

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 384 885**

51 Int. Cl.:
C09B 62/04 (2006.01)
C09B 62/515 (2006.01)
C09D 11/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **06792639 .4**
- 96 Fecha de presentación: **02.08.2006**
- 97 Número de publicación de la solicitud: **1913094**
- 97 Fecha de publicación de la solicitud: **23.04.2008**

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

30 Prioridad:
09.08.2005 EP 05107317

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
13.07.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
13.07.2012

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

72 Inventor/es:
**CHRISTNACHER, Hubert Jean Luc;
TZIKAS, Athanassios y
ROENTGEN, Georg**

74 Agente/Representante:
Zuazo Araluze, Alexander

ES 2 384 885 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, su preparación y su uso

5 La presente invención se refiere a colorantes reactivos novedosos, a un procedimiento para su preparación y a su uso en la tinción o impresión de materiales de fibra textil.

10 La práctica de la tinción usando colorantes reactivos ha llevado recientemente a que se planteen mayores demandas sobre la calidad de la tinción y el rendimiento económico del procedimiento de tinción. Como resultado, sigue habiendo la necesidad de colorantes reactivos novedosos que tengan propiedades mejoradas, especialmente con respecto a su aplicación.

15 La tinción requiere hoy en día colorantes reactivos que tengan suficiente sustentividad y al mismo tiempo tengan mucha facilidad para eliminar mediante lavado el colorante no fijado. Además, deberían presentar un buen rendimiento cromático y alta reactividad, siendo el objetivo especialmente proporcionar tinciones que tengan altos grados de fijación. Los colorantes conocidos no satisfacen estos requerimientos en todas las propiedades.

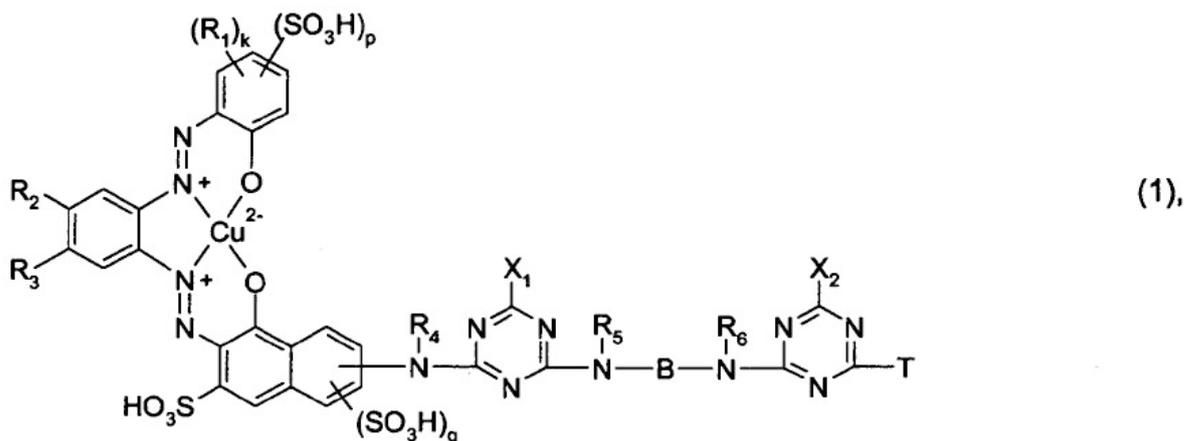
20 Los colorantes reactivos que contienen dos grupos halotriazina descritos en el documento EP-A 0 458 743 proporcionan tinciones o impresiones en materiales de fibra celulósica que tienen buenas propiedades de solidez. Colorantes reactivos similares pueden usarse según el documento WO 02/04741 en un método de impresión de materiales de fibra celulósica sin ningún procedimiento de fijación adicional.

25 Los colorantes descritos en la técnica anterior, tal como, por ejemplo, los colorantes de los documentos US-A-4 772 687 y WO-A-02/08342, aún tienen ciertas desventajas con respecto a las propiedades requeridas.

30 El problema subyacente a la presente invención es por consiguiente encontrar, para la tinción e impresión de materiales de fibra, colorantes reactivos mejorados que tengan las cualidades descritas anteriormente en un alto grado. Los colorantes novedosos deberían distinguirse especialmente por rendimientos de fijación altos y propiedades de estabilidad de la unión fibra-colorante altas, y además debería ser posible que el colorante no fijado en las fibras se elimine fácilmente mediante lavado. Los colorantes deberían también producir tinciones que tengan buenas propiedades de solidez global, por ejemplo solidez con respecto a la luz y a la humectación.

35 Se ha encontrado que el problema planteado se soluciona en gran medida mediante los colorantes novedosos descritos más adelante en el presente documento.

Por consiguiente, la presente invención se refiere a colorantes reactivos de fórmula



40 en la que

B es un miembro de puente alifático,

45 R₁ es radical alquilo C₁-C₄, halógeno o un radical -SO₂-Z,

R₂ y R₃ son cada uno independientemente entre sí alcoxilo C₁-C₄,

R₄, R₅ y R₆ son independientemente entre sí hidrógeno o alquilo C₁-C₄ no sustituido o sustituido,

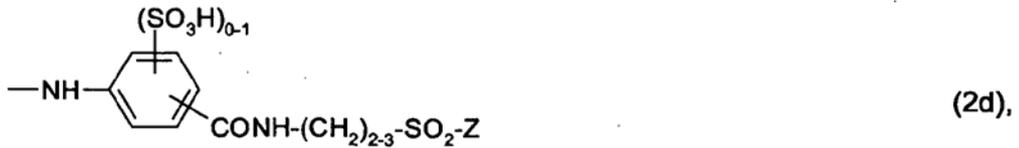
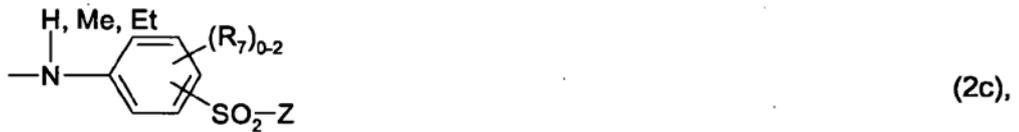
k y q son cada uno independientemente entre sí el número 0 ó 1,

p es el número 0, 1 ó 2,

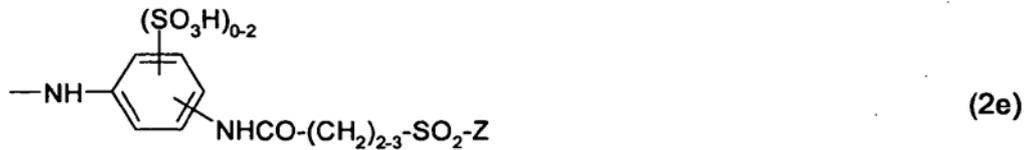
5

X₁ y X₂ son cada uno independientemente entre sí halógeno, y

T es halógeno, un sustituyente no reactivo con fibra o un radical reactivo con fibra de fórmula



10



en las que

15

(R₇)₀₋₂ indica de 0 a 2 sustituyentes idénticos o diferentes del grupo halógeno, alquilo C₁-C₄, alcoxilo C₁-C₄ y sulfo,

Z es vinilo o un radical -CH₂-CH₂-U y U es un grupo que puede eliminarse en condiciones alcalinas,

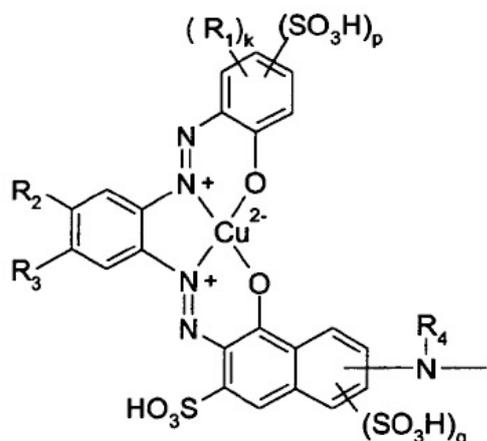
20

Q es un grupo -CH(Hal)-CH₂-Hal o -C(Hal)=CH₂ y

Hal es halógeno, o

T es un radical de fórmula

25



(3),

en la que

5 R_1, R_2, R_3, R_4, k, p y q son cada uno como se definieron anteriormente.

En el radical de fórmula (2c), Me es el radical metilo y Et el radical etilo. Los radicales mencionados, además del hidrógeno, son posibles sustituyentes en el átomo de nitrógeno.

10 El significado del radical R_1, R_2, R_3, R_4, k, p o q en la fórmula (1) y el significado del radical correspondiente R_1, R_2, R_3, R_4, k, p o q en el radical T de fórmula (3) son o bien idénticos o bien diferentes entre sí.

15 Como alquilo C_1-C_4 se tienen en consideración para R_1 y R_7 , cada uno independientemente entre sí, por ejemplo, metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, terc-butilo e isobutilo, preferiblemente metilo y etilo, y especialmente metilo.

20 Los radicales R_4, R_5 y R_6 como radicales alquilo son de cadena lineal o ramificados. Los radicales alquilo pueden estar sustituidos adicionalmente, por ejemplo con hidroxilo, sulfo, sulfato, ciano o con carboxilo. Ejemplos que pueden mencionarse son metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, terc-butilo e isobutilo, y además los radicales correspondientes sustituidos con hidroxilo, sulfo, sulfato, ciano o con carboxilo. Los sustituyentes preferidos son hidroxilo, sulfo o sulfato, especialmente hidroxilo o sulfato y más especialmente hidroxilo.

25 Como alcoxilo C_1-C_4 se tienen en consideración para R_2, R_3 y R_7 , cada uno independientemente entre sí, por ejemplo metoxilo, etoxilo, n-propoxilo, isopropoxilo, n-butoxilo e isobutoxilo, preferiblemente metoxilo y etoxilo, y especialmente metoxilo.

Como halógeno se tienen en consideración para R_1 y R_7 , cada uno independientemente entre sí, por ejemplo, flúor, cloro y bromo, preferiblemente cloro.

30 Preferiblemente, R_1 es metilo, cloro o un radical $-SO_2-Z$, especialmente un radical $-SO_2-Z$, en el que Z es como se definió anteriormente.

Preferiblemente, R_2 y R_3 son metoxilo.

35 Preferiblemente, R_4 es hidrógeno o alquilo C_1-C_4 , especialmente hidrógeno.

40 Preferiblemente, R_5 y R_6 son, cada uno independientemente entre sí, hidrógeno o alquilo C_1-C_4 es decir no está sustituido o está sustituido con hidroxilo, sulfo, sulfato, ciano o con carboxilo. Según una realización de interés, uno de los radicales R_5 y R_6 es alquilo C_1-C_4 sustituido con hidroxilo, sulfo, sulfato, ciano o con carboxilo, y el otro de los radicales R_5 y R_6 es hidrógeno o alquilo C_1-C_4 , especialmente hidrógeno.

De manera especialmente preferible, R_5 y R_6 son cada uno independientemente entre sí hidrógeno o alquilo C_1-C_4 , especialmente hidrógeno.

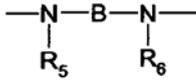
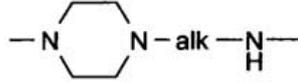
45 En una realización importante de la presente invención, R_4, R_5 y R_6 son hidrógeno.

Preferiblemente, $(R_7)_{0-2}$ indica de 0 a 2 sustituyentes idénticos o diferentes del grupo alquilo C_1-C_4 , alcoxilo C_1-C_4 y sulfo, especialmente metilo, metoxilo y sulfo.

R₇ es de manera especialmente preferible hidrógeno.

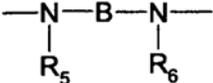
5 B como un miembro de puente alifático es, por ejemplo, un radical alquileo C₂-C₁₂ de cadena lineal o ramificado, especialmente un radical alquileo C₂-C₆, que puede estar interrumpido por 1, 2 ó 3 miembros del grupo -NH-, -N(CH₃)- y especialmente -O- y que no está sustituido o está sustituido con hidroxilo, sulfato, sulfato, ciano o con carboxilo. Como sustituyente de los radicales alquileo mencionados para B se prefieren hidroxilo, sulfato o sulfato, especialmente hidroxilo o sulfato.

10 Como miembros de puente alifático para B también se tienen en consideración, por ejemplo, radicales cicloalquileo C₅-C₉, especialmente radicales ciclohexileno. Los radicales cicloalquileo mencionados pueden no estar sustituidos o estar sustituidos con alquilo C₁-C₄, alcoxilo C₁-C₄, alcanoilamino C₂-C₄, sulfato, halógeno o con carboxilo, especialmente con alquilo C₁-C₄. Miembros de puente alifático que también pueden mencionarse para B son los radicales metilenciclohexileno, etilenciclohexileno y metilenciclohexileno que no están sustituidos o están sustituidos en el anillo de ciclohexileno con alquilo C₁-C₄, especialmente metilo.

15 Para el radical de fórmula , se tiene en consideración, por ejemplo, también un radical de fórmula  o , en el que alk es alquileo C₁-C₄, por ejemplo etileno.

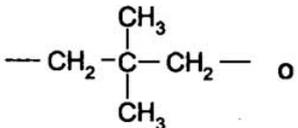
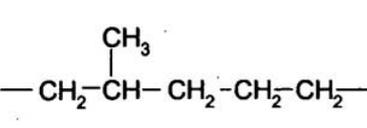
20 Preferiblemente, B es un radical alquileo C₂-C₁₂ que puede estar interrumpido por 1, 2 ó 3 miembros del grupo -NH-, -N(CH₃)- y -O- y que no está sustituido o está sustituido con hidroxilo, sulfato, sulfato, ciano o con carboxilo;

un radical cicloalquileo C₅-C₉ no sustituido o sustituido con alquilo C₁-C₄, alcoxilo C₁-C₄, alcanoilamino C₂-C₄, sulfato,

halógeno o con carboxilo; o el radical de fórmula  es un radical de fórmula .

25 De manera especialmente preferible, B es un radical alquileo C₂-C₁₂ que puede estar interrumpido por 1, 2 ó 3 miembros -O- y que no está sustituido o está sustituido con hidroxilo, sulfato, sulfato, ciano o con carboxilo.

30 De manera muy especialmente preferible, B es un radical alquileo C₂-C₁₂, especialmente un radical alquileo C₂-C₆, tal como, por ejemplo, 1,2-etileno, 1,3-propileno, 1,2-propileno, 1,4-butileno, 1,3-butileno, 1,5-pentileno, 3,5-pentileno, 1,6-hexileno, 2,5-hexileno, 4,6-hexileno o un radical de fórmula

 o , que puede estar interrumpido por 1, 2 ó 3 miembros -O- y que no está sustituido o está sustituido con hidroxilo o con sulfato, pero preferiblemente no está sustituido y no está interrumpido por -O-.

35 Miembros B de puente importantes de manera muy especial son los miembros de puente de fórmula -CH₂-CH(R₈)- en la que R₈ es alquilo C₁-C₄, especialmente metilo, y, especialmente, 1,2-propileno.

40 Como halógeno se tienen en consideración para X₁, X₂ y T, cada uno independientemente entre sí, por ejemplo flúor, cloro o bromo, preferiblemente flúor o cloro.

De manera especialmente preferible, X₂ es flúor.

De manera muy especialmente preferible, X₁ y X₂ son flúor.

45 Cuando T indica a un sustituyente no reactivo con fibra puede ser, por ejemplo, hidroxilo; alcoxilo C₁-C₄; alquilio C₁-C₄ no sustituido o sustituido, por ejemplo, con hidroxilo, carboxilo o con sulfato; amino; amino mono- o disustituido con alquilo C₁-C₈, en el que el alquilo no está sustituido o está sustituido adicionalmente, por ejemplo, con sulfato, sulfato, hidroxilo, carboxilo o con fenilo, especialmente con sulfato o con hidroxilo, y puede estar interrumpido una o más veces por el radical -O-; ciclohexilamino; morfolino; N-alquil C₁-C₄-N-fenilamino o fenilamino o naftilamino, en el que el fenilo o naftilo no está sustituido o está sustituido, por ejemplo, con alquilo C₁-C₄, alcoxilo C₁-C₄, alcanoilamino C₁-C₄, carboxilo, sulfato o con halógeno y el alquilo no está sustituido o está sustituido, por ejemplo, con hidroxilo, sulfato o con sulfato.

5 Ejemplos de sustituyentes T no reactivos con fibra apropiados son amino, metilamino, etilamino, β-hidroxiethylamino, N-metil-N-β-hidroxiethylamino, N-etil-N-β-hidroxiethylamino, N,N-di-β-hidroxiethylamino, β-sulfoethylamino, ciclohexilamino, morfolino, 2-, 3- o 4-clorofenilamino, 2-, 3- o 4-metilfenilamino, 2-, 3- o 4-metoxifenilamino, 2-, 3- o 4-sulfofenilamino, 2,5-disulfofenilamino, 2-, 3- o 4-carboxifenilamino, 1- o 2-naftilamino, 1-sulfo-2-naftilamino, 4,8-disulfo-2-naftilamino, N-etil-N-fenilamino, N-metil-N-fenilamino, metoxilo, etoxilo, n- o iso-propoxilo e hidroxilo.

10 Como sustituyente no reactivo con fibra, T tiene preferiblemente la definición alcoxilo C₁-C₄; alquiltio C₁-C₄ que no está sustituido o está sustituido con hidroxilo, carboxilo o con sulfo; hidroxilo; amino; N-mono- o N,N-dialquilamino C₁-C₄ que no está sustituido o está sustituido en el radical/los radicales alquilo con hidroxilo, sulfato o con sulfo; morfolino; fenilamino que no está sustituido o está sustituido en el anillo de fenilo con sulfo, carboxilo, acetilamino, cloro, metilo o con metoxilo; o N-alquil C₁-C₄-N-fenilamino que no está sustituido o está sustituido de la misma forma, en el que el alquilo no está sustituido o está sustituido con hidroxilo, sulfo o con sulfato; o naftilamino que no está sustituido o está sustituido con de 1 a 3 grupos sulfo.

15 Sustituyentes T no reactivos con fibra a los que se da preferencia especial son amino, N-metilamino, N-etilamino, N-β-hidroxiethylamino, N-metil-N-β-hidroxiethylamino, N-etil-N-β-hidroxiethylamino, N,N-di-β-hidroxiethylamino, β-sulfoethylamino, morfolino, 2-, 3- o 4-carboxifenilamino, 2-, 3- o 4-sulfofenilamino, 2,5-disulfofenilamino o 4,8-disulfo-2-naftilamino, especialmente 2-, 3- o 4-sulfofenilamino, 2,5-disulfofenilamino o 4,8-disulfo-2-naftilamino.

20 Hal en el radical reactivo con fibra de fórmula (2f) es preferiblemente cloro o bromo, especialmente bromo.

25 Como grupo saliente U se tienen en consideración, por ejemplo, -Cl, -Br, -F, -OSO₃H, -SSO₃H, -OCO-CH₃, -OPO₃H₂, -OCO-C₆H₅, -OSO₂-alquilo C₁-C₄ y -OSO₂-N(alquilo C₁-C₄)₂. Preferiblemente, U es un grupo de fórmula -Cl, -OSO₃H, -SSO₃H, -OCO-CH₃, -OCO-C₆H₅ o -OPO₃H₂, especialmente -Cl o -OSO₃H.

Por consiguiente, ejemplos de radicales Z adecuados son vinilo, β-bromo- o β-cloroetilo, β-acetoxietilo, β-benzoiloxietilo, β-fosfatoetilo, β-sulfatoetilo y β-tiosulfatoetilo. Z es preferiblemente vinilo, β-cloroetilo o β-sulfatoetilo, y especialmente β-sulfatoetilo o vinilo.

30 T es preferiblemente un sustituyente no reactivo con fibra, uno de los radicales reactivos con fibra mencionados anteriormente de fórmula (2a), (2b), (2c), (2d), (2e) o (2f), o un radical de fórmula (3) anterior, aplicándose las definiciones y los significados preferidos facilitados anteriormente a los radicales mencionados.

35 Cuando T es un radical reactivo con fibra, es preferiblemente un radical de fórmula (2c), (2d), (2e) o (2f), especialmente de fórmula (2c) o (2d) y más especialmente de fórmula (2c).

Preferiblemente, k es el número 0.

40 Preferiblemente, p es el número 1 ó 2, especialmente 1.

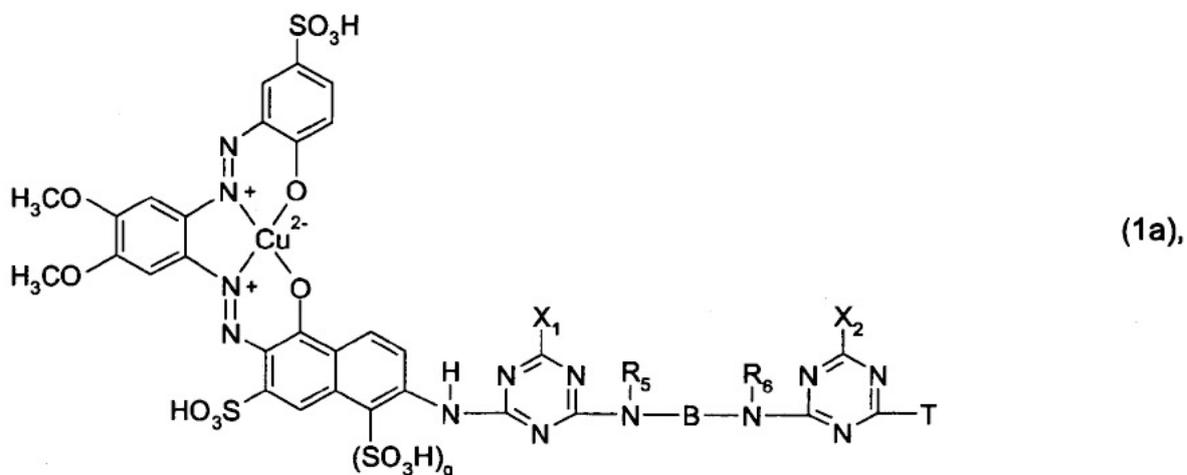
Preferiblemente, q es el número 0.

El radical de fórmula (2c) es preferiblemente un radical de fórmula



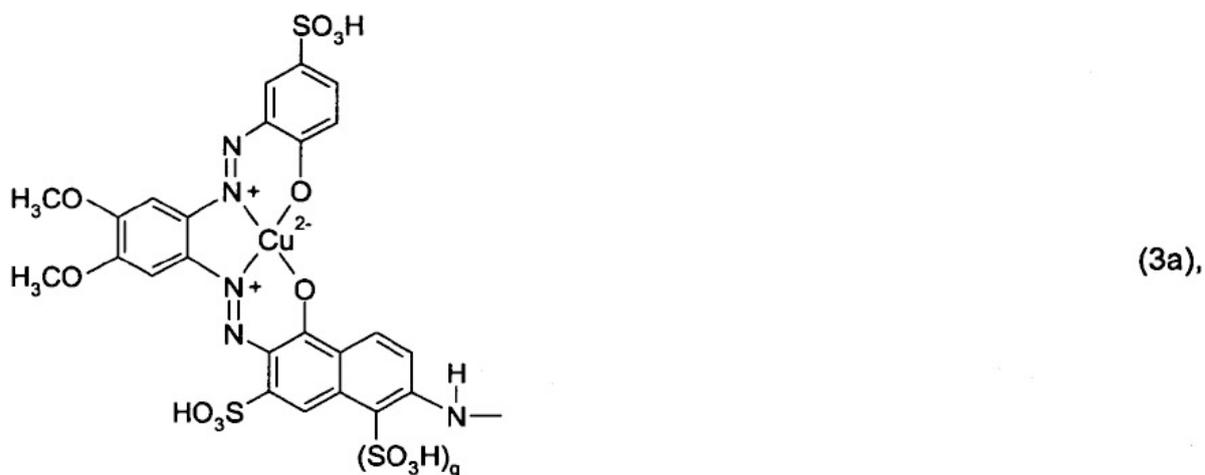
en las que Z tiene la definición y los significados preferidos facilitados anteriormente.

50 Se da preferencia a los colorantes reactivos de fórmula



en la que

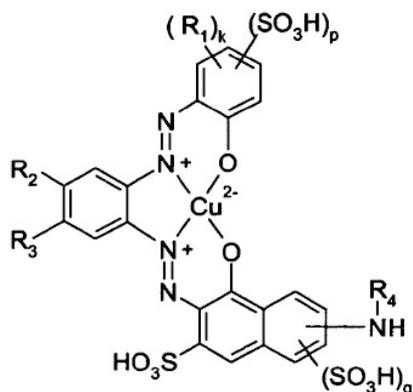
- 5 B, X₁, X₂, R₅, R₆, T y q tienen cada uno las definiciones y los significados preferidos facilitados anteriormente, correspondiendo T, cuando indica un radical de fórmula (3), a un radical de fórmula



- 10 y, especialmente, B es un radical alquileo C₂-C₆, R₅ y R₆ son hidrógeno, X₁ es flúor o cloro, X₂ es flúor, q es el número 0 ó 1, y T es amino, N-metilamino, N-etilamino, N-β-hidroxiethylamino, N-metil-N-β-hidroxiethylamino, N-etil-N-β-hidroxiethylamino, N,N-di-β-hidroxiethylamino, β-sulfoethylamino, morfolino, 2-, 3- o 4-carboxifenilamino, 2-, 3- o 4-sulfofenilamino, 2,5-disulfofenilamino, 4,8-disulfo-2-naftilamino, un radical reactivo con fibra de fórmula (2c) mencionada anteriormente o un radical de fórmula (3a) mencionada anteriormente.

- 15 Los colorantes reactivos de fórmula (1) pueden obtenerse, por ejemplo, haciendo reaccionar entre sí, en cualquier orden,

- 20 un aminocompuesto de fórmula



(5),

una diamina de fórmula

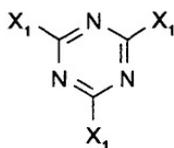


(6),

5 un compuesto de fórmula



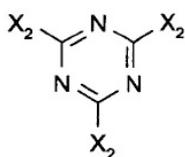
(7),



(8a)

un compuesto de fórmula

y



(8b),

10 un compuesto de fórmula

en las que B, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, X₁, X₂, T, k, p y q tienen cada uno las definiciones y los significados preferidos facilitados anteriormente.

Una variante de procedimiento comprende condensar en primer lugar uno de los compuestos de fórmulas (5) y (7) con un compuesto de fórmula (8a) u (8b), condensar el producto de condensación con una diamina de fórmula (6) y hacer reaccionar el producto de reacción resultante con el otro compuesto de fórmula (5) o (7) que se ha condensado anteriormente con el compuesto de fórmula (8a) u (8b). Una variante de procedimiento adicional comprende en primer lugar el compuesto de fórmula (5) con un compuesto de fórmula (8a) u (8b), condensar el producto de condensación con una diamina de fórmula (6) y hacer reaccionar el producto de reacción resultante con el compuesto de fórmula (5) de nuevo, compuesto de fórmula (5) que se ha condensado anteriormente con el compuesto de fórmula (8a) u (8b).

En la preparación de un colorante reactivo de fórmula (1) en la que T es un radical de fórmula (3), el compuesto de fórmula (7) corresponde a un aminocompuesto adicional de fórmula (5), siendo el significado del radical R₁, R₂, R₃, R₄, k, p o q en el aminocompuesto de fórmula (5) y el significado del radical correspondiente R₁, R₂, R₃, R₄, k, p o q en el aminocompuesto adicional de fórmula (5) o bien idénticos o bien diferentes entre sí.

En la preparación de un colorante reactivo de fórmula (1), se da preferencia a usar cantidades equimolares de cada uno de los compuestos de fórmulas (5), (6), (7), (8a) y (8b).

Las reacciones de condensación entre los compuestos de fórmulas (5), (6), (7), (8a) y (8b) se llevan a cabo generalmente de manera análoga a los métodos conocidos, habitualmente en disolución acuosa a temperaturas de, por ejemplo, desde 0 hasta 50°C y a un valor de pH de, por ejemplo, desde 4 hasta 10. Los compuestos de fórmulas (5), (6), (7) y los haluros cianúricos de fórmulas (8a) y (8b) son conocidos o pueden prepararse en analogía con los compuestos conocidos.

La preparación de los compuestos de fórmula (5) se da a conocer, por ejemplo, en el documento US-A-4 772 687.

El producto final puede someterse opcionalmente, además, a una reacción de conversión. Una reacción de conversión de este tipo es, por ejemplo, la conversión de un grupo reactivo vinilizable T (Z o Q) en su forma de vinilo mediante el tratamiento con disolución de hidróxido de sodio diluida, tal como, por ejemplo, la conversión de un grupo β -sulfatoetilsulfonilo o β -cloroetilsulfonilo en un radical vinilsulfonilo o la conversión de un grupo $\alpha\beta$ -dihalopropionilamino en un radical α -haloacrililamino. Tales reacciones se conocen *per se*. 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.

Haluros cianúricos adecuados de fórmulas (8a) y (8b) son, por ejemplo, cloruro cianúrico o fluoruro cianúrico. Un haluro cianúrico adecuado de fórmula (8b) es, especialmente, fluoruro cianúrico.

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

Los compuestos de fórmula (1) según la invención son adecuados como colorantes para teñir e imprimir 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 la seda, el cuero, la lana, las fibras de poliamida y los poliuretanos. Los colorantes reactivos según la invención son especialmente adecuados para teñir e imprimir materiales de fibra que contienen celulosa de todas las clases. Tales materiales de fibra que contienen celulosa son, por ejemplo, las 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 teñir o imprimir materiales textiles combinados celulósicos, por ejemplo mezclas de algodón con fibras de poliamida o especialmente fibras combinadas de algodón/poliéster.

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 de colorante. Son adecuados tanto para el procedimiento de agotamiento y para la tinción según el procedimiento de tinción en foulard, según el cual los artículos se impregnan con disoluciones acuosas de colorante, que contienen opcionalmente sal, y, tras el tratamiento con álcali o en presencia de álcali, los colorantes se fijan, cuando sea apropiado con la acción de calor o almacenando durante varias horas a temperatura ambiente. Tras la fijación, las tinciones o impresiones se aclaran minuciosamente con agua fría y caliente, opcionalmente con la adición de un agente que tiene una acción dispersante y que promueve la difusión del colorante no fijado.

Los colorantes reactivos según la invención se distinguen por propiedades de alta reactividad, buena fijación y un comportamiento de acumulación muy bueno. Por consiguiente pueden usarse según el procedimiento de agotamiento a bajas temperaturas de tinción, y requieren sólo periodos de vaporización cortos en el proceso de foulardado con vapor. Los grados de fijación son altos y el colorante no fijado puede eliminarse fácilmente mediante lavado, siendo la diferencia entre el grado de agotamiento y el grado de fijación sorprendentemente pequeña, es decir la pérdida por enjabonado es muy pequeña. Los colorantes según la invención también son adecuados especialmente para impresión, más especialmente sobre algodón, pero son igualmente adecuados para imprimir fibras que contienen nitrógeno, por ejemplo lana o seda o materiales textiles combinados que incluyen lana o seda.

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

Los colorantes reactivos según la invención también son adecuados como sustancias colorantes para su uso en sistemas de grabado. Tales sistemas de grabado son, por ejemplo, impresoras de chorro de tinta disponibles comercialmente para impresión textil o de papel, o instrumentos de escritura, tales como plumas estilográficas o bolígrafos y especialmente impresoras de chorro de tinta. Para ese propósito, el colorante reactivo según la invención se lleva en primer lugar a una forma adecuada para su uso en sistemas de grabado. Una forma apropiada es, por ejemplo, una tinta acuosa que comprende los colorantes reactivos según la invención como sustancia colorante. Las tintas pueden prepararse de manera tradicional mezclando entre sí los componentes individuales tradicionales en impresoras de chorro de tinta en la cantidad deseada de agua.

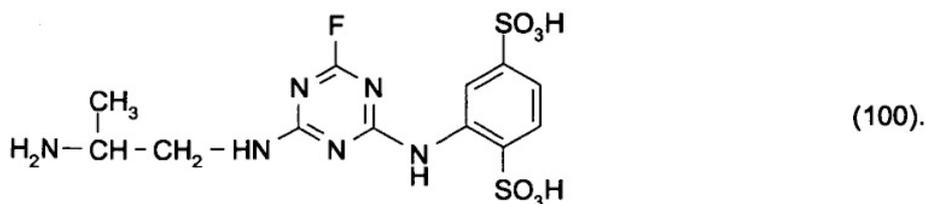
Los sustratos que se tienen en consideración para las impresoras de chorro de tinta incluyen, además de papel o películas de plástico, por ejemplo los materiales de fibra que contienen grupos hidroxilo o que contienen nitrógeno mencionados anteriormente, especialmente materiales de fibra que contienen celulosa. Los materiales de fibra son preferiblemente materiales de fibra textil.

Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar la invención. A menos que se indique lo contrario, las temperaturas están facilitan en grados Celsius, las partes son partes en peso y los porcentajes se refieren a porcentaje en peso. Las partes en peso se refieren a partes en volumen en una proporción de kilogramos con respecto a litros.

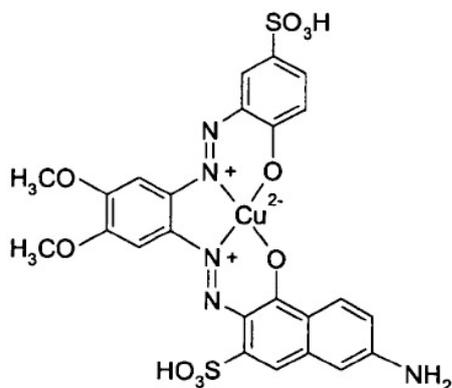
5 **Ejemplo 1:**

(a) Se suspenden 101 partes de ácido anilin-2,5-disulfónico en 350 partes de agua y se disuelven añadiendo una disolución acuosa de hidróxido de sodio (al 30%) hasta neutralidad. Se añaden 750 partes de hielo y 2 partes de hidrogenocarbonato de sodio a esa disolución y se lleva a cabo un enfriamiento hasta -2°C. A esa temperatura, se añaden lentamente 63,2 partes de fluoruro cianúrico, manteniéndose el pH a 6 usando disolución acuosa de hidróxido de sodio. La reacción se completa agitando la mezcla de reacción a desde 0 hasta 2°C.

(b) Se ajustan 92,6 partes de disolución de 1,2-propilendiamina al 40% a pH de 7 a 7,5 usando ácido clorhídrico (al 32%). Se añade la disolución a 10°C, con agitación, a la mezcla de reacción obtenida según (a), manteniéndose el pH a 6 usando disolución acuosa de hidróxido de sodio. Cuando se completa la adición, se ajusta la mezcla de reacción a pH 7. Luego se tampona la mezcla de reacción por medio de tripolifostato de sodio y se precipita el producto de reacción mediante la adición, en porciones, de cloruro de sodio. Se aísla el precipitado mediante filtración y se lava el residuo. Se obtiene un producto de condensación que, en la forma de ácido libre, corresponde a la fórmula

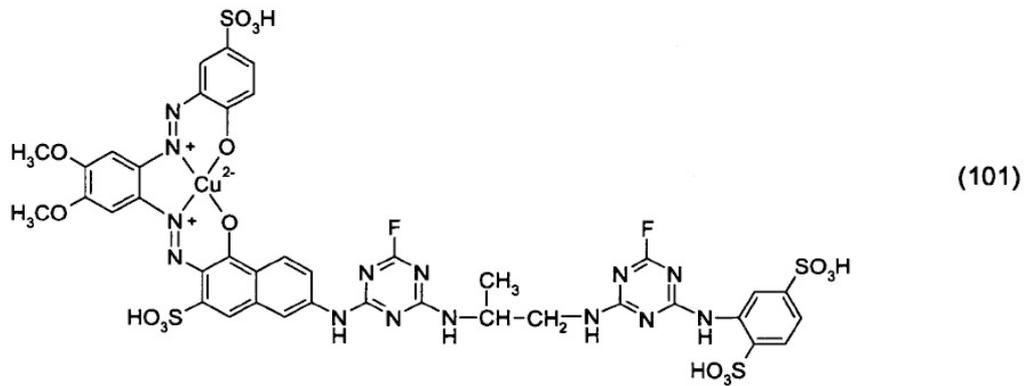


(c) Se enfrían 4870 partes de una disolución acuosa que contiene 166,3 partes de un compuesto de fórmula



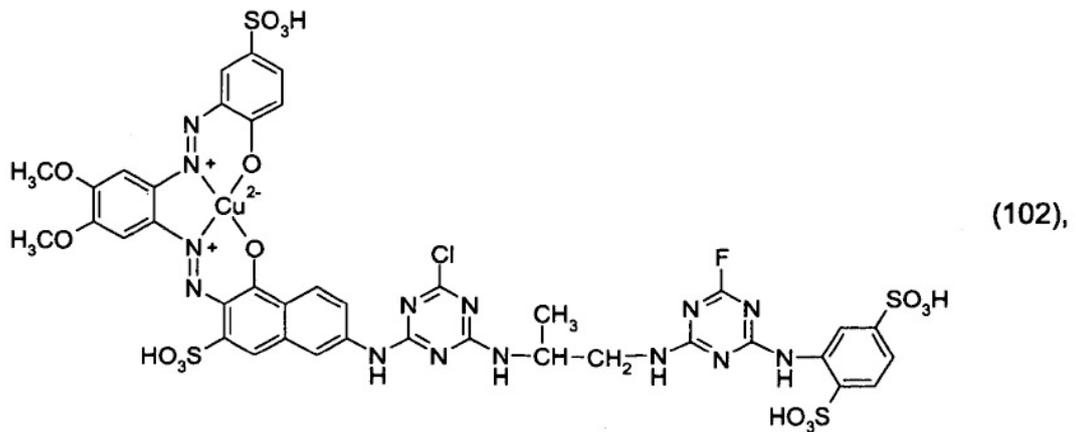
25 hasta 0°C, y se añaden 400 partes de hielo. A esa temperatura, se añaden lentamente 38,5 partes de fluoruro cianúrico, manteniéndose el pH a 6,5 usando disolución acuosa de hidróxido de sodio. La reacción se completa agitando la mezcla de reacción a 0°C.

(d) Se muelen 225 partes del producto de condensación obtenido según (b) (que contiene aproximadamente un 51% del compuesto de fórmula (100)) en 3700 partes de agua usando un agitador de alta velocidad. Se añade la mezcla resultante a la mezcla de reacción obtenida según (c), que se ha ajustado a pH 4 usando ácido clorhídrico (al 32%). Luego se ajusta la mezcla de reacción a pH 9,5 usando disolución acuosa de hidróxido de sodio (al 30%) y la reacción se completa agitando a desde 5 hasta 10°C. Luego se ajusta la mezcla de reacción a pH 7 usando ácido clorhídrico, se filtra hasta que es transparente, se elimina la sal mediante diálisis y se concentra. Se obtiene un compuesto que, en la forma del ácido libre, corresponde a la fórmula

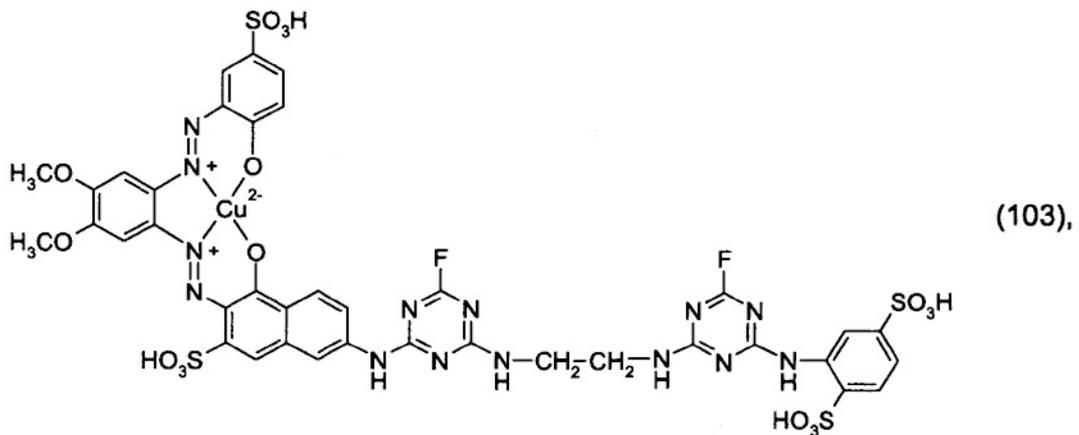


($\lambda_{\text{máx}}$: 462 nm) y tiñe el algodón en un tono verde aceituna que tiene buenas propiedades de solidez global.

5 **Ejemplos 2 a 10:** Los colorantes indicados a continuación, que tiñen el algodón en tonos verde aceituna que tienen buenas propiedades de solidez global, pueden obtenerse de manera análoga a la descrita en el ejemplo 1.

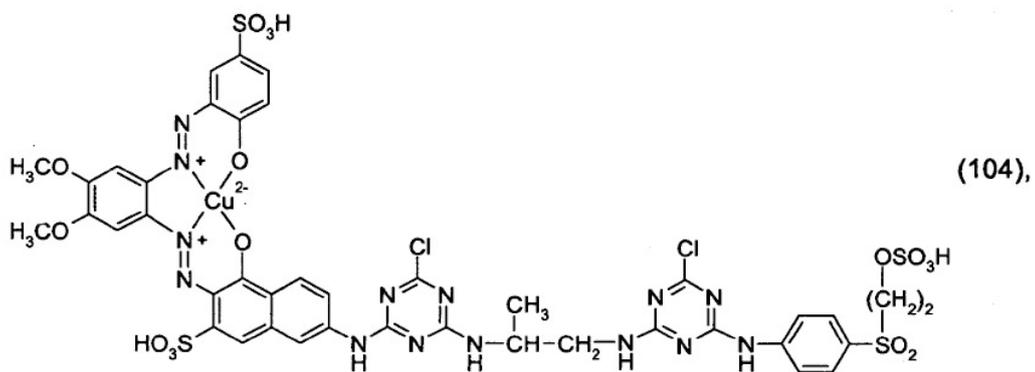


($\lambda_{\text{máx}}$: 463 nm)

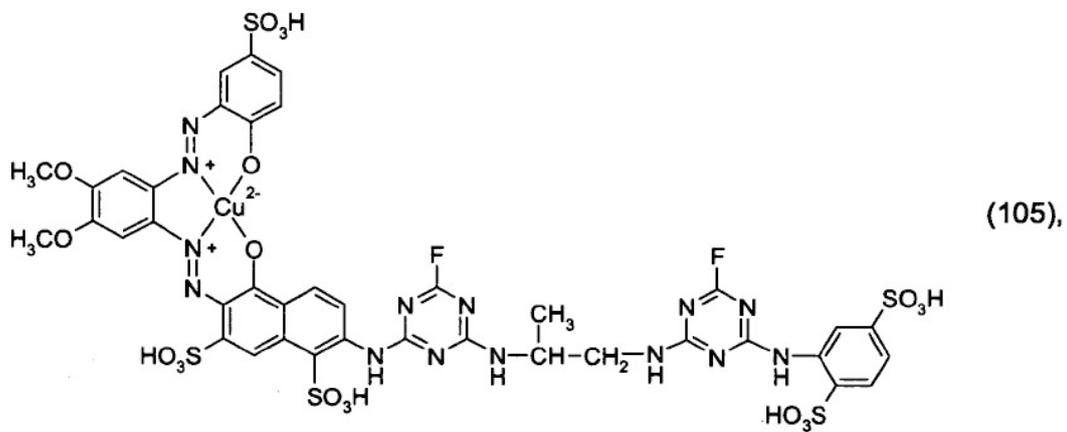


10

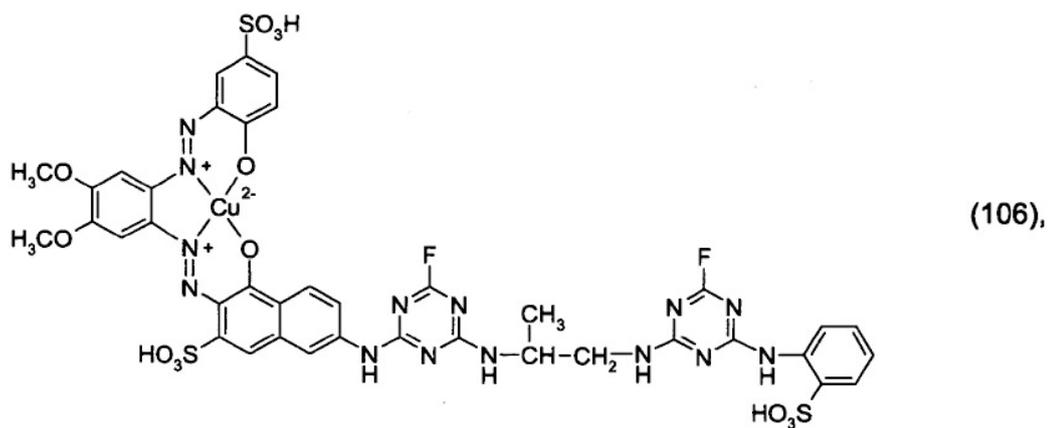
($\lambda_{\text{máx}}$: 462 nm)



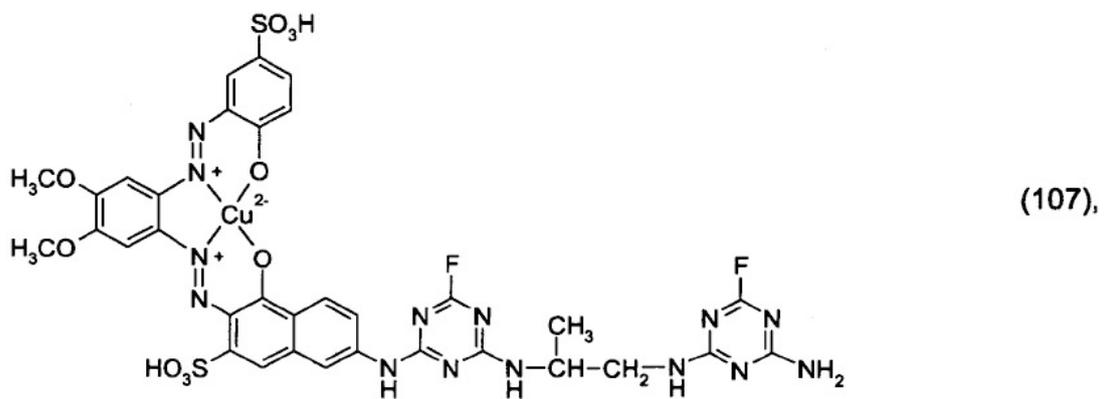
($\lambda_{\text{m\acute{a}x}}$: 463 nm)



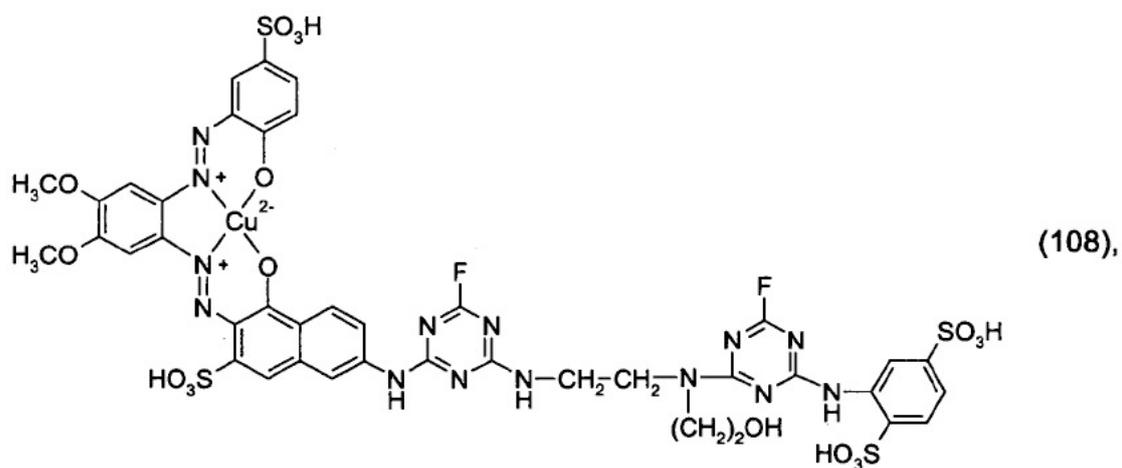
5 ($\lambda_{\text{m\acute{a}x}}$: 460 nm)



($\lambda_{\text{m\acute{a}x}}$: 464 nm)

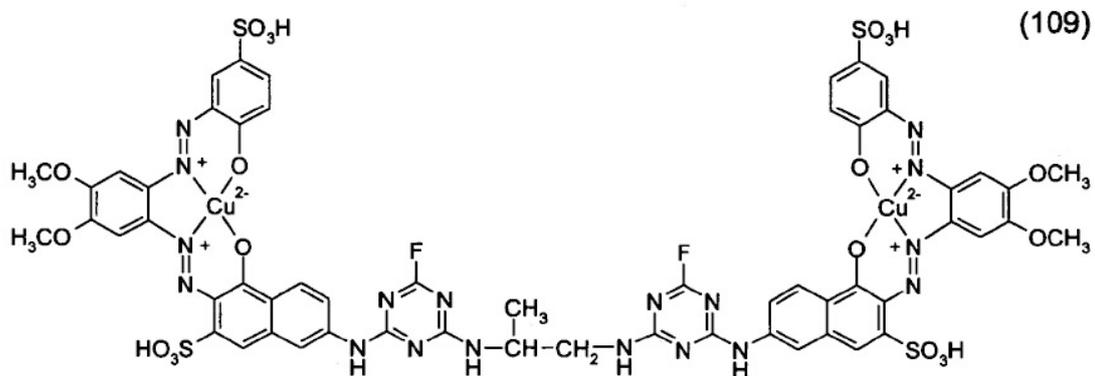


($\lambda_{\text{m\acute{a}x}}$: 463 nm)



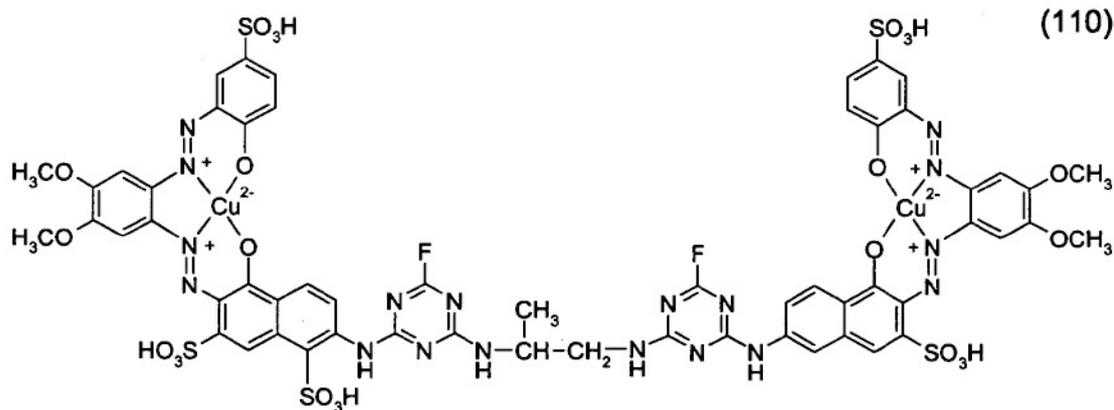
5

($\lambda_{\text{m\acute{a}x}}$: 463 nm)



10

($\lambda_{\text{m\acute{a}x}}$: 467 nm), y



($\lambda_{\text{máx}}$: 461 nm)

Procedimiento de tinción I

5 I
Se introducen 100 partes de material textil de algodón a 60°C en 1500 partes de un baño de colorante que contiene 45 g/l de cloruro de sodio y 2 partes del colorante reactivo obtenido según el ejemplo 1. Tras 45 minutos a 60°C, se añaden 20 g/l de carbonato de sodio anhidro. Se continúa con la tinción durante 45 minutos adicionales a esa temperatura. Entonces se aclaran los artículos teñidos, se enjabonan en ebullición durante un cuarto de hora con un detergente no iónico, se aclaran de nuevo y se secan.

Como alternativa al procedimiento anterior, la tinción puede llevarse a cabo a 80°C en lugar de a 60°C.

Procedimiento de tinción II

15 Se disuelven 0,1 partes del colorante según el ejemplo 1 en 200 partes de agua, y se añaden 0,5 partes de sulfato de sodio, 0,1 partes de un adyuvante de nivelación (basado en el producto de condensación de una amina alifática superior y óxido de etileno) y también 0,5 partes de acetato de sodio.

20 Luego se ajusta el pH a un valor de 5,5 usando ácido acético (al 80%). el baño de colorante 50°C durante 10 minutos y luego se añaden 10 partes de un material textil de lana. Luego se lleva a cabo el calentamiento, a lo largo del transcurso de aproximadamente 50 minutos, hasta una temperatura de 100°C y se lleva a cabo la tinción a esa temperatura durante 60 minutos, tras lo cual se deja que el baño de colorante se enfriara hasta 90°C y se retiran los artículos teñidos. Se lava el material textil de lana con agua caliente y fría, y luego se centrifuga y se seca.

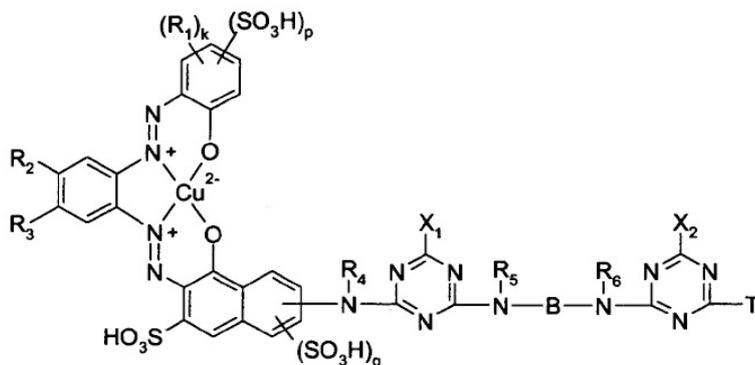
Procedimiento de impresión

25 Se esparcen 3 partes del colorante obtenido según el ejemplo 1, con agitación rápida, en 100 partes de un espesante concentrado que contiene 50 partes de espesante de alginato de sodio al 5%, 27,8 partes de agua, 20 partes de urea, 1 parte de m-nitrobenenosulfonato de sodio y 1,2 partes de hidrogenocarbonato de sodio. Se usa la pasta de impresión así obtenida para imprimir un material textil de algodón, y se seca el material impreso resultante y se expone a vapor en vapor saturado durante 2 minutos a 102°C. Luego se aclara el material textil impreso, si se desea se enjabona en ebullición y se aclara de nuevo, y posteriormente se seca.

30

REIVINDICACIONES

1. Colorante reactivo de fórmula



(1),

5

en la que

B es un miembro de puente alifático,

10

R₁ es alquilo C₁-C₄, halógeno o un radical -SO₂-Z,

R₂ y R₃ son cada uno independientemente entre sí alcoxilo C₁-C₄,

15

R₄, R₅ y R₆ son cada uno independientemente entre sí hidrógeno o alquilo C₁-C₄ no sustituido o sustituido,

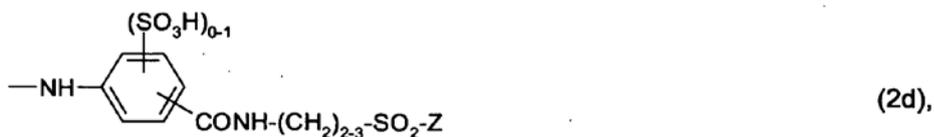
k y q son cada uno independientemente entre sí el número 0 ó 1,

p es el número 0, 1 ó 2,

20

X₁ y X₂ son cada uno independientemente entre sí halógeno, y

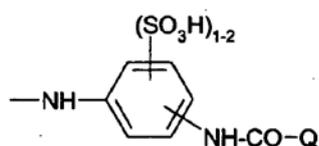
T es halógeno, un sustituyente no reactivo con fibra o un radical reactivo con fibra de fórmula



25



o



(2f),

en las que

5 (R₇)₀₋₂ indica de 0 a 2 sustituyentes idénticos o diferentes del grupo halógeno, alquilo C₁-C₄, alcoxilo C₁-C₄ y sulfo,

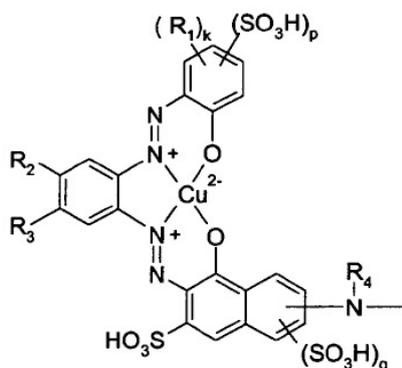
Z es vinilo o un radical -CH₂-CH₂-U y U es un grupo que puede eliminarse en condiciones alcalinas,

10 Q es un grupo -CH(Hal)-CH₂-Hal o -C(Hal)=CH₂ y

Hal es halógeno, o

T es un radical de fórmula

15



(3),

en la que

20 R₁, R₂, R₃, R₄, k, p y q son cada uno como se definieron anteriormente.

2. Colorante reactivo según la reivindicación 1, en el que

R₂ y R₃ son metoxilo.

25

3. Colorante reactivo según o bien la reivindicación 1 o bien la reivindicación 2, en el que

R₄ es hidrógeno o alquilo C₁-C₄, especialmente hidrógeno.

30

4. Colorante reactivo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que

R₅ y R₆ son cada uno independientemente entre sí hidrógeno o alquilo C₁-C₄, especialmente hidrógeno.

35

5. Colorante reactivo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que

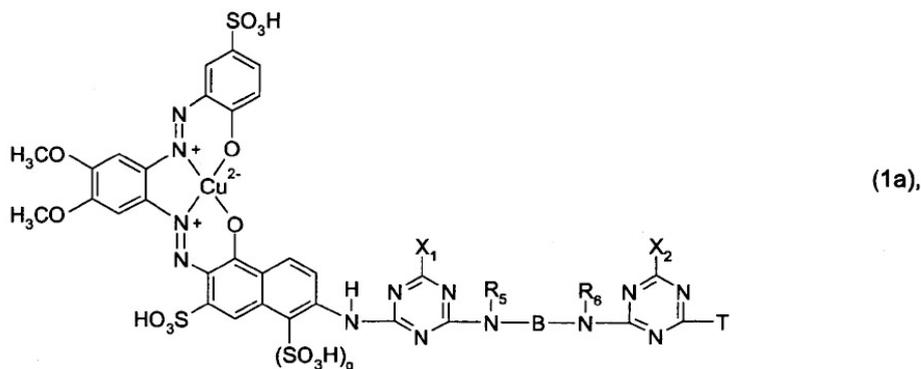
B es un radical alquileo C₂-C₁₂ que puede estar interrumpido por 1, 2 ó 3 miembros -O- y que no está sustituido o está sustituido con hidroxilo, sulfo, sulfato, cianuro o con carboxilo.

40

6. Colorante reactivo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que

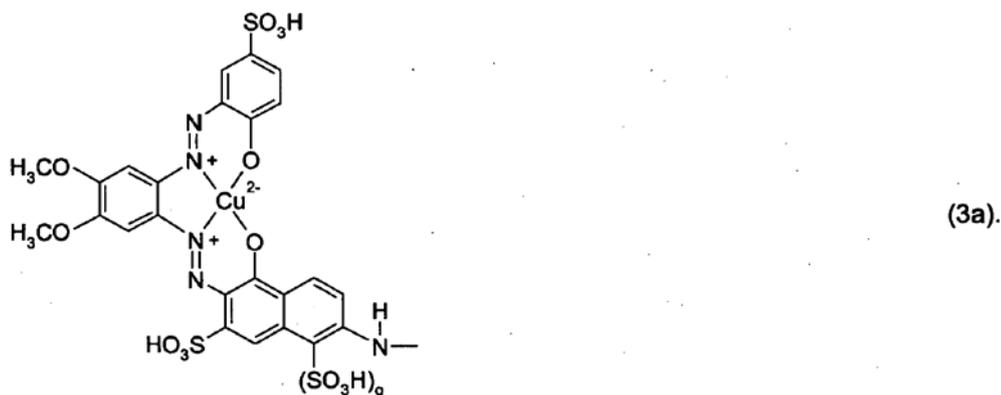
X₁ y X₂ son cada uno independientemente entre sí flúor o cloro.

7. Colorante reactivo según la reivindicación 1, que corresponde a la fórmula



en la que

- 5 B, X₁, X₂, R₅, R₆, T y q son cada uno como se definieron según la reivindicación 1, correspondiendo T, cuando indica un radical de fórmula (3), a un radical de fórmula

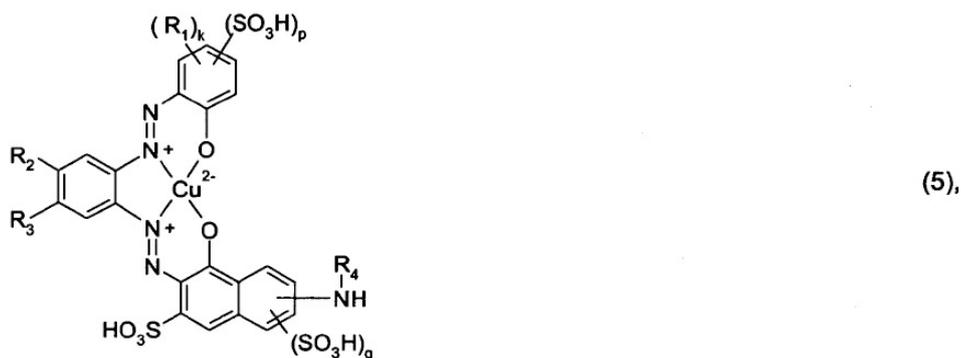


- 10 8. Colorante reactivo según la reivindicación 7, en el que

B es un radical alquileo C₂-C₆, R₅ y R₆ son hidrógeno, X₁ es flúor o cloro, X₂ es flúor, q es el número 0 ó 1, y T es amino, N-metilamino, N-etilamino, N-β-hidroxi-etilamino, N-metil-N-β-hidroxi-etilamino, N-etil-N-β-hidroxi-etilamino, N,N-di-β-hidroxi-etilamino, β-sulfoetilamino, morfolino, 2-, 3- o 4-carboxifenilamino, 2-, 3- o 4-sulfofenilamino, 2,5-disulfofenilamino, 4,8-disulfo-2-naftilamino, un radical reactivo con fibra de fórmula (2c) mencionada anteriormente o un radical de fórmula (3a) mencionada anteriormente.

- 15 9. Procedimiento para la preparación de un colorante reactivo de fórmula (1) según la reivindicación 1, que comprende hacer reaccionar entre sí, en cualquier orden,

20 un aminocompuesto de fórmula



una diamina de fórmula

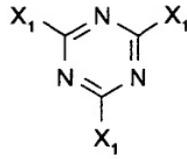
R₅-HN-B-NH-R₆

(6),

un compuesto de fórmula

T-H

(7),

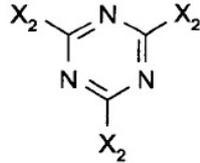


(8a)

un compuesto de fórmula

y

5



(8b),

un compuesto de fórmula

en las que

10

B, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, X₁, X₂, T, k, p y q son cada uno como se definieron según la reivindicación 1.

10.

Uso de un colorante reactivo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 o de un colorante reactivo preparado según la reivindicación 9 en la tinción o impresión de un material de fibra que contiene grupos hidroxilo o que contiene nitrógeno.

15

11.

Uso según la reivindicación 10, en el que se tiñe o se imprime material de fibra que contiene celulosa, especialmente material de fibra que contiene algodón.