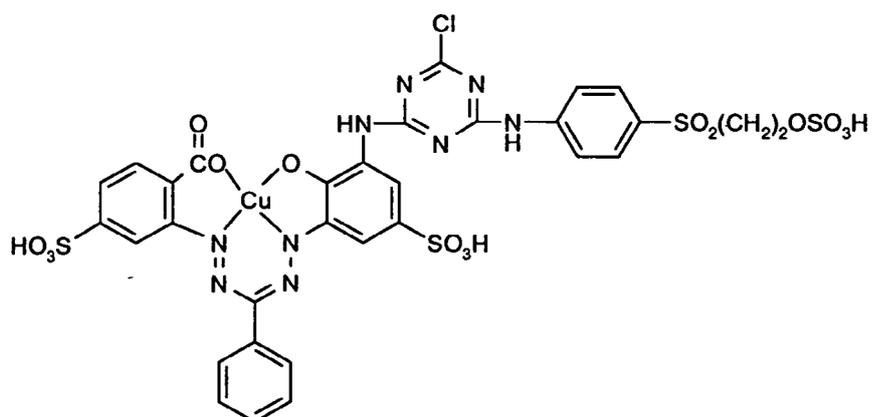
(11.8),



(12.1),

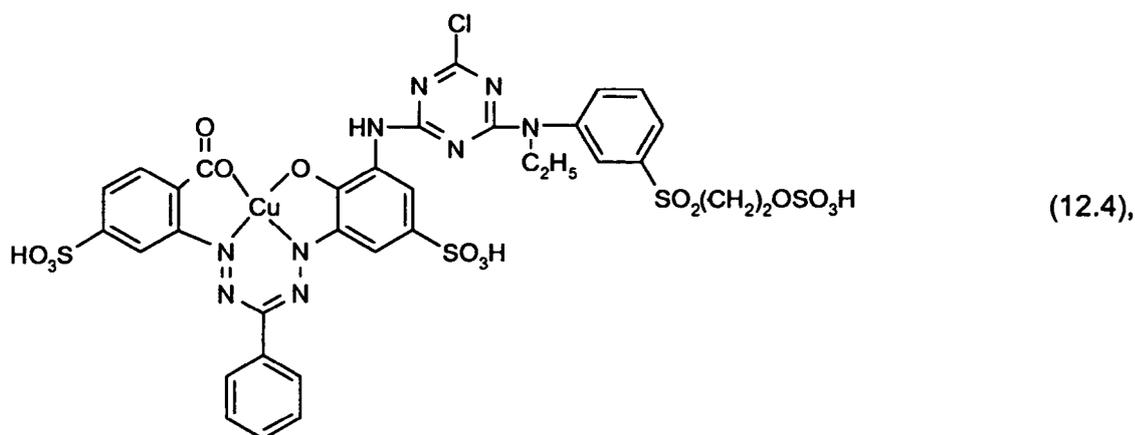


(12.2),



(12.3)

o



preferiblemente el colorante de fórmula 11.1, 12.1 ó 12.2, de manera particularmente preferible el colorante de fórmula 11.1.

5 Las coloraciones e impresiones producidas usando los colorantes reactivos según la invención tienen un alto poder tintóreo y una alta estabilidad de unión fibra-colorante tanto en el rango ácido como el alcalino, y además tienen buena solidez a la luz y muy buenas propiedades de solidez a la humedad, tal como solidez al lavado, al agua, al agua del mar, a la coloración cruzada y a la transpiración, así como buena solidez al cloro, al plisado, al prensado en caliente y al rozamiento.

10 Los colorantes de fórmula (1) según la invención también son adecuados como agentes de coloración para su uso en sistemas de registro. Tales sistemas de registro son, por ejemplo, impresoras de chorro de tinta disponibles comercialmente para la impresión en papel o material textil, o instrumentos de escritura, tales como plumas estilográficas o bolígrafos, y especialmente impresoras de chorro de tinta. Para ese fin, en primer lugar se ponen los colorantes según la invención en una forma adecuada para su uso en sistemas de registro. Una forma adecuada es, por ejemplo, una tinta acuosa, que comprende los colorantes según la invención como agentes de coloración. Las tintas pueden prepararse de manera habitual mezclando juntos los componentes individuales en la cantidad deseada de agua.

Como sustratos se tienen en cuenta los materiales de fibra que contienen nitrógeno o que contienen grupos hidroxilo mencionados anteriormente, especialmente materiales de fibra de poliamida sintética o natural. Los materiales de fibra son preferiblemente materiales de fibra textiles.

20 Sustratos que también se tienen en cuenta son papel y películas de plástico.

Como ejemplos de papel pueden mencionarse papel para chorro de tinta, papel fotográfico, papel brillante, papel recubierto con plástico, por ejemplo papel para chorro de tinta Epson, papel fotográfico Epson, papel brillante Epson, película brillante Epson, papel para chorro de tinta especial HP, papel fotográfico con brillo Encad y papel fotográfico Ilford disponibles comercialmente. Las películas de plástico son, por ejemplo, transparentes o turbias/opacas. Películas de plástico adecuadas son, por ejemplo, películas de transparencia 3M.

Dependiendo de la naturaleza del uso, por ejemplo impresión de material textil o impresión de papel, puede ser necesario, por ejemplo, adaptar en consecuencia la viscosidad u otras propiedades físicas de la tinta, especialmente propiedades que tienen una influencia sobre la afinidad para el sustrato en cuestión.

30 Los colorantes usados en las tintas acuosas deben tener preferiblemente un bajo contenido en sal, es decir que éstos deben tener un contenido total de sales de menos del 0,5% en peso, basado en el peso de los colorantes. Los colorantes que tienen contenidos en sales relativamente altos como resultado de su preparación y/o como resultado de la posterior adición de diluyentes pueden desalarse, por ejemplo mediante procedimientos de separación en membrana, tales como ultrafiltración, ósmosis inversa o diálisis.

35 Las tintas tienen preferiblemente un contenido total de colorantes de desde el 1 hasta el 35% en peso, especialmente desde el 1 hasta el 30% en peso y preferiblemente desde el 1 hasta el 20% en peso, basado en el peso total de la tinta. El límite inferior preferido en este caso es un límite del 1,5% en peso, preferiblemente el 2% en peso y especialmente el 3% en peso.

40 Las tintas pueden comprender disolventes orgánicos miscibles en agua, por ejemplo alcoholes C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, por ejemplo metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, sec-butanol, terc-butanol o isobutanol; amidas, por ejemplo dimetilformamida o dimetilacetamida; cetonas o alcoholes de cetona, por ejemplo acetona o alcohol de diacetona; éteres, por ejemplo tetrahidrofurano o dioxano; compuestos heterocíclicos que contienen nitrógeno, por ejemplo N-metil-2-pirrolidona o 1,3-dimetil-2-imidazolidona, polialquilenglicoles, por ejemplo polietilenglicol o polipropilenglicol; alquilenglicoles C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> y tioglicoles, por ejemplo etilenglicol, propilenglicol, butilenglicol, trietilenglicol, tiodiglicol,

hexilenglicol y dietilenglicol; otros polioles, por ejemplo glicerol o 1,2,6-hexanotriol; y alquil C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> éteres de alcoholes polihidroxilados, por ejemplo 2-metoxietanol, 2-(2-metoxietoxi)etanol, 2-(2-etoxietoxi)etanol, 2-[2-(2-metoxietoxi)etoxi]etanol o 2-[2-(2-etoxietoxi)etoxi]etanol; preferiblemente N-metil-2-pirrolidona, dietilenglicol, glicerol o especialmente 1,2-propilenglicol, habitualmente en una cantidad de desde el 2 hasta el 30% en peso, especialmente desde el 5 hasta el 30% en peso y preferiblemente desde el 10 hasta el 25% en peso, basado en el peso total de la tinta.

Además, las tintas también pueden comprender solubilizadores, por ejemplo ε-caprolactama.

Las tintas pueden comprender espesantes de origen natural o sintético, entre otros, para el fin de ajustar la viscosidad.

Los ejemplos de espesantes que pueden mencionarse incluyen espesantes de alginato, éteres de almidón o éteres de harina de semilla de algarroba, especialmente alginato de sodio solo o en mezcla con celulosa modificada, por ejemplo metilcelulosa, etilcelulosa, carboximetilcelulosa, hidroxietilcelulosa, metilhidroxietilcelulosa, hidroxipropilcelulosa o hidroxipropilmetilcelulosa, de manera especial con preferiblemente desde el 20 hasta el 25% en peso de carboximetilcelulosa, disponibles comercialmente. Espesantes sintéticos que también pueden mencionarse son, por ejemplo, aquéllos basados en poli (ácidos(met)acrílicos) o poli(met)acrilamidas y también polialquilenglicoles que tienen un peso molecular de, por ejemplo, desde 2000 hasta 20.000, tal como, por ejemplo, polietilenglicol o polipropilenglicol o polialquilenglicoles mixtos de óxido de etileno y óxido de propileno.

Las tintas contienen tales espesantes, por ejemplo, en una cantidad de desde el 0,01 hasta el 2% en peso, especialmente desde el 0,01 hasta el 1% en peso y preferiblemente desde el 0,01 hasta el 0,5% en peso, basado en el peso total de la tinta.

Las tintas también pueden comprender sustancias tampón, por ejemplo bórax, boratos, fosfatos, polifosfatos o citratos. Los ejemplos que pueden mencionarse incluyen bórax, borato de sodio, tetraborato de sodio, dihidrogenofosfato de sodio, hidrogenofosfato de disodio, tripilfosfato de sodio, pentapolifosfato de sodio y citrato de sodio. Se usan especialmente en cantidades de desde el 0,1 hasta el 3% en peso, preferiblemente desde el 0,1 hasta el 1% en peso, basado en el peso total de la tinta, con el fin de establecer un valor de pH de, por ejemplo, desde 4 hasta 9, especialmente desde 5 hasta 8,5.

Como aditivos adicionales, las tintas pueden comprender tensioactivos o humectantes.

Los tensioactivos adecuados incluyen tensioactivos aniónicos o no iónicos disponibles comercialmente. Como humectantes en las tintas según la invención se tienen en cuenta, por ejemplo, urea o una mezcla de lactato de sodio (ventajosamente en forma de una disolución acuosa a del 50% al 60%) y glicerol y/o propilenglicol en cantidades de preferiblemente desde el 0,1 hasta el 30% en peso, especialmente desde el 2 hasta el 30% en peso.

Se da preferencia a tintas que tienen una viscosidad de desde 1 hasta 40 mPa·s, especialmente desde 1 hasta 20 mPa·s y más especialmente desde 1 hasta 10 mPa·s.

Además, las tintas pueden comprender además aditivos habituales, por ejemplo antiespumantes o especialmente conservantes que inhiben el crecimiento fúngico y/o bacteriano. Tales aditivos se usan habitualmente en cantidades de desde el 0,01 hasta el 1% en peso, basándose en el peso total de la tinta.

Como conservantes se tienen en cuenta agentes que proporcionan formaldehído, por ejemplo paraformaldehído y trioxano, disoluciones de formaldehído a aproximadamente desde el 30 hasta el 40% en peso, especialmente acuosas, compuestos de imidazol, por ejemplo 2-(4-tiazolil)bencimidazol, compuestos de tiazol, por ejemplo 1,2-bencisotiazolin-3-ona o 2-n-octil-isotiazolin-3-ona, compuestos de yodo, nitrilos, fenoles, compuestos de haloalquilio o derivados de piridina, especialmente 1,2-bencisotiazolin-3-ona o 2-n-octil-isotiazolin-3-ona. Un conservante adecuado es, por ejemplo, una disolución al 20% en peso de 1,2-bencisotiazolin-3-ona en dipropilenglicol (Proxel<sup>®</sup> GXL).

Las tintas pueden comprender además aditivos adicionales, tales como telómeros o polímeros fluorados, por ejemplo polietoxiperfluoroalcoholes (productos Forafac<sup>®</sup> o Zonyl<sup>®</sup>) en una cantidad de, por ejemplo, desde el 0,01 hasta el 1% en peso, basado en el peso total de la tinta.

En el caso del método de impresión por chorro de tinta, se pulverizan gotas individuales de tinta sobre un sustrato desde una boquilla de manera controlada. Para este fin, se usan principalmente el método de chorro de tinta continuo y el método de goteo por demanda. En el caso del método de chorro de tinta continuo, se producen las gotas de manera continua, descargándose las gotas no requeridas para la operación de impresión a un receptáculo y reciclándose. En el caso del método de goteo por demanda, por otro lado, se generan gotas según se desea y se usan para la impresión; es decir, sólo se generan gotas cuando se requiere para la operación de impresión. La producción de las gotas puede realizarse, por ejemplo, por medio de un cabezal de chorro de tinta piezoeléctrico o mediante energía térmica (chorro de burbujas). Se da preferencia a la impresión por medio de un cabezal de chorro de tinta piezoeléctrico y a la impresión según el método de chorro de tinta continuo.

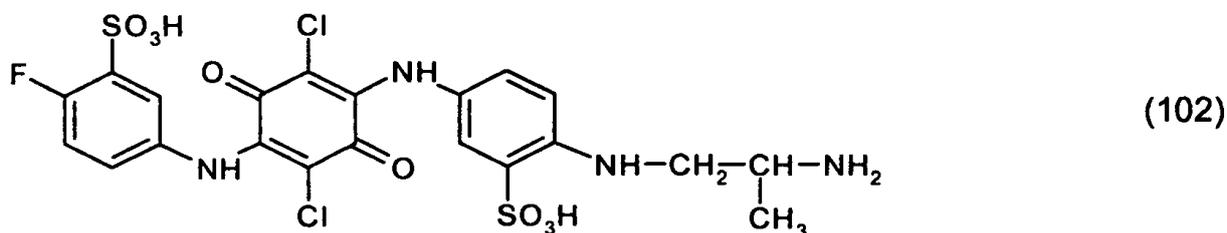
Por consiguiente, la presente invención también se refiere a tintas acuosas que comprenden los colorantes de fórmula (1) según la invención y al uso de tales tintas en un método de impresión por chorro de tinta para la impresión de una variedad de sustratos, especialmente materiales de fibra textiles, aplicándose las definiciones y preferencias indicadas anteriormente a los colorantes, las tintas y los sustratos.

- 5 Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar la invención. A menos que se indique lo contrario, las temperaturas están en grados centígrados, las partes son partes en peso y los datos en porcentaje son porcentajes en peso. Las partes en peso tienen la misma relación con respecto a las partes en volumen como el kilogramo con respecto al litro.

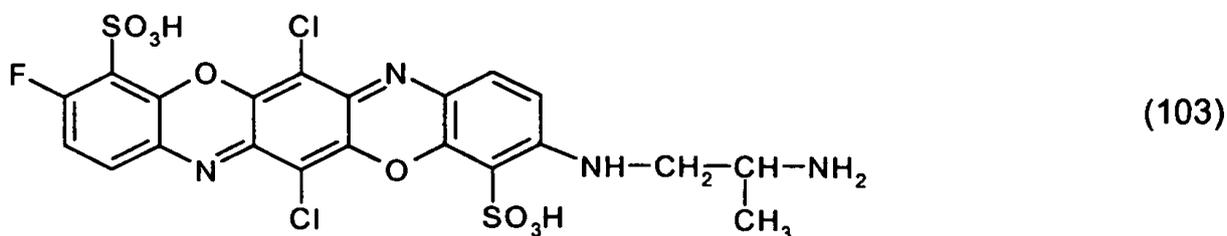
10 Ejemplo 1: Se agitan 24,2 partes de 2,3,5-tricloro-6-metoxi-1,4-benzoquinona a reflujo junto con 20,3 partes de ácido 5-amino-2-fluorobencenosulfónico y 9 partes de acetato de sodio anhidro en 2500 partes de metanol durante 3 horas. Se añaden 2500 partes de agua a la mezcla de reacción y se separa el precipitado formado mediante filtración, se lava con agua y se seca. Se obtienen 22,5 partes de un polvo de color naranja que, en forma del ácido libre, tiene la fórmula.



15 Ejemplo 2: Se agitan 41,0 partes del polvo obtenido según el ejemplo 1 con 24,5 partes de ácido 5-amino-2-(2-aminopropilamino)bencenosulfónico en 500 partes de agua, manteniéndose un pH de 8 con disolución acuosa de hidróxido de sodio durante la reacción. Cuando la reacción ha terminado, se separa el precipitado marrón formado mediante filtración, se lava con agua y se seca a vacío. Se obtiene un compuesto que, en forma del ácido libre, tiene la fórmula.

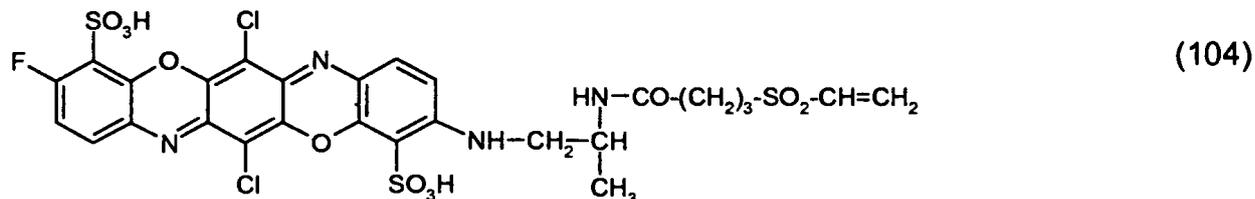


20 Ejemplo 3: Se introducen en porciones 62,4 partes del compuesto del ejemplo 2 finamente molido en 300 partes de óleum al 25%. Se añaden 55 partes de peroxodisulfato de potasio a la mezcla de reacción a 0°C y se agita la mezcla a 0°C durante 3 horas adicionales. Cuando la reacción ha terminado, se vierte la masa de reacción sobre hielo y se neutraliza parcialmente con disolución concentrada de hidróxido de sodio. Se separa el precipitado azul formado mediante filtración, se lava con agua y se seca a vacío. Se obtiene un compuesto que, en forma del ácido libre, tiene la fórmula.



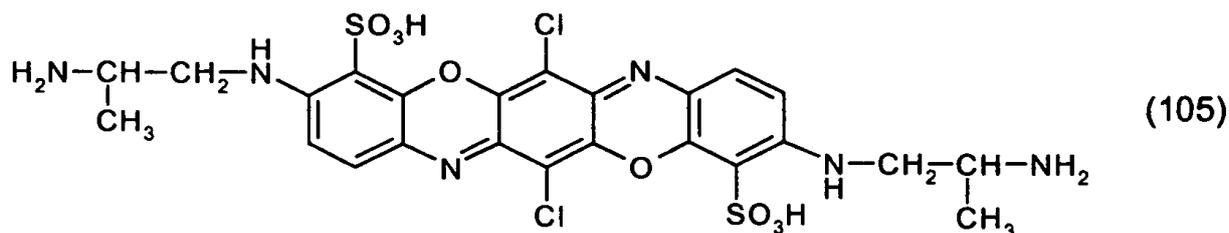
30 Ejemplo 4: Se suspenden 33,6 partes del compuesto según el ejemplo 3 (90% de sustancia colorante) en 800 partes de agua a temperatura ambiente. Se añaden 2,7 partes de hidróxido de litio monohidratado y se calienta la suspensión hasta 50°C, con lo cual se obtiene una disolución. A esta disolución agitada se le añaden gota a gota 28,0 partes de cloruro de  $\gamma$ -( $\beta$ -cloroetilsulfonil)butirilo a 0-2°C. Durante la adición se mantiene el pH a 10,8-11,0 mediante la adición simultánea de una disolución acuosa de hidróxido de sodio (4 N). Se permite que la mezcla de reacción adopte la temperatura ambiente y se ajusta el pH a 8,0. Se añaden 5,4 partes de anhídrido acético y se agita la mezcla de reacción durante otros 30 minutos. Posteriormente se lleva a cabo la vinilación a pH 11 y a 30°C mediante la adición de disolución acuosa de hidróxido de sodio. Entonces se neutraliza la mezcla de reacción con ácido clorhídrico diluido. Tras la filtración de clarificación, se dializa el filtrado y se liofiliza. Se obtiene un compuesto

que, en forma del ácido libre, tiene la fórmula

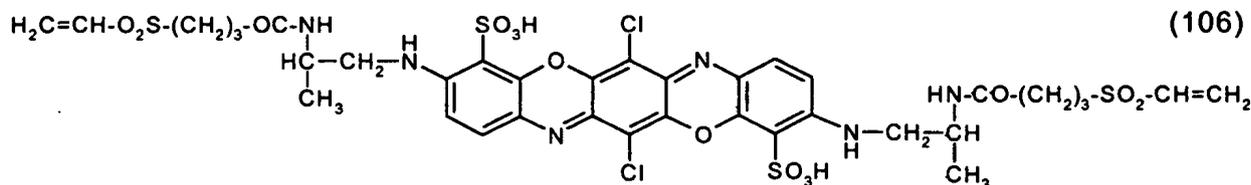


( $\lambda_{\text{máx}}$  = 582 nm) y colorea el algodón en tonos de azul brillante con buenas propiedades en todos los aspectos.

- 5 Ejemplo 5: Se agitan 27 partes de ácido 2-cloro-5-nitrobenzenosulfónico junto con 166 partes de 1,2-diaminopropano a temperatura ambiente durante 8 horas. Entonces se retira por destilación el exceso de 1,2-diaminopropano a presión reducida, y se lleva el residuo a agua, se neutraliza con ácido clorhídrico y se separa el material sólido mediante filtración y se seca a vacío para dar 28 partes de ácido N-(2-aminopropil)-amino-4-nitroanilina-2-sulfónico como un polvo amarillo. Entonces se suspende este polvo en 300 partes de agua y se reduce a 40°C con hidrógeno y 3 partes de Pd al 5%/C para dar el compuesto de diamino. Tras la filtración de clarificación, se añaden en
- 10 porciones 12,3 partes de 2,3,5,6-tetracloro-1,4-benzoquinona a la mezcla de reacción a una temperatura de 40 a 60°C, manteniéndose el pH a un valor constante de 6,0 durante aproximadamente 12 horas añadiendo disolución de hidróxido de sodio. Entonces se permite que la mezcla se enfríe, se separa la dianilida resultante mediante filtración, se lava con agua y se seca a vacío. Se introduce en porciones la dianilida finamente molida en 620 partes de óleum al 5% a una temperatura de 0 a 5°C, se añaden 51 partes de persulfato de potasio y se agita la mezcla de reacción
- 15 durante aproximadamente 3 horas. Entonces se vierte sobre hielo y se lleva el pH hasta un valor de aproximadamente 3 con disolución de hidróxido de sodio. Se separa el precipitado azul mediante filtración, se lava con agua tibia y se seca a vacío a temperatura elevada para dar 49 partes de un compuesto de fórmula

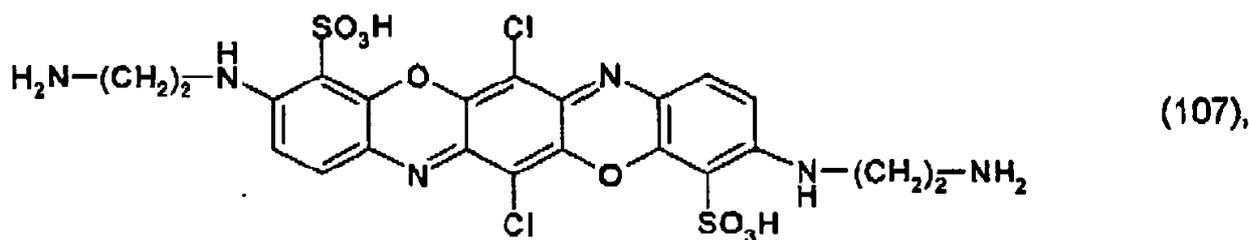


- 20 Ejemplo 6: Se suspenden 36,6 partes del compuesto según el ejemplo 5 (90% de sustancia colorante) en 800 partes de agua a temperatura ambiente. Se añaden 2,7 partes de hidróxido de litio monohidratado y se calienta la suspensión hasta 50°C, con lo cual se obtiene lentamente una disolución. A esta disolución agitada se le añaden gota a gota 56,0 partes de cloruro de  $\gamma$ -( $\beta$ -cloroetilsulfonil)butirilo a 0-2°C. Durante la adición se mantiene el pH a 10,8-11,2 mediante la adición simultánea de una disolución acuosa de hidróxido de sodio (4 N). Se permite que la mezcla de reacción adopte la temperatura ambiente y se ajusta el pH a 8,0. Se añaden 5,4 partes de anhídrido acético y se agita la mezcla de reacción durante otros 30 minutos. Posteriormente se lleva a cabo la vinilación a pH 11 y a 30°C mediante la adición de disolución acuosa de hidróxido de sodio. Entonces se neutraliza la mezcla de reacción con ácido clorhídrico. Tras la filtración de clarificación se dializa el filtrado y se liofiliza. Se obtiene un compuesto que, en forma del ácido libre, tiene la fórmula
- 25

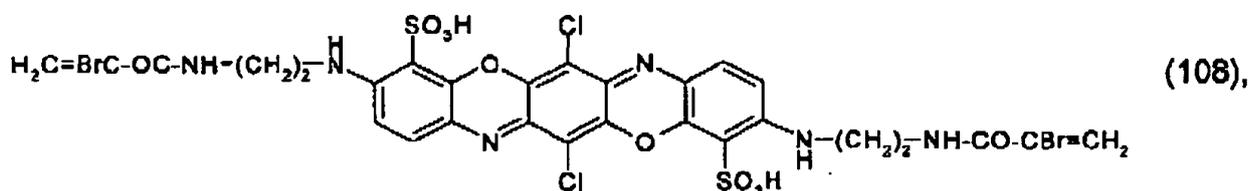


- 30 ( $\lambda_{\text{máx}}$  = 628 nm) y colorea el algodón en tonos de azul brillante con buenas propiedades en todos los aspectos.

Ejemplo comparativo 7: Se suspenden 40,0 partes del compuesto de fórmula

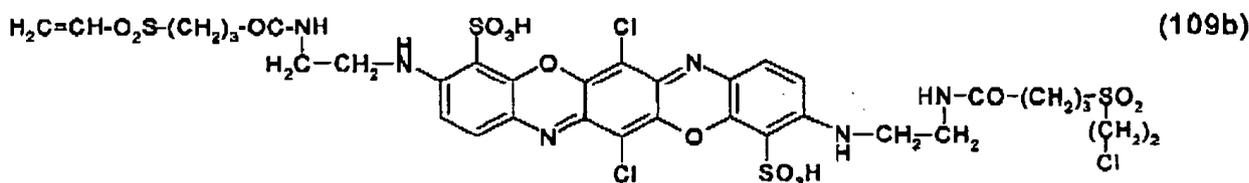


obtenido en analogía al procedimiento descrito en el ejemplo 5 (95% de sustancia colorante) en 1200 partes de agua a temperatura ambiente. Se añaden 3,04 partes de hidróxido de litio monohidratado y se calienta la suspensión hasta 40°C, con lo cual se obtiene una disolución. A esta disolución agitada se le añaden gota a gota 60,2 partes de cloruro de  $\alpha,\beta$ -dibromopropionilo a 0-2°C. Durante la adición se mantiene el pH a 10,3-10,7 mediante la adición simultánea de una disolución acuosa de hidróxido de sodio (4 N). Se permite que la mezcla de reacción adopte la temperatura ambiente y se ajusta el pH a 8,0. Se añaden 5,4 partes de anhídrido acético y se agita la mezcla de reacción durante otros 30 minutos. Entonces se neutraliza la mezcla de reacción con ácido clorhídrico concentrado. Se separa el precipitado mediante filtración y se disuelve en 650 partes de agua. Se dializa la disolución y se liofiliza. Se obtiene un compuesto que, en forma del ácido libre, tiene la fórmula

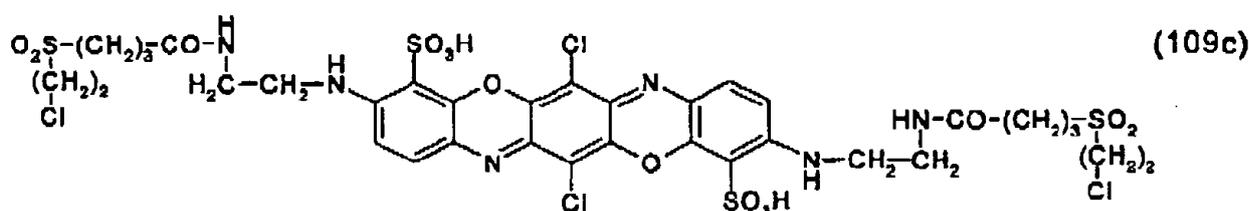


( $\lambda_{\text{máx}}$  = 623 nm) y colorea el algodón en tonos de azul brillante con buenas propiedades en todos los aspectos.

**Ejemplo 8:** Se suspenden 33,2 partes del compuesto de fórmula (107) obtenido en analogía al procedimiento descrito en el ejemplo 5 (95% de sustancia colorante) en 900 partes de agua a temperatura ambiente. Se añaden 2,2 partes de hidróxido de litio monohidratado y se calienta la suspensión hasta 50°C, con lo cual se obtiene una disolución. A esta disolución agitada se le añaden gota a gota 53,6 partes de cloruro de  $\gamma$ -( $\beta$ -cloroetilsulfonyl)butirilo a 0-2°C. Durante la adición se mantiene el pH a 10,9-11,1 mediante la adición simultánea de una disolución acuosa de hidróxido de sodio (4 N). Se permite que la mezcla de reacción adopte la temperatura ambiente y se ajusta el pH a 8,0. Se añaden 5,4 partes de anhídrido acético y se agita la mezcla de reacción durante otros 30 minutos. Entonces se ajusta la mezcla de reacción a pH 5 con ácido clorhídrico. Tras la filtración de clarificación se dializa el filtrado y se liofiliza. Se obtiene una mezcla de compuestos que, en forma del ácido libre, tiene las fórmulas



y

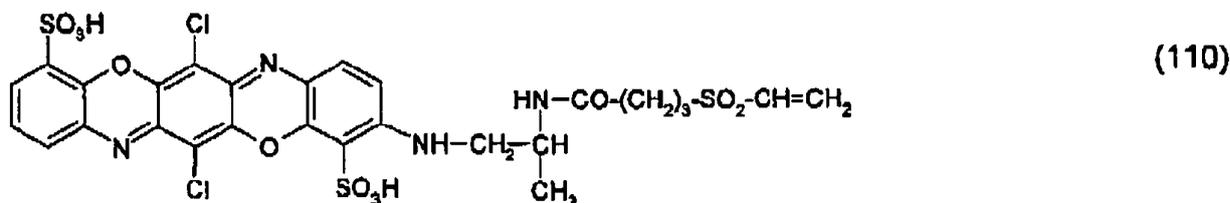


( $\lambda_{\text{m\acute{a}x}} = 623 \text{ nm}$ ). La mezcla colorea el algod3n en tonos de azul brillante con buenas propiedades en todos los aspectos.

Ejemplo 9 y ejemplo comparativo 10: Los siguientes compuestos que, en forma del 3cido libre, tienen las f3rmulas proporcionadas a continuaci3n pueden prepararse de una manera an3loga a la descrita en los ejemplos anteriores.

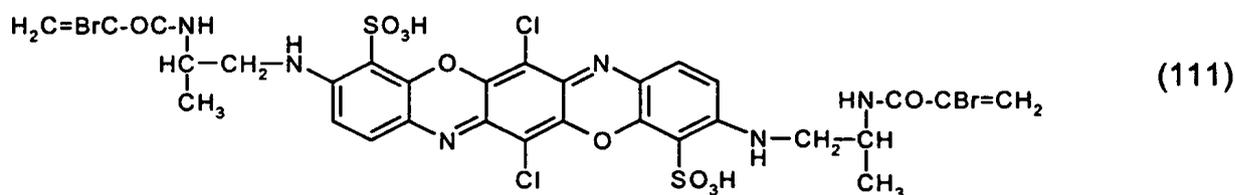
5

9



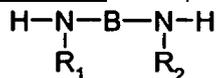
( $\lambda_{\text{m\acute{a}x}} = 585 \text{ nm}$ )

10

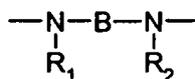
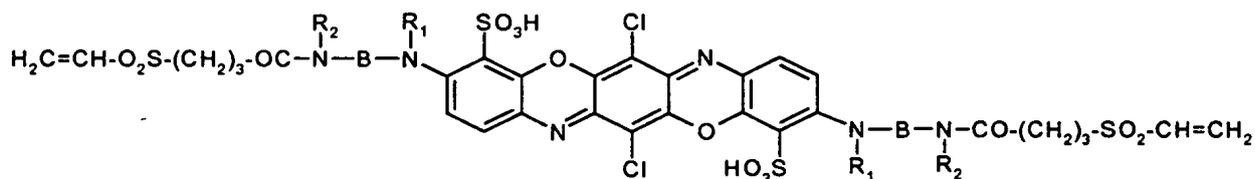


( $\lambda_{\text{m\acute{a}x}} = 622 \text{ nm}$ ).

10 Ejemplos 11 a 23: Se repite el procedimiento descrito en los ejemplos 5 y 6, excepto que se usa una amina de



f3rmula tal como se define en la tabla 1, columna 2, en lugar de 1,2-diaminopropano. Se obtiene un compuesto que, en forma del 3cido libre, tiene la f3rmula general

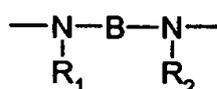
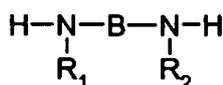


en la que el radical en cada caso es tal como se define en la tabla 1, columna 3. Los colorantes colorean el algod3n en tonos de azul brillante con buenas propiedades en todos los aspectos.

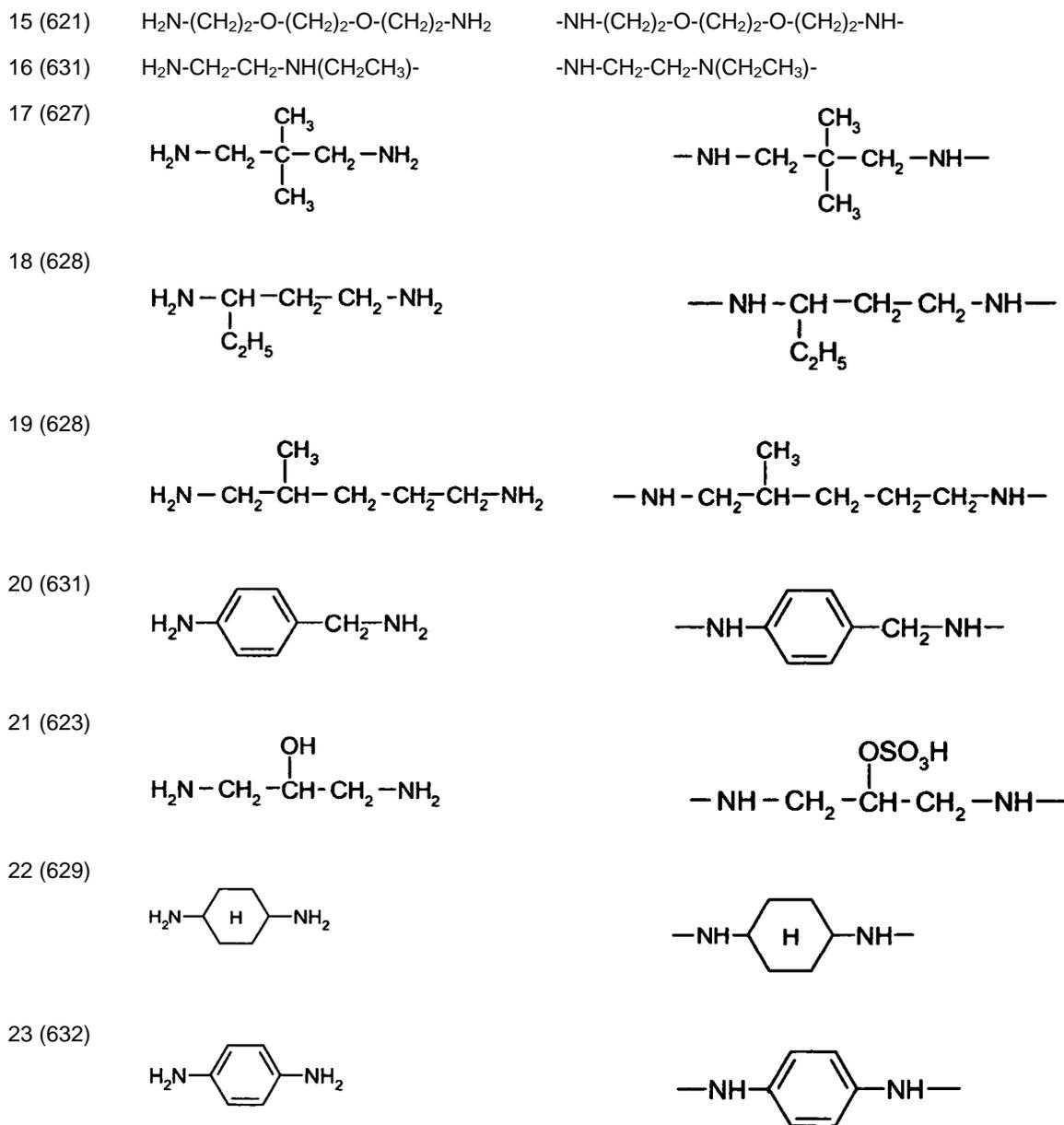
15

Tabla 1

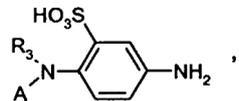
Ejemplo  
( $\lambda_{\text{m\acute{a}x}}$ )

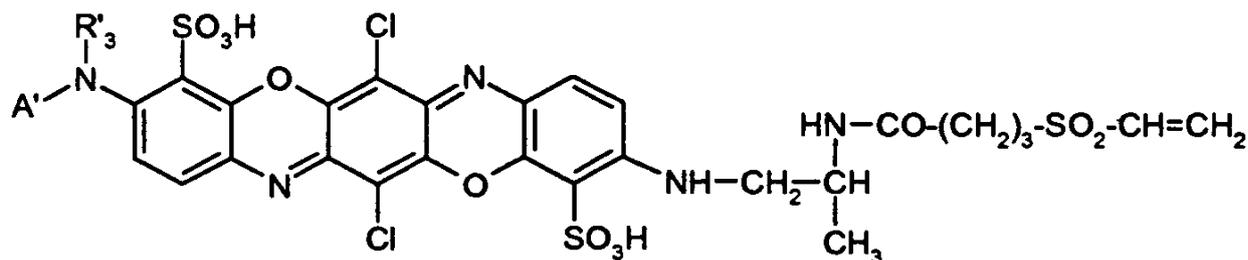


11 (625)	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$	$-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-$
12 (630)	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}(\text{CH}_3)$	$-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)-$
13 (629)	$\text{HN}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}(\text{CH}_3)$	$-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)-$
14 (623)	$\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{O}-(\text{CH}_2)_4-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2$	$-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{O}-(\text{CH}_2)_4-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-$



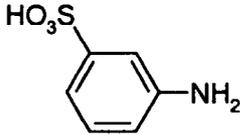
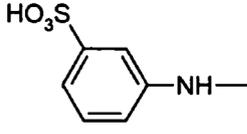
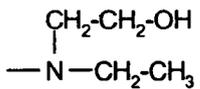
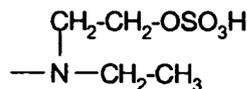
Ejemplos 24 a 33: Se repite el procedimiento descrito en los ejemplos 1 a 4, excepto que se usa una cantidad

equimolar de una amina de fórmula  en la que el radical -NR<sub>3</sub>A en cada caso es tal como se define en la tabla 2, columna 2, en lugar de 20,3 partes de ácido 5-amino-2-fluorobencenosulfónico. Se obtiene un compuesto que, en forma del ácido libre, tiene la fórmula general



en la que -NR<sub>3</sub>'A' en cada caso es tal como se define en la tabla 2, columna 3. Los colorantes colorean el algodón en tonos de azul brillante con buenas propiedades en todos los aspectos.

Tabla 2

Ejemplo ( $\lambda_{\text{máx}}$ )	-NR <sub>3</sub> A	-NR' <sub>3</sub> A'
24 (582)	-NH <sub>2</sub>	-NH <sub>2</sub>
25	-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
26 (590)	-NH-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	-NH-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>
27 (592)	-NH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -OH	-NH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -OSO <sub>3</sub> H
28 (588)	-NH-CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-OH	-NH-CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-OSO <sub>3</sub> H
29 (595)		
30		
31	-N(CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -OH) <sub>2</sub>	-N(CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -OSO <sub>3</sub> H) <sub>2</sub>
32 (585)	-NH-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -SO <sub>3</sub> H	-NH-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -SO <sub>3</sub> H
33	-N(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -SO <sub>3</sub> H	-N(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -SO <sub>3</sub> H

5

Coloración por agotamiento: Se introduce un material textil tricotado de algodón a 60°C en un baño de colorante acuoso con una razón de baño de 1:10 que contiene la cantidad de la sustancia colorante preparada según el ejemplo 6 u 8 y cloruro de sodio tal como se indica en la tabla 3.

Tabla 3: Composición de los baños de colorante 1 a 6 que contienen la sustancia colorante del ejemplo 6 u 8

10

baño de colorante	1	2	3	4	5	6
%* de sustancia colorante	0,5	1,0	2,0	4,0	6,0	8,0
cloruro de sodio [g/l]	40	50	60	90	100	100
carbonato de sodio [g/l]	10	12	14	18	18	18

\* El % de sustancia colorante es con respecto al peso del material textil de algodón

15

Tras 45 minutos a 60°C, se añade carbonato de sodio calcinado en la cantidad proporcionada en la tabla 3. Se continúa con la coloración durante 45 minutos. Entonces se aclaran los artículos coloreados con agua, se enjabonan y se aclaran de nuevo y luego se secan.

Se mide de manera fotospectrométrica el poder tintóreo de las coloraciones obtenidas con los baños de coloración 1 a 6. La tabla 4 muestra las propiedades de acumulación de las sustancias colorantes preparadas según los ejemplos 6 u 8. Las sustancias colorantes muestran muy buenas propiedades de acumulación.

20

Tabla 4: Acumulación: dependencia de la profundidad de referencia (PR) a partir de la concentración de sustancia colorante

% de sustancia colorante	0	0,5	1,0	2,0	4,0	6,0	8,0
PR de la sustancia colorante del ej. 6	0	0,46	0,87	1,55	2,37	2,83	3,05
PR de la sustancia colorante del ej. 8	0	0,34	0,66	1,17	2,02	2,51	2,78

5 Instrucciones de coloración I: Se disuelven 2 partes de los colorantes obtenidos según el ejemplo 8 en 400 partes de agua; se añaden 1500 partes de una disolución que comprende 53 g de cloruro de sodio por litro. Se introducen 100 partes de material textil de algodón en este baño de colorante a 40°C. Tras 45 minutos, se añaden 100 partes de una disolución que comprende 16 g de hidróxido de sodio y 20 g de carbonato de sodio calcinado por litro. Se mantiene la temperatura del baño de colorante a 40°C durante 45 minutos adicionales. Después de eso, se aclaran los artículos coloreados, se enjabonan en ebullición con un detergente no iónico durante un cuarto de hora, se aclaran de nuevo y se secan.

10 Instrucciones de coloración II: Se disuelven 2 partes de los colorantes reactivos obtenidos según el ejemplo 8 en 400 partes de agua; se añaden 1500 partes de una disolución que comprende 53 g de cloruro de sodio por litro. Se introducen 100 partes de material textil de algodón en este baño de colorante a 35°C. Tras 20 minutos, se añaden 100 partes de una disolución que comprende 16 g de hidróxido de sodio y 20 g de carbonato de sodio calcinado por litro. Se mantiene la temperatura del baño de colorante a 35°C durante 15 minutos adicionales. Después de eso, se aumenta la temperatura hasta 60°C en el transcurso de 20 minutos. Se mantiene la temperatura a 60°C durante 35 minutos adicionales. Después de eso, se aclaran los artículos, se enjabonan en ebullición con un detergente no iónico durante un cuarto de hora, se aclaran de nuevo y se secan.

20 Instrucciones de coloración III: Se disuelven 8 partes de los colorantes reactivos obtenidos según el ejemplo 8 en 400 partes de agua; se añaden 1400 partes de una disolución que comprende 100 g de sulfato de sodio por litro. Se introducen 100 partes de material textil de algodón en este baño de colorante a 25°C. Tras 10 minutos, se añaden 200 partes de una disolución que comprende 150 g de fosfato de trisodio por litro. Después de eso, se aumenta la temperatura del baño de colorante hasta 60°C en el transcurso de 10 minutos. Se mantiene la temperatura a 60°C durante 90 minutos adicionales. Después de eso, se aclaran los artículos, se enjabonan en ebullición con un detergente no iónico durante un cuarto de hora, se aclaran de nuevo y se secan.

25 Instrucciones de coloración IV: Se disuelven 4 partes de los colorantes reactivos obtenidos según el ejemplo 8 en 50 partes de agua. Se añaden 50 partes de una disolución que comprende 5 g de hidróxido de sodio y 20 g de carbonato de sodio calcinado por litro. Se somete a foulardado un material textil de algodón con la disolución resultante de modo que aumenta en un 70% su peso, y luego se enrolla en un rodillo. Se almacena el material textil de algodón de esta manera a temperatura ambiente durante 3 horas. Entonces se aclaran los artículos coloreados, se ponen en remojo en ebullición con un detergente no iónico durante un cuarto de hora, se aclaran de nuevo y se secan.

35 Instrucciones de coloración V: Se disuelven 6 partes de los colorantes reactivos obtenidos según el ejemplo 8 en 50 partes de agua. Se añaden 50 partes de una disolución que comprende 16 g de hidróxido de sodio y 0,04 litros de vidrio soluble (38° bé) por litro. Se somete a foulardado un tejido de algodón con la disolución resultante de modo que aumenta en un 70% su peso, y luego se enrolla en un rodillo. Se almacena el material textil de algodón de esta manera a temperatura ambiente durante 10 horas. Entonces se aclaran los artículos coloreados, se enjabonan en ebullición con un detergente no iónico durante un cuarto de hora, se aclaran de nuevo y se secan.

40 Instrucciones de coloración VI: Se disuelven 2 partes de los colorantes reactivos obtenidos según el ejemplo 8 en 100 partes de agua con la adición de 0,5 partes de m-nitrobencenosulfonato de sodio. Se impregna un material textil de algodón con la disolución resultante de modo que aumenta en un 75% su peso, y luego se seca. Entonces se impregna el material textil con una disolución, calentada hasta 20°C, que comprende 4 g de hidróxido de sodio y 300 de cloruro de sodio por litro y se aprieta hasta un aumento de peso del 75%, y luego se vaporiza la coloración a de 100 a 102°C durante 30 segundos, se aclara, se enjabona durante un cuarto de hora en una disolución en ebullición al 0,3% de un detergente no iónico, se aclara y se seca.

45 Instrucciones de impresión I: Se rocían 3 partes de los colorantes reactivos obtenidos según el ejemplo 8 con agitación de alta velocidad en 100 partes de un espesante de reserva que comprende 50 partes de espesante de alginato de sodio al 5%, 27,8 partes de agua, 20 partes de urea, 1 parte de m-nitrobencenosulfonato de sodio y 1,2 partes de bicarbonato de sodio. Se imprime un material textil de algodón con la pasta de impresión así obtenida y se seca y se vaporiza el material impreso obtenido con vapor saturado a 102°C durante 2 minutos. Entonces se aclara el material textil impreso, se enjabona en ebullición y se aclara de nuevo, si es apropiado, y luego se seca.

Instrucciones de impresión II: Se rocían 5 partes de los colorantes reactivos obtenidos según el ejemplo 8 con agitación a alta velocidad en 100 partes de un espesante de reserva que comprende 50 partes de espesante de alginato de sodio al 5%, 36,5 partes de agua, 10 partes de urea, 1 parte de m-nitrobencenosulfonato de sodio y 2,5

partes de bicarbonato de sodio. Se imprime un material textil de algodón con la pasta de impresión así obtenida, cuya estabilidad cumple los requisitos técnicos, y se vaporiza el material impreso resultante con vapor saturado a 102°C durante 8 minutos. Entonces se aclara el material textil impreso, se enjabona en ebullición y se aclara de nuevo, si es apropiado, y luego se seca.

5 Instrucciones de impresión III:

(a) Se colorea con foulard un satén de algodón mercerizado con un baño que contiene 30 g/l de carbonato de sodio y 50 g/l de urea (captación del baño del 70%) y se seca.

(b) Usando un cabezal de chorro de tinta de goteo por demanda (chorro de burbujas), se imprime el satén de algodón pretratado según la etapa (a) con una tinta acuosa que contiene

10 - el 15% en peso de los colorantes reactivos según el ejemplo 8,

- el 15% en peso de 1,2-propilenglicol y

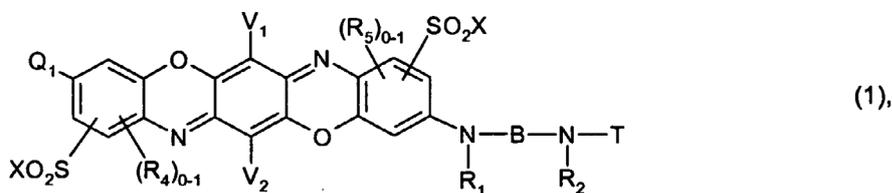
- el 70% en peso de agua.

Se seca completamente la impresión y se fija con vapor saturado durante 8 minutos a 102°C, se aclara en frío, se elimina mediante lavado a ebullición, se aclara de nuevo y se seca.

15

REIVINDICACIONES

1. Colorante reactivo de fórmula



en la que

5 Q<sub>1</sub> es hidrógeno, halógeno o un radical de fórmula



10 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> son independientemente entre sí hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> que no está sustituido o está sustituido con hidroxilo, sulfo, carboxilo o sulfato, y R<sub>1</sub> en la fórmula (1) y R<sub>1</sub> en la fórmula (2a) tienen significados idénticos o diferentes y R<sub>2</sub> en la fórmula (1) y R<sub>2</sub> en la fórmula (2a) tienen significados idénticos o diferentes,

(R<sub>4</sub>)<sub>0-1</sub> y (R<sub>5</sub>)<sub>0-1</sub> son independientemente entre sí 0 ó 1 sustituyentes idénticos o diferentes del grupo que consiste en alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, halógeno y sulfo,

15 A es hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> que no está sustituido o está sustituido con hidroxilo, sulfo, carboxilo o sulfato, fenilo que no está sustituido o está sustituido con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcanoilamino C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, hidroxilo, carboxilo, carbamoilo, sulfo o halógeno, fenil-alquilenilo C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> que no está sustituido o está sustituido en el anillo de fenilo con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcanoilamino C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, hidroxilo, carboxilo, sulfo, carbamoilo o halógeno, o cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub> que no está sustituido o está sustituido con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,

20 B es un radical alquilenilo C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> que puede estar interrumpido por 1, 2 ó 3 miembros del grupo que consiste en -NH-, -N(CH<sub>3</sub>)- u -O- y no está sustituido o está sustituido con hidroxilo, sulfo, sulfato, ciano o carboxilo, un radical cicloalquilenilo C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub> o un radical alquilen C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-cicloalquilenilo C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub> que no están sustituidos o están sustituidos en el anillo de cicloalquilo con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, radical alquilenfenileno C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> o radical fenileno que no están sustituidos o están sustituidos en el anillo de fenilo con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcanoilamino C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, sulfo, halógeno o carboxilo,

25 V<sub>1</sub> y V<sub>2</sub> son independientemente entre sí halógeno,

T es un radical de fórmula



X es hidroxilo o Y,

Y es vinilo o un radical -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-U y U es un grupo que puede separarse en condiciones alcalinas, y

30 m es el número 2, 3 ó 4.

2. Colorante reactivo según la reivindicación 1, en el que R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> son hidrógeno.

3. Colorante reactivo según o bien la reivindicación 1 o bien la reivindicación 2, en el que A es hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> que no está sustituido o está sustituido con hidroxilo, sulfo, carboxilo o sulfato.

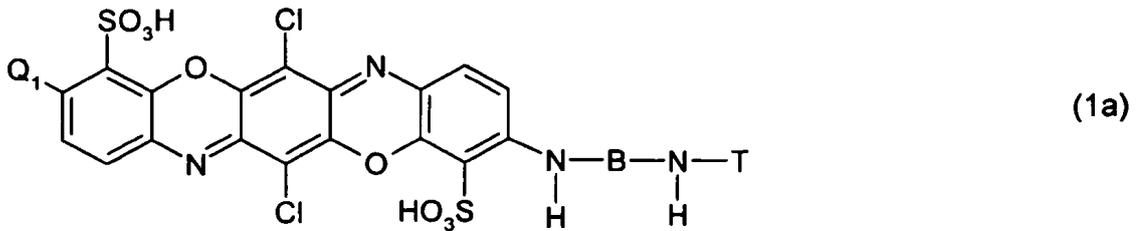
35 4. Colorante reactivo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que B es un radical alquilenilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> que puede estar interrumpido por 1, 2 ó 3 miembros -O- y no está sustituido o está sustituido con hidroxilo o sulfato.

5. Colorante reactivo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que Q<sub>1</sub> es hidrógeno, amino, flúor o un radical de fórmula



preferiblemente un radical de fórmula (2a), en la que R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, B y T son tal como se definieron en la reivindicación 1.

6. Colorante reactivo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que tiene la fórmula



5

en la que Q<sub>1</sub>, B y T son tal como se definieron en la reivindicación 1.

7. Colorante reactivo según la reivindicación 6, en el que

Q<sub>1</sub> es hidrógeno, amino, flúor o un radical de fórmula

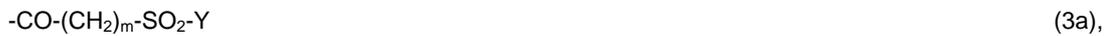


10

R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son hidrógeno,

B es 1,2-etileno, 1,2-propileno o 1,3-propileno,

T es un radical de fórmula

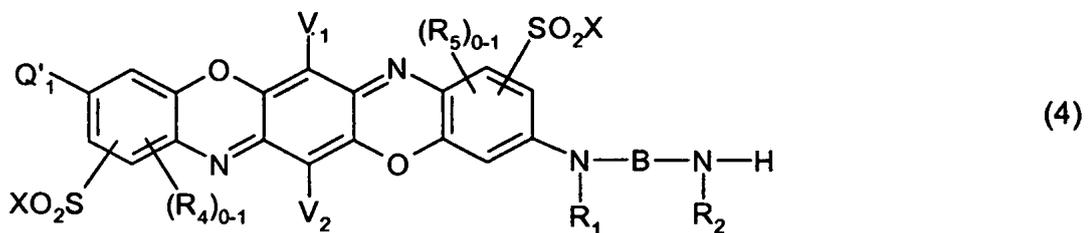


Y es vinilo o β-cloroetilo, y

15

m es el número 2 ó 3.

8. Procedimiento para la preparación de un colorante reactivo según la reivindicación 1, que comprende someter un compuesto de fórmula

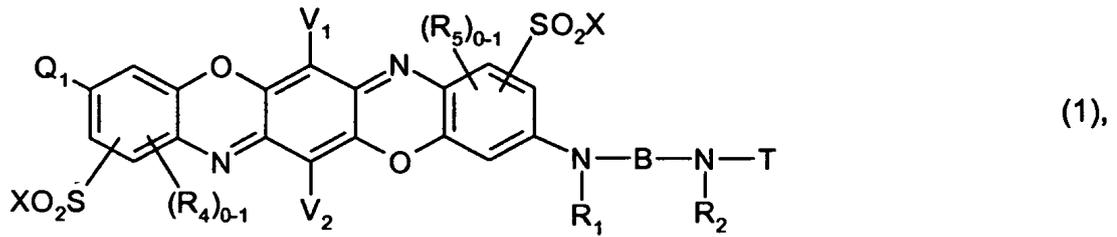


a una reacción de condensación en cualquier secuencia deseada con un compuesto de fórmula

20

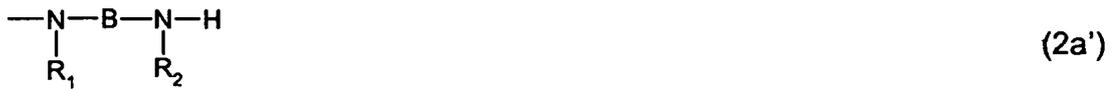


proporcionando un compuesto de fórmula



en la que

Q<sub>1</sub> es hidrógeno, halógeno o un radical de fórmula



5

Q<sub>1</sub>, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, (R<sub>4</sub>)<sub>0-1</sub>, (R<sub>5</sub>)<sub>0-1</sub>, A, B, V<sub>1</sub>, V<sub>2</sub> y T son tal como se definieron en la reivindicación 1, y Z es un grupo saliente.

9. Uso de un colorante reactivo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 o un colorante reactivo obtenido según la reivindicación 8, para la coloración o impresión de material de fibra que contiene grupos hidroxilo o que contiene nitrógeno.
10. Uso según la reivindicación 9, en el que se colorean o se imprimen materiales de fibra celulósica, en particular materiales de algodón.

10