



19 ABR 1966

PATENTE DE INVENCIÓN

I.C.I. Case D. 20147/20535.-

352917

Memoria Descriptiva

sobre:

"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE COLORANTES".-

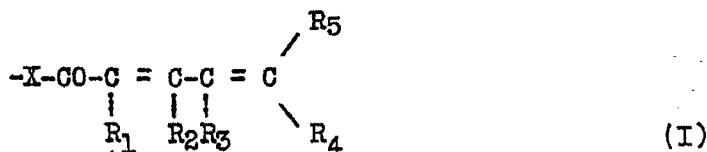
Solicitante IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad inglesa,
residente en Imperial Chemical House, Millbank, Londres,
S.W.1., Inglaterra.

Este invento se refiere a nuevos tintes y más particularmente, se relaciona con nuevos tintes valiosos para teñir fibras y otros materiales y para la producción de polímeros coloreados.

5. De acuerdo con este invento, se proporciona los



tintes que contienen por lo menos un grupo de la fórmula



en la que X representa un grupo de la fórmula $\begin{array}{c} \text{N} \\ | \\ \text{R} \end{array}$ o $\begin{array}{c} \text{SO}_2 \\ | \\ \text{N} \\ | \\ \text{R} \end{array}$.

En la que R representa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo, arilo o aralquilo, sustituido o no,

5. R_1 representa un átomo de hidrógeno o halógeno o un radical alquilo o ciano, R_2 a R_4 representan independientemente cada uno de ellos un átomo de hidrógeno o halógeno o un radical alquilo, y R_5 representa un átomo de hidrógeno o halógeno o un radical hidrocarburo o ciano.

10. Los radicales alquilos sustituidos o insustituidos que pueden representarse por R, son con preferencia radicales alquilo inferiores, tales como metilo, etilo, propilo y butilo, que pueden contener sustituyentes tales como grupos hidroxilo y metoxi. Como ejemplos de radicales arilo sustituidos o insustituidos, se pueden representar por R pueden citarse los radicales fenilo, toliilo, clorofenilo, sulfofenilo, metoxifenilo, bromofenilo, nitrofenilo, alquilsulfonilfenilo inferior, sulfonamidofenilo N-alquilsulfonamidofenilo inferior, acetamido-fenilo e hidroxifenilo. Como ejemplos de radicales aralquilo susceptibles de representarse por R, pueden mencionarse los radicales bencilo, nitrobencilo, clorobencilo y feniletilo.

15. Como ejemplos de radicales alquilo que pueden representarse por R_1 a R_4 , pueden citarse en especial los radicales alquilo inferiores tales como metilo, etilo, pro-

20. Como ejemplos de radicales alquilo que pueden representarse por R_1 a R_4 , pueden citarse en especial los radicales alquilo inferiores tales como metilo, etilo, pro-

25. Como ejemplos de radicales alquilo que pueden representarse por R_1 a R_4 , pueden citarse en especial los radicales alquilo inferiores tales como metilo, etilo, pro-

19 SEP

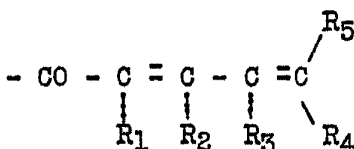


en la que X, R a R₅ tienen los significados indicados anteriormente, D representa un radical cromóforo y n es un número variable de uno a cuatro. Con preferencia

5. los tintes son de las series azoica, que pueden ser monoazoicos o poliazoicos, nitro, antraquinona, ftalocianina o metina, aunque pueden ser de las series diarilmetano, triarilmetano, xanteno, azina, oxazina o tiazina. Los tintes pueden contener uno o más grupos solubilizantes en agua tales como ácido carboxílico, alquilsulfona,

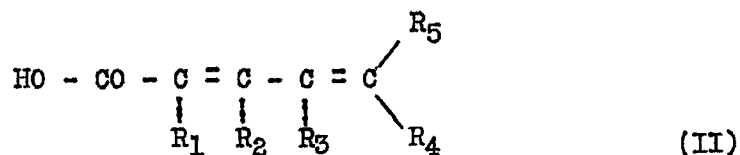
10. sulfanilo y especialmente ácido sulfónico. Si se desea, los tintes, en especial de las series azoica, ftalocianina, pueden contener también un átomo de metal coordinadamente acoplado, tal como cobre, cromo o cobalto.

De acuerdo con otra característica de este invento, se proporciona un procedimiento para la fabricación
15. de los tintes que acaban de definirse, que comprende el hacer reaccionar un tinte compuesto que contenga como mínimo un grupo de la fórmula - X - H en el que X tiene el significado indicado, con un agente de acilación susceptible de introducir el radical de la fórmula
20.



en el que R₁ a R₅ tienen los significados ya indicados.

Los agentes de acilación adecuados, incluyen los anhídridos, ésteres y especialmente haluros tales como cloruros, de ácido de fórmula



en la que R_1 a R_5 tienen los significados ya indicados.

Como ejemplos de ácidos de la fórmula II de los cuales pueden derivarse los agentes de acilación pueden citarse los ácidos pentadienoico, 4-metilpentadienóico,

5. sórbico, 3-metilsórbico, 3-metilpentadienoico, 5-fenilpentadienoico, 5-cianopentadienoico, 2-cianosórbico, 4-cloropentadienoico, 4-bromopentadienoico y 5,5-dicloropentadienoico.

10. El procedimiento anterior de este invento, puede realizarse convenientemente añadiendo el haluro de acilo u otro agente de acilación a una solución o suspensión del tinte compuesto, en un medio de reacción adecuado. En el caso de compuestos colorantes que contengan uno o más grupos solubilizadores en agua, la acilación puede realizarse en
15. agua o en una mezcla de ésta en un líquido orgánico soluble en ella. Es corriente agitar la mezcla de reacción, con preferencia a una temperatura comprendida entre 0 y 20°C. Cuando han de acilarse grupos amino aromáticos, se prefiere corrientemente mantener la mezcla de acilación a un pH comprendido entre 6 y 8, pero puede ser necesario un pH de hasta
20. 12 en el caso de grupos aminoalifáticos. El tinte que contenga como mínimo un grupo de la fórmula I, puede aislarse a continuación mediante cloruro sódico y filtrarse luego para su separación. En el caso de compuestos colorantes que no contengan uno o más grupos solubilizadores
25. en agua, la acilación puede llevarse a cabo en un líquido

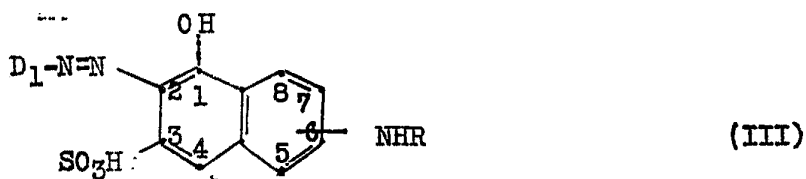


orgánico adecuado, tal como dioxano o acetona, en una mezcla de líquido orgánico soluble en agua y éste.

5. Cada uno de los grupos -XH- presentes en los compuestos cromógenos se acoplan directamente a un átomo de carbono o a un residuo arílico presente en los compuestos tintóreos, o cada uno de los grupos -XH- se acopla a un átomo de carbono que forma parte de un radical alquilo que está directamente acoplado a un residuo arilo presente en los compuestos colorantes se une a través de un átomo o grupo de enlace. Como ejemplos de estos átomos o grupos de enlace, pueden mencionarse -O-, -S-, -NH-, -N-alquilo, -SO₂-, -SO₂NH-, -CONH-, -CONH-, -CON-alquilo y -SO₂N-alquilo.

10. Como ejemplos de compuestos colorantes que contengan por lo menos un grupo -XH en el que X represente un grupo de la fórmula -NR- como antes se definió, que pueden reaccionar con el agente de acilación para obtener los compuestos cromóforos que contienen como mínimo un grupo de fórmula I, pueden citarse los compuestos de las clases siguientes sin, desde luego, limitar éstas a las específicamente descritas.

20. 1.- Compuestos monoazoicos de fórmula



25. en la que D₁ representa un radical arílico mono- o dicíclico libre de grupos azoicos y de grupos NHR. El grupo -NHR está con preferencia acoplado en las posiciones 6, 7 ú 8 del núcleo naftalénico, que puede también contener un radical sulfónico en la posición 5 ó 6 del núcleo naftalénico.

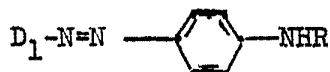


D_1 puede representar un radical de las series naftalénica o bencénica exento de sustituyentes azoicos, por ejemplo un radical estilbena, difenilo, bentiazolilfenilo o difenil-amina.

5. Además, en esta clase han de considerarse los tintes relacionados en los que el grupo -NHR en lugar de acoplarse al núcleo naftalénico se acopla a un grupo benzoilamino o anilino que a su vez se acopla a la posición 6, 7 ú 8 del núcleo naftalénico.
10. Se obtienen tintes especialmente valiosos de aquellos en los que D_1 representa un radical fenilo o naftilo sulfonado, especialmente los que contienen un grupo $-SO_3H$ en posición orto con respecto al enlace azoico; el radical fenilo puede luego sustituirse, por ejemplo por átomos de halógeno, tales como cloro, radicales alquilo tales como metilo, grupos acilamino tales como acetilamino, y radicales alcoxi tal como metoxi.
- 15.

- 2 - Compuestos disazoicos de fórmula III, en la que D_1 representa un radical de las series azobencénica, azonaftalénica o fenilazonaftalénica, y el núcleo naftalénico está sustituido por el grupo -NHR y, opcionalmente, por ácido sulfónico, en la clase 1.
- 20.

3.- Compuestos monoazoicos de fórmula



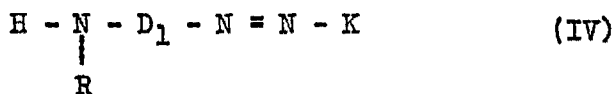
25. en la que D_1 representa un radical arilo como máximo dicíclico, como se ha descrito para la clase 1, y el núcleo bencénico puede contener además sustituyentes tales como átomos de halógeno o grupos alquilo, alcoxi, ácido carboxílico



y acilamino.

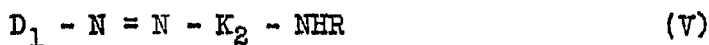
También en esta clase, han de considerarse los compuestos colorantes relacionados en los que el grupo -NHR, en lugar de acoplarse directamente al núcleo bencénico, se une a un radical hidrocarburo enlazado a dicho núcleo por medio de un grupo de fórmula -NR- en la que R tiene el significado antes indicado.

4.- Compuestos mono- o diazoicos, de fórmula



en la que D₁ representa un radical arileno tal como un radical de las series azobencénica, azonaftalénica o fenilazonaftalénica o, con preferencia un radical arileno como máximo dicíclico de las series bencénica o naftalénica, y K representa el radical de un ácido naftol sulfónico o un compuesto cetometilénico enolizado o enolizable (tal como una acetoacetarilida o una 5-pirazolona) con el grupo -OH en posición orto con respecto al grupo azoico, un ácido 2-naftilamino sulfónico, un ácido N-alquil-2-naftilamina sulfónico, un ácido 2-aminonaftol sulfónico o un ácido 2-alquilolaminonaftol sulfónico. Con preferencia, D₁ representa un radical de la serie bencénica que contiene un radical sulfónico.

5 - Compuestos mono- o disazoicos de fórmula



en la que D₁ representa un radical del tipo definido para D₁ en las clases 1 y 2, anteriormente, y K₂ representa el radical de un compuesto cetometilénico enolizable (tal como una acetoacetanilida o una 5-pirazolona) con el grupo

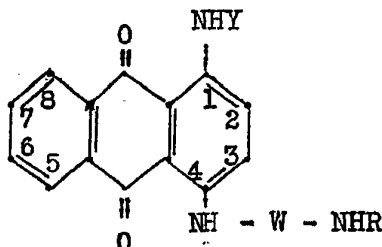
19 ABR



-OH en una posición adyacente al grupo azoico.

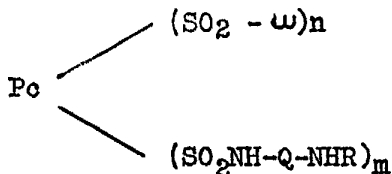
- 6.- El complejo metálico, por ejemplo el complejo de cromo y cobalto, compuestos de los tintes de las fórmulas III, IV y V (en los que D₁, K y K₂ tienen todos los significados respectivos indicados) que contienen un grupo metalizable (por ejemplo un hidroxilo, alcoxi inferior o ácido carboxílico) en posición orto con respecto al grupo azoico en D₁.
- 5.

7.- Compuestos antraquinónicos de fórmula



10. en la que el núcleo antraquinónico puede contener un radical sulfónico en la posición 2 y también, si se desea, en la posición 5, 6, 7 u 8, Y representa un átomo de hidrógeno o un radical alquílico sustituido o insustituido, y W representa un grupo de enlace que, preferentemente, es un radical divalente de la serie bencénica, por ejemplo fenileno o radicales 4,4'-estilbenceno divalente, o azobenceno.
- 15.

8.- Compuestos ftalocianina de fórmula

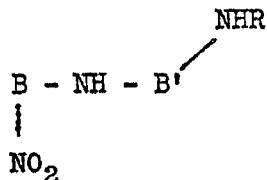


- en la que Pc representa el núcleo ftalocianina, con preferencia de ftalocianina de cobre ω representa un hidroxilo y/o un grupo amino o sustituido, Q representa un grupo de
- 20.



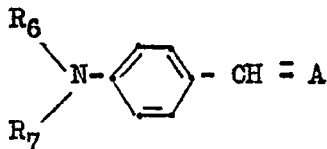
enlace, con preferencia un grupo de enlace alifático, cicloalifático o aromático, m representa un valor de 1 a 4, y n representa un valor de 0 a 3, a condición de que n + m no sea superior a 4.

5. 9 - Tintes nitro de fórmula



en la que B y B' representan núcleos arílicos monocíclicos, estando el grupo nitro en B en posición orto con respecto al grupo NH.

10 - Tintes estirílicos de fórmula



10. en la que A es el residuo de un compuesto metilénico reactivo y R₆ y R₇ representan grupos alquilo o arilalquilo, A, R₆ o R₇ contienen por lo menos un grupo NHR.

en la clase 1

- Acido 6-amino-1-hidroxi-2-(2'-sulfofenilazo)naftaleno-3-sulfónico
- 15. Acido 6-metilamino-1-hidroxi-2-(4-acetilamino-2'-sulfofenilazo)naftaleno-3-sulfónico,
- Acido 8-amino-1-hidroxi-2-(2'-sulfofenilazo)naftaleno-3:6-disulfónico,
- Acido 8-amino-1-hidroxi-2-(4'-cloro-2'-sulfofenilazo)-naftaleno-3:5-disulfónico,
- 20. Acido 7-amino-2-2-(2':5'-disulfofenilazo)-1-hidroxinaftaleno-



- 3-sulfónico,
Acido 7-metilomino-2-(2'-sulfofenilazo)-1-hidroxinaftaleno-3-sulfónico,
Acido 7-metilamino-2-(4'-metoxi-2'-sulfofenilazo)-1-hidroxi-naftaleno-3-sulfónico,
5. Acido 8-(3'-aminobenzoilamino)-1-hidroxi-2-(2'-sulfofenilazo)-naftaleno-3:6-disulfónico,
Acido 8-amino-1-hidroxi-2:2'-azonaftaleno-1':3:5':6-tetra-sulfónico,
10. Acido 8-amino-1-hidroxi-2:2'-azonaftaleno-1':3:5'-trisulfónico,
Acido 6-amino-1-hidroxi-2:2'-azonaftaleno-trisulfónico,
Acido 6-metilamino-1-hidroxi-2:2'-azonaftaleno-1'-3-5'-trisulfónico,
Acido 7-amino-1-hidroxi-2:2'-azonaftaleno-1':3-disulfónico,
15. Acido 8-amino-1-hidroxi-2-(4'-hidroxi-3'-carboxifenilazo)-naftaleno-3:6-disulfónico,
Acido 6-amino-1-hidroxi-2-(4'-hidroxi-3'-carboxifenilazo)-naftaleno-3:5-disulfónico.

En la clase 2

20. Acido 8-amino-1-hidroxi-2-[4'-(2"-sulfofenilazo)-2'-metoxi-5'-metilfenilazo]naftaleno-3:6-disulfónico,
Acido 8-amino-1-hidroxi-2-[4'-(4"-metoxifenilazo-2'-carboxifenilazo]naftaleno-3:6-disulfónico,
Acido 8-amino-1-hidroxi-2-[4'-(2"-hidroxi-3":6-disulfo-1"-naftilazo)-2'-carboxifenilazo]naftaleno-3:6-disulfónico,
25. 4:4'-bis(8"-amino-1"-hidroxi-3":6"-disulfo-2"-naftilazo)-3:3'-dimetoxidifenilo,
Acido 6-amino-1-hidroxi-2-[4'-(2"-sulfofenilazo)-2'-metoxi-5'-metilfenilazo]naftaleno-3:5-disulfónico,

30. En la clase 3



- Acido 2-(4'-amino-2'-metilfenilazo)naftaleno-4:8-disulfónico,
Acido 2-(4'-amino-2'-acetilaminofenilazo)naftaleno-5:7-disulfónico,
Acido 4-nitro-4'-(4"-metilaminofenilazo)etilbenceno-2:2'-disulfónico,
5. Acido 4-nitro-4'-(4"-amino-2"-metil-5"-metoxifenilazo)-etilbenceno-2:2'-disulfónico,
Acido 4-amino-4'-(4"-metoxifenilazo)etilbenceno-2:2'-disulfónico,
Acido 4-amino-2-metilazobenceno-2':5'-disulfónico,
10. 4-amino-2'-hidroxi-5'-metilazobenceno,
4-[N-etil-N-(N'-metilaminoetil)]amino-2'-cloro-4'-nitrobenceno,
4-[N-etil-N-(N'-metilaminoetil)]amino-2'-cloro-4'-cianobenceno.
En la clase 4
1-(2':5'-dicloro-4'-sulfofenil)-3-metil-4-(3"-amino-4"-sulfofenilazo)-5-pirazolona,
15. 1-(4'-sulfofenil)-3-carboxi-4-(4"-amino-3"-sulfofenilazo)-5-pirazolona,
1-(2'-metil-5'-sulfofenil)-3-metil-4-(4"-amino-3"-sulfofenilazo)-5-pirazolona,
20. 1-(2'-sulfofenil)-3-metil-4-(3"-amino-4"-sulfofenilazo)-5-pirazolona,
1-(2'-clorofenil)-3-metil-4-(3"-amino-4"-sulfofenilazo)-5-pirazolona,
1-(2'-clorofenil)-3-metil-4-(3"-amino-6"-sulfofenilazo)-5-pirazolona,
25. Acido 4-amino-4-(3"-metil-1"-fenil-4"-pirazol-5"-onilazo)-etilbenceno-2:2'-disulfónico,
Acido 4-amino-4'-(2"-hidroxi-3":6"-disulfo-1"-naftilazo)-etilbenceno-2:2'-disulfónico,
30. Acido 8-acetilamino-1-hidroxi-2-(3'-amino-4'-sulfofenil-



- azo)naftaleno-3:6-disulfónico,
Acido 7-(3'-sulfofenilamino)-1-hidroxi-2-(4'-amino-2'-carboxifenilazo)naftaleno-3-sulfónico,
Acido 8-fenilamino-1-hidroxi-2-(4'-amino-2'-sulfofenilazo)-
5. naftaleno-3:6-disulfónico,
Acido 6-acetilamino-1-hidroxi-2-(5'-amino-1'-sulfofenilazo)-
naftaleno-3-sulfónico,
Acido 4-hidroxi-5-(4'-aminofenilazo)-6-aminonaftaleno-2-sulfónico.

En la clase 5

10. 1-(3'-aminofenil)-3-metil-4-(2':5'-disulfofenilazo)-5-pirazolona,
1-(3'-aminofenil)-3-carboxi-4-(2'-carboxi-4'-sulfofenilazo)-
5-pirazolona,
Acido 4-amino-4'-[3"-metil-4"--(2''':5'''-disulfofenilazo)-1"-
pirazol-5"-onil]estilbeno-2:2'-disulfónico,
15. 1-(3'-aminofenil)-3-carboxi-4-[4"--(2''':5'''-disulfofenilazo)-
2"-metoxi-5"-metilfenilazo]-5-pirazolona.

En la clase 6

- El complejo de cobre del ácido 8-amino-1-hidroxi-2-(2'-hidroxi-5'-sulfofenilazo)naftaleno-3:6-disulfónico.
20. El complejo de cobre de ácido 6-amino-1-hidroxi-2-(2'-hidroxi-5'-sulfofenilazo)naftaleno-3-sulfónico.
El complejo de cobre del ácido 6-amino-1-hidroxi-2-(2'-hidroxi-5'-sulfofenilazo)naftaleno-3:5-disulfónico.
El complejo de cobre del ácido 8-amino-1-hidroxi-2-(2'-hidroxi-3'-cloro-5'-sulfofenilazo)naftaleno-3:6-disulfónico.
25. El complejo de cobre del ácido 6-metilamino-1-hidroxi-2-(2'-carboxi-5'-sulfofenilazo)naftaleno-3-sulfónico.
El complejo de cobre del ácido 8-amino-1-hidroxi-2-[4'--(2"-sulfofenilazo)-2'-metoxi-5'-metilfenilazo]-naftaleno-3:6-disulfónico.
30.

19 APR



El complejo de cobre del ácido 6-amino-1-hidroxi-2-[4'-(2":5"-disulfofenilazo)-2'-metoxi-5'-metilfenilazo]-naftaleno-3:5-disulfónico.

5. El complejo de cobre de 1-(3'-amino-4'-sulfofenil)-3-metil-4-[4"-(2"" : 5"" -disulfofenilazo)]-2"-metoxi-5"-pirazolona.

El complejo de cobre del ácido 7-(4'-amino-3'-sulfoanilino)-1-hidroxi-2-[4"-(2"" : 5""-disulfofenilazo)-2"-metoxi-5"metilfenilazo]-naftaleno-3-sulfónico.

10. El complejo de cobre del ácido 6-(4'-amino-3'-sulfoanilino)-1-hidroxi-2-(2"-carboxifenilazo)-naftaleno-3-sulfónico.

El complejo de cromo 1:2, del ácido 7-amino-6'-nitro-1:2-dihidroxi-2:1'-azonaftaleno-3:4'-disulfónico.

El complejo de cromo 1:2, del ácido 6-amino-1-hidroxi-2-(2'-carboxifenilazo)naftaleno-3 sulfónico.

15. El complejo de cromo 1:2, del ácido 8-amino-1-hidroxi-2-(4'-nitro-2'-hidroxifenilazo)naftaleno-3:6-disulfónico.

El complejo de cobalto 1:2 del ácido 6-(4'-amino-3'-sulfoanilino)-1-hidroxi-2-(5"-cloro-2"-hidroxifenilazo)-naftaleno sulfónico.

20. El complejo de cromo 1:2 de 1-(3'-amino-4'-sulfofenil)-3-metil-4-(2"-hidroxi-4"-sulfo-1"-naftilazo)-5-pirazolona.

El complejo de cromo 1:2 del ácido 7-(4'-sulfoanilino)-1-hidroxi-2-(4"-amino-2"-carboxifenilazo)naftaleno-3-sulfónico.

25. El complejo de cromo 1:2 de 1-(3'-aminofenil)-3-metil-4-(4"-nitro-2"-carboxifenilazo)-5 pirazolona.

En la clase 7

Acido 1-amino-4-(3'-amino-4'-sulfoanilino)antraquinona-2-sulfónico,

30. Acido 1-amino-4-(4-amino-3-sulfoanilino)antraquinona-2:5 disulfónico,



- Acido 1-amino-4-[4'-(4"-amino-3"-sulfofenil)anilino]-
antraquinona-2:5-disulfónico,
Acido 1-amino-4-[4"-amino-2"-sulfofenilazo)-anilino]
-antraquinona-2:5-disulfónico,
5. Acido 1-amino-4 (4'-metilamino-3'-sulfoanilino)-antra-
quinona-2-sulfónico,
Acido 1-amino-4-(3'-aminoanilino)antraquinona-2-sulfónico,
Acido 1-amino-4-(3'-amino-2', 4', 6'-trimetilanilino) antra-
quinona-2-sulfónico,
10. 1-metilamino-4-(4-aminoanilino)antraquinona,
1-hidroxietilamino-4-(4'-aminoanilino)antraquinona,
1-hidroxietilamino-4-(4'-aminoanilino)antraquinona,
Acido 1-amino-4-[3-(2"-aminopropil-sulfamoil)anilino]-
antraquinona-2-sulfónico,
15. 1- β -sulfatoetilamino-4-(4-aminoanilino)antraquinona.
En la clase 8
Acido 3-(β -aminoetil)sulfamil tri-ftalocianina de cobre-3-
sulfónico,
Acido 3-(3'-amino-4'-sulfofenil)sulfamil tri-ftalocianina
de cobre-3-sulfónico,
20. Acido di-4-(3'-amino-4'-sulfofenil)sulfamil di-ftalocianina
de cobre-4-sulfónico,
Acido 3-(3'-aminofenilsulfamil)-3-di-ftalocianina de cobre
-3-sulfónico.
25. En la clase 9
Acido 4-amino-4'-nitro-difenilamina-3:4-disulfónico.
Como ejemplos de compuestos colorantes que contienen
por lo menos un grupo -XH en el que X representa un grupo
de la fórmula -SO₂NR-, como antes se definió, que puede
hacerse reaccionar con el agente de acilación para obtener
- 30.

19 JUN 1968



los tintes que contengan como mínimo un grupo de fórmula I, pueden mencionarse los siguientes, sin limitarse desde luego a los específicamente descritos.

- Los tintes azoicos que contienen por lo menos un grupo $-SO_2NHR$, pueden obtenerse de modo conocido, partiendo de aminas primarias diazotables y componentes de acoplamiento; la amina y/o el componente de acoplamiento juntos, contienen por lo menos un grupo $-SO_2NHR$. Ejemplos de aminas primarias diazotables que contienen uno o más grupos $-SO_2NHR$, incluyen 1-aminobenceno-2-, 3- ó 4-sulfonamida, 1-aminobenceno-2-, 3- ó 4-sulfon-N-metilamida, 1-aminobenceno-2-, 3- ó 4-sulfon-N-etilamida, 1-aminobenceno-2-, 3- ó 4-sulfon-N-(4'-sulfamilfenil)amida, 1-aminobenceno-3:5-disulfonamida, 1-aminobenceno-2-, 3- ó 4-sulfonanilida, 2-aminofenol-4- ó 5-sulfonamida, 2-aminofenol-4 ó 5-sulfon-N-metilamida, 2-aminofenol-4- ó 5-sulfonanilida, ácido antranílico-5-sulfonamida, 1-amino-naftaleno-4-sulfonamida, 1-amino-2-naftol-4-sulfonamida y 2-aminonaftaleno-1 sulfonamida. Estas aminas primarias ó los ácidos sulfámicos correspondientes, pueden diazotarse y acoplarse con alguno de los componentes de acoplamiento conocidos, especialmente los de las series de la acilacetarilamida, 5-pirazolona, arilamina terciaria, fenol o naftol. Estos componentes de acoplamiento, pueden contener opcionalmente uno o más grupos $-SO_2NHR$. Los ejemplos de componentes de acoplamiento que contienen uno o más grupos $-SO_2NHR$, incluyen 1-naftol-3-, 4- o 5-sulfonamidas, 2-naftol-3-, 4-, 5-, 6-, 7- ú 8-sulfonamida, 1-naftol-3:6- o 3:8-disulfonamidas, 2-naftol-3:6 ó 6:8-disulfonamida, 1-naftol-3-ácido sulfónico-8-sulfonamida, 1-(2'-3'- ó 4'-sulfamilfenil)-3-metil-5-pirazolona y acetoacetanilida-4-
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



- sulfonamida. Estos componentes de acoplamiento pueden acoplarse de modo conocido con cualquiera aminas primarias diazotadas incluyendo las que contienen en sí mismas uno o más grupos $-SO_2NHR$. Los tintes azoicos que contienen grupos metalizables en posición orto con el grupo azoico, pueden emplearse en la forma de complejos metálicos, por ejemplo complejos de cobre, cromo o cobalto.
- 5.

- Los tintes antraquinónicos que contienen por lo menos un grupo $-SO_2NHR$ incluyen 1-amino-4-(2'-, 3'- ó 4'-sulfamidnilino) ácido antraquinona-2-sulfónico, ácido 1-amino-4-(4'-cloro-2'- ó 3'-sulfamilnilino) antraquinona-2-sulfónico, ácido 1-amino-4-(4'-metoxi-2'- ó 3'-sulfamilnilino) antraquinona-2-sulfónico, ácido 1-amino-4-(2'-metil-5''-sulfamilnilino) antraquinona-2-sulfónico y ácido 1-amino-4-(3':5'-disulfamilnilino) antraquinona-2-sulfónico.
- 10.
- 15.

- Los tintes de ftalocianina que contienen por lo menos un grupo $-SO_2NHR$ se han descrito ampliamente en la técnica anterior. Pueden mencionarse en especial los tintes en los que un núcleo de ftalocianina de cobre lleva de 1 a 4 grupos $-SO_2NHR$ en la molécula.
- 20.

- De acuerdo con otra característica de este invento, se proporciona un proceso modificado para la fabricación de los nuevos tintes que son tintes azoicos y contienen como mínimo un grupo de fórmula I, que comprende el diazotar una amina primaria o el ácido sulfámico correspondiente y acoplar el compuesto diazoico así obtenido con un componente de acoplamiento; la amina primaria y/o el componente de acoplamiento contienen juntos por lo menos un grupo de fórmula I.
- 25.

- Este procedo modificado del invento, puede llevarse
- 30.



- a cabo añadiendo nitrito sódico a una solución o suspensión de la amina primaria, que puede ser un compuesto aminoazoico (o el ácido sulfámico correspondiente), en una solución acuosa diluída de ácido clorhídrico y añadiendo la solución ó suspensión así obtenida del compuesto diazoico a una solución del componente de acoplamiento, y separando por filtración el tinte azoico que se precipita. Si se desea, puede añadirse cloruro sódico para conseguir la precipitación completa de todo el tinte azoico, que luego puede secarse, con preferencia por debajo de 50°C y en vacío.
- 5.
- 10.

- La amina primaria, o el ácido sulfámico correspondiente utilizado en este proceso modificado del invento, puede ser un miembro de cualquiera de las series conocidas de aminas primarias diazotables, pero con preferencia es una amina primaria de las series bencénica o naftalénica que, opcionalmente, contiene un grupo arilazoico. El componente de acoplamiento usado en este proceso modificado del invento, puede ser un miembro de cualquiera de las series conocidas de componentes de acoplamiento, pero con preferencia es un componente de acoplamiento de las series acilacetarilamida, 5-pirazolona, fenólica, naftólica o arilamínica.
- 15.
- 20.

- Las aminas primarias ó los ácidos sulfámicos correspondientes y los elementos de acoplamiento que contienen por lo menos un grupo de fórmula I pueden obtenerse tratando la amina primaria correspondiente (o el ácido sulfámico ó nitro-compuestos correspondiente, que luego se reduce) o el componente de acoplamiento que contiene por lo menos un grupo -XH con un agente de acilación como antes se definió. Cons-
- 25.
- 30.

19 APR



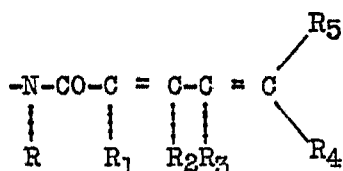
- tituye un ejemplo de estos compuestos los siguientes
- 4-amino-2,5-diclorobencenosulfon-N-(β -pentadienoil-aminoetil)amida,
- 4-amino-2,5-diclorobencenosulfon-N(β -carboilamino-
5. etil)amida,
Acido 3-pentadienoilaminoanilina-6-sulfónico,
N-etil-N-(β -N'-metil-N'-pentadienoilaminoetil)anilina,
N-etil-N-(β -N'-metil-N'-sorboilaminoetil)anilina,
4-pentadienoilamino-2,6-dicloroanilina,
10. 3-amino-N-pentadienoilaminoanilina,
Anilina-3-sulfon-(N-pentadienoil-N-metil)amida,
4-cloroanilina-3-sulfon(4'-pentadienoilamino)anilida,
4-cloroanilina-3-sulfon(β -pentadienoilamino)etilamida,
Acido 4-pentadienoilaminoanilina-2-sulfónico,
15. 4-pentadienoilaminoanilina-2-sulfoanilida,
4-pentadienoilaminometilanilina,
Anilina-3-sulfon(β -pentadienoilamino)etilamida
Anilina-3-sulfon(4'-pentadienoilamino)anilida,
Anilina-3-sulfon(3'-pentadienoilamino)anilida,
20. Anilina-3-sulfon-(4'-N'-pentadienoil-N-metilamino)anilida,
Anilina-2-sulfon-(4'-N'-pentadienoil-N'-metilamino)-N-
-metilanilida,
Anilina-2-sulfon-(4'-N'-pentadienoil-N'-metilamino)anilida,
Anilina-2-sulfon-(3'-N'-pentadienoil-N'-metilamino)anilida,
25. Anilina-2-sulfon-(β -pentadienoilamino)etilamida,
Anilina-2-sulfon-N-metil-N-(β -N'-pentadienoil-N'-
metilamino)etilamida,
2-cloro-4-pentadienoilaminoanilina,
Acido 2-(β -pentadienoilamino)etilamino-8-naftol-6-
30. sulfónico,



Acido 1-pentadienoilamino-8-naftol-3,6-disulfónico,
Acido 2-pentadienoilamino-5-naftol-7-sulfónico.

- Los tintes que son tintes ftalocianínicos o antraquinónicos que contienen por lo menos un grupo de la fórmula 1 pueden obtenerse, además de mediante el método descrito, haciendo reaccionar un sulfoncloruro, por ejemplo un sulfoncloruro de ftalocianina de cobre, con un compuesto que contenga un grupo amino primario o secundario, además de un grupo de fórmula I. Un ejemplo de uno de estos compuestos es la N-pentadienoil-p-fenilen diamina.

Los tintes que contienen como mínimo un grupo de la fórmula



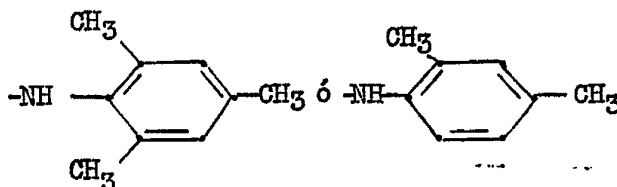
- en la que R, y R₁ a R₅ tienen los significados ya indicados, acoplándose el grupo a través de un puente metilénico, a un núcleo aromático o a un grupo -SO₂NH- o -SO₂N¹-alquilo pueden obtenerse también además de por el método ya descrito, haciendo reaccionar un colorante o un colorante intermedio que contenga uno o más grupos -SO₂NH₂ o -SO₂NH-alquilo, o uno o más núcleos aromáticos que posean átomos de hidrógeno sustituibles, con N-metilol, éter N-metilólico, o derivados de N-halogenometilo, de las aminas insaturadas y apropiadas de ácido carboxílico. Los núcleos aromáticos que contienen átomos de hidrógeno sustituibles, incluyen en especial núcleos bencénicos libres de radicales sulfónicos o derivados de los mismos, y sustituidos por sustituyentes donadores de electrones (nucleófilos) tales como hidroxilo,



19 APR 1968

amino y especialmente grupos alcoxi inferiores o alquilo inferiores. Son especialmente adecuados para preparar los tintes precisos, los compuestos colorantes o colorantes intermedios que contengan uno o más grupos de fórmula

5.



Los derivados de N-metilol y N-halogenometilo de las aminas de ácido carboxílico insaturado, pueden prepararse de modo convencional. Así, las N-metilolamidas pueden prepararse haciendo reaccionar formaldehído con las amidas de ácido carboxílico insaturado por ejemplo sorbamida, en condiciones básicas o suavemente ácidas.

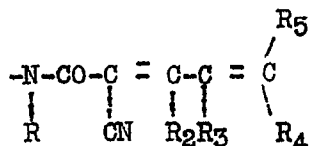
10.

La reacción entre la N-metilolamida y el compuesto colorante o intermedio, se realiza corrientemente en presencia de agentes de condensación acílicos conocidos, o agentes de deshidratación siendo el preferido el ácido sulfúrico. La reacción puede desarrollarse a temperaturas entre 0 y 20°C, pero si se desea pueden emplearse temperaturas ligeramente superiores.

15.

Los colorantes que contienen por lo menos un grupo de la fórmula

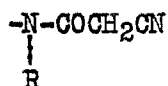
20.



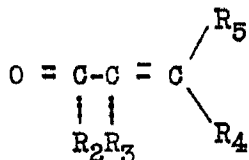
en el que R₂ representa hidrógeno o alquilo, y R, y R₃ a R₅ tienen el significado ya indicado, pueden prepararse también haciendo reaccionar un compuesto colorante o



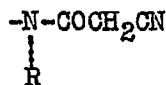
intermedio que contenga uno o más grupos de fórmula



en la que R tiene el significado ya indicado, con un compuesto de fórmula



5. en la que R₂ representa hidrógeno o alquilo, y R₃ a R₅ tienen los significados antes indicados. Los compuestos adecuados incluyen acroleína o aldehído protónico; la reacción se lleva a cabo en un medio tal como dioxano o piri-dina, utilizando catalizadores acídicos o básicos. Los colorantes o intermediarios que contienen uno o más gru-pos de fórmula
- 10.



pueden prepararse de modo convencional haciendo reaccionar colorantes o intermediarios que contengan uno o más grupos -NHR con éster cianoacético o con cloruro de cloroacetilo, seguido por un tratamiento con un cianuro de metal alcalino.

15. Los colorantes de este invento solos o en mezclas, son valiosos para la coloración de materiales fibrosos y de películas polímeras.

20. Los materiales fibrosos susceptibles de colorearse por los colorantes de este invento, incluyen materiales textiles, cuero y pieles. Los materiales textiles que pueden colorearse de este modo incluyen materiales texti-les tanto naturales como artificiales, por ejemplo, mate-riales textiles que comprenden fibras de celulosa natural

19 APR



- por ejemplo algodón, lino, yute, cáñamo, sisal y ramio, fibras de celulosa regenerada, por ejemplo rayón y viscosa y rayón cuproamónico, fibras de ésteres de celulosa, por ejemplo acetato de celulosa y triacetato de celulosa,
5. fibras de proteína natural, por ejemplo lana, seda, pelo de camello, fibras de proteína regenerada, fibras de poliamida sintética, por ejemplo nylon 66, nylon 6 y nylon 11, fibras de poliamidas sintética modificada, fibras de poliéster aromático, por ejemplo tereftalato de polietileno,
10. fibras de poliéster modificado, fibras de poliacrilonitrilo, fibras de poliacrilonitrilo modificado, fibras de poliuretano y fibras de poliolefina, por ejemplo polipropileno y fibras basadas en otros polímeros y copolímeros sintéticos, por ejemplo fibras basadas en copolímeros de vinilideno dinitrilo y ésteres de vinilo, y mezclas de las fibras anteriores. Estos materiales pueden hallarse en forma de fibras sueltas, cintas poco torcidas, hilo o géneros en pieza. Las películas polímeras que pueden colorearse, incluyen poliésteres, poliamidas, poliimidias, poliuretanos, polivinilos y materiales poliolefínicos.
- 20.

- Los nuevos colorantes que contienen uno o más grupos de solubilización en agua, por ejemplo radicales sulfónicos, son especialmente valiosos para la coloración de los materiales textiles de celulosa, por ejemplo algodón, y materiales textiles de poliamida, por ejemplo nylon y lana. Los nuevos colorantes que no contienen grupos de solubilización en agua, son especialmente valiosos para colorear materiales textiles de tereftalato de polietileno, acetato de celulosa, incluyendo materiales textiles de
- 25.
- 30.



- triacetato, fibras de poliolerfina, y materiales textiles de poliamida sintética, por ejemplo nylon. Naturalmente, como ocurre con los colorantes conocidos, la adecuación de un colorante para cualquier fibra determinada, depende
5. en alto grado de la estructura general del colorante y no solo de la presencia de uno o más grupos de fórmula I.

- Los colorantes de este invento pueden aplicarse a los distintos textiles y otros materiales de base, utilizando los métodos de tinción fulardeo y estampado ya descritos en la técnica anterior, por medio de los cuales se obtienen coloraciones de excelente resistencia a la luz y a los tratamientos en húmedo. Así, los colorantes solubles en agua, pueden aplicarse para celulosa, lana y materiales textiles de poliamidas sintéticas, tratándolos con soluciones acuosas de los tintes, en presencia de ayudas convencionales para la tinción, y a temperaturas comprendidas entre
10. 0 y 100°C. Los tintes que no contienen grupos solubilizadores en agua, pueden aplicarse a los materiales textiles de acetato de celulosa, poliéster y poliamida sintética, tratando dichos materiales con dispersiones acuosas de los tintes, utilizando técnicas convencionales. La buena resistencia a los tratamientos en húmedo, obtenida con textiles y otros materiales de base, puede deberse, en algunos casos, a la polimerización térmica del colorante sobre ó en el material de base, durante el proceso de coloración.
15. 20. 25.

- Sin embargo, con objeto de obtener la ventaja máxima de los colorantes de este invento, en especial, la resistencia máxima en húmedo y/o con tratamientos térmicos de estabilización, se prefiere que se apliquen a materiales fibrosos y a fibras polímeras junto con un agente susceptible
- 30.

19 ABR.



- incluyen los sistemas redox. Los agentes reductores adecuados para usarse en sistemas redox en combinación con los agentes oxidantes apropiados, incluyen por ejemplo, sales ferrosas incluyendo sulfato ferroso y sulfato ferroso-
5. -amónico, ácido etileno diaminotetraacético, formaldehídos metálicos y sulfoxilatos acetaldehídicos tales como formaldehídos sulfoxilatos sódicos, sulfito sódico, bisulfito sódico, metabisulfito sódico, hidrosulfito sódico, tiosulfato sódico, sulfuro sódico, sulfuro ácido de sodio, ácido
10. tioglicólico y sus sales solubles en agua, cisteína, ácido oxálico, ácido fórmico, ácido tartárico, tiourea, dióxido de tiourea, ácido ascórbico, hidroxilamina, sales de hidroxilamina tales como el cloruro y el sulfato, hidrazina, sales de hidrazinas tales como el cloruro y el sulfato, d-glucosa,
15. dextrina, glioxal y ácidos sulfínicos y mezclas de dichos agentes. Los agentes de oxidación adecuados para usarse como parte oxidante del sistema redox, en conjunto con el agente reductor apropiado, incluyen, por ejemplo, peróxido de hidrógeno, persulfato amónico, persulfato potásico, permanganato potásico, bromato potásico, perclorato potásico, cloruro
20. férrico, sal compleja de etileno dibiguanida de plata tripositiva y los distintos peróxidos orgánicos de los hidroperóxidos antes citados. Las mezclas de agentes de oxidación son de uso posible y pueden emplearse también junto con los sistemas redox, pequeñas cantidades de activadores para dichos
25. sistemas, por ejemplo sulfato de cobre, hidroquinona y nitrato de plata.

Pueden usarse también otros compuestos conocidos para actuar como iniciadores para la polimerización de radicales libres de compuestos etilénicamente insaturados,

30.

19 ABR



- por ejemplo compuestos diazónicos y sales diazónicas estabilizadas, complejos de cobalto tal como el cloruro de dicloroacuoctriaminocobalto y trinitro triaminocobalto, ácidos sulfínicos tales como ácidos benceno y t-toluenesulfínicos
5. un carbonilo metal de transición, por ejemplo molibdeno carbonilo, cobalto carbonilo y níquel carbonilo, opcionalmente en conjunto con un fosfato conjuntamente con un compuesto orgánico que contenga halógeno, por ejemplo tetracloruro de carbono, tetrabromuro de carbono, cloroformo, bromoformo y N-bromosuccinimida, N-nitrosoacilaminas tal como N-nitrosoacetanilida, N-nitrosocarbanilida, N,N'-dimetil-N,N'-dinitrosotereftalamida y N-cloro-p-toluenosulfonamina.
- 10.

- Si se desea y cuando sea conveniente, el empleo de un agente químico como sistema generador de radicales libres,
15. puede suplementarse o sustituirse por el empleo de otros medios de generación de radicales libres. Así, por ejemplo, un material textil al que se ha aplicado un colorante de este invento, puede exponerse a la radiación que, por ejemplo un generador de rayos ultravioleta, X o Gamma o un haz de electrones.
- 20.

- En un procedimiento de tinción utilizando los colorantes de este invento, el catalizador de polimerización puede añadirse al baño de teñido en cualquier etapa conveniente. Así, puede añadirse al iniciarse el proceso de tinción, o
25. puede agregarse subsiguientemente cuando se ha realizado la migración parcial o prácticamente completa del colorante al textil u otro material de base. Como variante, el proceso de tinción puede completarse sin hallarse presente un catalizador de polimerización, y el material textil en este caso
30. puede sumergirse en una solución o suspensión del catalizador



- en agua o un disolvente orgánico. Si se desea, el tratamiento con el catalizador de polimerización puede completarse retirando el material textil de la disolución o suspensión que contiene el catalizador de polimerización y sometiendo luego dicho material textil a tratamiento térmico. Con preferencia, ha de alcanzarse una temperatura del orden de 40 a 200°C durante el tratamiento del material textil con el catalizador de polimerización. En otra variante, el catalizador de polimerización puede aplicarse al material textil antes del proceso de tinción. El método más adecuado para aplicar el catalizador, varía algo según el material de base que se tiña. Cuando se tiñen textiles de poliamida naturales o sintéticos, se prefiere generalmente aplicar el catalizador como tratamiento ulterior. En el caso de proceso de fulardeo, el material puede fulardearse con una solución o dispersión que contenga el tinte y el catalizador de polimerización, y luego someterse a la acción del vapor. Como variante, el material textil puede fulardearse con una solución o dispersión que contenga el colorante, secarse, opcionalmente por caldeo, y luego volverse a fulardear con una solución o dispersión que contenga el catalizador de polimerización, y calentarse o someterse a la acción del vapor.
- En el caso de un proceso de estampado, el catalizador de polimerización puede incluirse con un tinte de este invento en una pasta de estampado que puede aplicarse a un material textil que a continuación puede someterse a la acción de calor o de vapor. Como variante, la pasta de estampado que contiene un tinte de este invento, puede aplicarse a un material textil que se haya impregnado con
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.



- un catalizador de polimerización, sometiéndose a continuación el material textil a la acción del calor o del vapor. En otra variante, la pasta de estampado que contiene un colorante de este invento, puede aplicarse a un material textil que luego se sumerge en una solución o suspensión caliente del catalizador de polimerización, o el material textil estampado puede impregnarse con una solución o suspensión del catalizador de polimerización, y luego puede someterse a la acción del calor o del vapor.
5. El material textil puede someterse a la acción del calor o del vapor.
10. El material textil puede estamparse con la pasta de estampación conteniendo uno o más de los colorantes de este invento, o cualquiera de los métodos comúnmente conocidos de aplicar pastas de estampado a materiales textiles, por ejemplo por medio de un rodillo de estampación, de estampación con plantilla o tamiz, estampación en bloque, estampación por pulverización o estampación por plantilla taladrada. Las pastas de estampado, pueden contener también los auxiliares comúnmente usados, por ejemplo urea, agentes de espesado, por ejemplo metilcelulosa, almidón, goma de algarroba, alginato sódico, emulsiones agua-en-aceite, emulsiones aceite-en-agua, agentes de superficie activa, M-nitro-benceno-sulfonato de sodio y líquidos orgánicos, por ejemplo etanol.
15. La cantidad más adecuada de catalizador de polimerización a usar en el tejido, fulardeo y estampado, es corrientemente del orden de 1 a 500% sobre la base del peso del colorante usado. La cantidad más adecuada para usarse en cualquier caso especial depende de varios factores tales como la naturaleza precisa del catalizador, la estructura del tinte, el proceso de coloración que se
20. La cantidad más adecuada de catalizador de polimerización a usar en el tejido, fulardeo y estampado, es corrientemente del orden de 1 a 500% sobre la base del peso del colorante usado. La cantidad más adecuada para usarse en cualquier caso especial depende de varios factores tales como la naturaleza precisa del catalizador, la estructura del tinte, el proceso de coloración que se
25. La cantidad más adecuada de catalizador de polimerización a usar en el tejido, fulardeo y estampado, es corrientemente del orden de 1 a 500% sobre la base del peso del colorante usado. La cantidad más adecuada para usarse en cualquier caso especial depende de varios factores tales como la naturaleza precisa del catalizador, la estructura del tinte, el proceso de coloración que se
30. La cantidad más adecuada de catalizador de polimerización a usar en el tejido, fulardeo y estampado, es corrientemente del orden de 1 a 500% sobre la base del peso del colorante usado. La cantidad más adecuada para usarse en cualquier caso especial depende de varios factores tales como la naturaleza precisa del catalizador, la estructura del tinte, el proceso de coloración que se

1-9 APR 1968



empee, y la intensidad del tono que se desee.

- Aplicados a materiales textiles junto con un catalizador de polimerización, los colorantes de este invento proporcionan coloraciones de resistencia notable a los tratamientos en húmedo. A este respecto, los tintes son muy superiores a los correspondientes exentes de grupos de la fórmula I. Se cree que ello es debido a la formación de polímeros coloreados sobre o en el interior de los materiales textiles. Además, de la resistencia mejorada en húmedo, el efecto del catalizador de polimerización puede demostrarse mediante la extracción por disolvente del material coloreado. La resistencia a la extracción por disolvente es muy superior en los materiales a los que los colorantes se han aplicado conjuntamente con un catalizador de polimerización, que en el caso de materiales coloreados sin emplear dicho agente.
- 5.
- 10.
- 15.

- Si se desea, los colorantes de este invento pueden aplicarse a materiales en conjunto con uno o más compuestos que contengan por lo menos un grupo olefínico polimerizable por un mecanismo de radicales libres.
- 20.

- Los ejemplos de monómeros polimerizables adecuados, incluyen α -olefinas compuestos vinílicos aromáticos, por ejemplo estireno, estirenos halogenados, α -metilestireno, viniltolueno y divinilbenceno, ácidos carboxílicos α - β - insaturados, por ejemplo ácidos acrílico y metacrílico y otros ácidos acrílicos sustituidos, y los nitrilos, amidas y ésteres de los mismos, ésteres vinílicos, éteres vinílicos, cetonas vinílicas, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, compuestos N-vinílicos, por ejemplo vinil carbazol y vinil pirrolidona, ácidos dicarboxílicos insatura-
- 25.
- 30.



- dos, por ejemplo ácidos fumárico y maleico y ésteres y amidas de los mismos, y dienos. Otros compuestos útiles que contienen uno o más grupos polimerizables, olefínicamente insaturados, incluyen trisacriloilo hexahidro-s-
5. -triacina, diacrilatos de 1,4-butanodiol, N-acriloil urea, alcohol alílico, cianurato tralílico y compuestos derivados de fenoles y aminas aromáticos opcionalmente conteniendo uno o más grupos de solubilización en agua. Los ejemplos de dichos compuestos incluyen los ácidos 4-acri-
10. lamidobenzoico, 3-acrilamido-6-nitrobenzoico, N-acrilamidoanilina 3- ó 4-sulfónico, 1,3-bisacrilamidobenceno-4-sulfónico, 2-acrilamidonaftaleno-6- ó 7-sulfónico, 2-acrilamidonaftaleno-6-,8-, 3,6- ó 5,7-disulfónico, 2-acrilamido-8-naftol-6-sulfónico, 2-acrilamido-5-naftol-7-sulfónico,
15. 1-acrilamido-8-naftol-3,6-disulfónico; 1-(4'-acrilamido-fenil)-3-metil-5-pirazolona, 1-(3'-acrilamido-2'-metil-5'-sulfofenil)-3-metil-5-pirazolona, 4-acrilamidofenol y los acrilamido, sustituido pentadienocilamino, pentadienocilamino sustituido y vinilsulfonilo análogos a los fenoles y derivados amínicos mencionados. Los monómeros polimerizables de estos tipos, pueden incluirse en la pasta ó baño de estampado junto con los tintes y otros ingredientes.
- 20.

- Los tintes de este invento pueden polimerizarse en ausencia de substratos o cuerpos de base para perfeccionar homopolímeros coloreados o, usando monómeros copolimerizables susceptibles de colorearse o incoloros, copolímeros coloreados. Los tintes pueden polimerizarse utilizando los métodos generales descritos en la técnica anterior, por ejemplo los métodos masivo, en solución, emulsión o suspensión, para la polimerización. Los catalizado-
- 25.
- 30.



- res corrientes de polimerización son susceptibles de empleo tales como los ya citados en esta memoria o la radiación de energía elevada, y pueden usarse también otros agentes auxiliares convencionales, tales como emulsionadores, coloides protectores, espesadores, agentes anti-espuma, compensadores y agentes de transferencia de cadenas, tales como tetracloruro de carbono, n-butíl mercaptan y dodecíl mercaptan.
5. La cantidad más adecuada de iniciador de polimerización a emplear cuando se usan estos métodos es, generalmente del
10. orden de 0,005% a 20% en peso, sobre la base del peso total de tinte y de cualquier comonomero utilizado, los tintes polimerizados pueden obtenerse pulverizados, en gránulos o terrones, y pueden emplearse para la obtención de pigmentos y de artículos de distintas conformaciones.
15. Los nuevos materiales colorantes polímeros, solos o en mezclas, en forma de polvos secos, pueden usarse como pigmentos para la coloración de pinturas, proporcionando una amplia gama de tonalidades de buena resistencia, especialmente a los disolventes, al incorporarse a resinas alquídicas o melamina y a otros medios de pintura. Como variante,
20. los materiales colorantes pueden usarse como pigmentos para la coloración de materiales polímeros artificiales, por ejemplo cloruro de polivinilo, polietileno, poliestireno o acetato de celulosa.
25. Moliendo los nuevos materiales colorantes con agua y un agente de dispersión, por ejemplo dinaftilmetano-di- β -sulfonato di-sódico, las materias colorantes pueden obtenerse en forma de pastas pigmentarias, adecuadas para la fabricación de pinturas de emulsión, para la coloración de papel
30. para paredes, para el estampado de tejidos, para la coloración



de laminados de papel, para unir a vehículos o medios de pintura, o para usarse en la pigmentación masiva de materiales formadores de fibras, tal como viscosa. En estas aplicaciones son notables por su resistencia a los disolventes.

Este invento se aclara, sin limitarse desde luego, por los Ejemplos siguientes, en los que todas las partes son ponderales.

- EJEMPLO 1 - Se agita de 0 a 10°C una solución de 17 partes de 4-amino-2'-hidroxi-5'-metilazobenceno en una mezcla de 480 partes de acetona y 100 partes de agua y, durante 30 minutos, se añaden 17,5 partes de cloruro de pentadienoilo, manteniendo el pH entre 7 y 8 por la adición de una solución acuosa de carbonato sódico. La mezcla resultante, se agita luego a 20° hasta evaporarse la mayor parte de la acetona, y el tinte precipitado se separa por filtración, se seca y se recristaliza en 85 partes de 2-etoxietanol. Los cristales amarillos resultantes de 4-pentadienoil-amino-2'-hidroxi-5'-metilazobenceno, funden a 190-191°C y se dispersan en medio acuoso para su aplicación a los materiales textiles.

- En lugar de las 17,5 partes de cloruro de pentadienoilo usados en el Ejemplo anterior, se usan 23 partes de cloruro de 4-cloropentadienoilo, ó 20 partes de cloruro de sorboilo, y se obtienen, respectivamente, 4-(4'-cloropentadienoilamino)-2"-hidroxi-5"-metilazobenceno, de un punto de fusión de 174-176°C, o 4-sorboilamino-2'-hidroxi-5'-metilazobenceno, de un punto de fusión de 216-218°C.

- Los tintes así obtenidos, (0,02 partes) pueden aplicarse a 2 partes de tejido de tereftalato de polietileno,

19 ABR 1938



- mediante un baño de tinción que contenga 50 partes de agua, 0,05 partes de fosfato biácido de potasio y 0,075 partes de la sal disódica del ácido metileno dinaftaleno sulfónico, tiñendo a presión superatmosférica, durante 30 minutos a 130°C. El tejido se lava en agua fría y luego se trata en un baño que contenga 50 partes de agua u 0,1 parte de 1,1'-diciano-1,1'-azo ciclohexano, durante 30 minutos a 130°C.
- 5.
- La tela teñida se lava en agua fría y se trata a 60°C durante 10 minutos, en una solución de 2 partes del condensado de nonil fenol y 8 moles de óxido de etileno en 1000 partes de agua. La tela se aclara y se seca. Se obtiene un teñido amarillo brillante de excelente resistencia al calor seco en la estabilización y a los tratamientos en húmedo.
- 10.
- 15.
- Los tintes pueden aplicarse también a tejidos de diacetato de celulosa (4 partes), partiendo de un baño que contenga 150 partes de agua, 0,3 partes de sulfato de sodio oleilo y 0,04 partes de colorante, tiñendo durante una hora a 85°C. La tela se lava en agua fría y se trata en un nuevo baño que contenga 150 partes de agua, 0,2 partes de la sal disódica del ácido metileno dinaftaleno sulfónico y 2,2'-diciano-2,2'-azopropano (0,2 parte) durante 30 minutos a 90°C. El tejido se aclara en agua caliente y se lava a 50°C durante 10 minutos en una solución de 2 partes del condensado de nonil fenol con 8 moles de óxido de etileno, en 1000 partes de agua. El tejido se aclara y se seca. Se obtiene un teñido en amarillo brillante de excelente resistencia al plegado, y a los tratamientos en húmedo.
- 20.
- 25.
- 30.

19



- En lugar de las cuatro partes de tejido de diacetato de celulosa, pueden emplearse las mismas partes de tela de triacetato de celulosa, en cuyo caso el teñido se realiza a 100°C. El triacetato de celulosa en tejido, teñido y tratado, tiene una tonalidad amarillo brillante, de excelente resistencia al plegado enérgico a vapor, y al lavado enérgico.
- 5.
- EJEMPLO 2 - Una solución de 1,25 partes de 4-ciano-2-cloroanilina, en 20 partes de ácido acético glacial, se diazota a una temperatura inferior a 10°C, por adición de 3,3 partes de ácido clorhídrico diluido al 36% en agua, seguido por una solución de 0,6 partes de nitrito sódico en 5 partes de agua. La solución diazoica así obtenida, se añade durante 10 minutos a una solución agitada de 2,2 partes de N-etil-N(β-N'-metil-N'-sorboilaminoetil)anilina en una mezcla de 60 partes de agua y 6 partes de ácido clorhídrico acuoso al 36%, a 5°C. Después de agitar durante 1 hora, el pH de la mezcla se eleva a 5 por la adición de solución acuosa de acetato sódico, y después de agitar durante otras doce horas, el pH se eleva nuevamente a 8 por la adición de solución acuosa de hidróxido sódico. El producto se separa por filtración y se lava con agua. La N-etil-N-(β-N'-metil-N'-sorboilaminoetil) anilina usada en el ejemplo anterior, se obtiene por acilación de N-etil-N-(β-N'-metilaminoetil) anilina, con cloruro de sorboilo, en solución acuosa de acetona de un pH de 7 a 8.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

- El tinte descrito en el ejemplo anterior puede obtenerse también por la adición de cloruro de sorboilo a una solución de 4-[N-etil-N-(β-N'-metilaminoetil)]-amino-2'-cloro-4'-ciano-azobenceno en acetona acuosa de un pH de
- 30.



7 a 8.

En lugar de las 2,2 partes de N-etil-N(β -N'-metil-N'-sorboilaminoetil)-anilina usada en el ejemplo anterior, pueden emplearse 2,1 partes de N-etil-N(β -N'-metil-N'-pentadienoilaminoetil) anilina, en cuyo caso se obtiene el tinte 4-[N-etil-N-(β -N'-metil-N'-pentadienoilaminoetil)]-amino-2-cloro-4'-cianoazobenceno.

5.

Los tintes pentadienoilamino o sorboilamino, así obtenidos, por los métodos anteriores, pueden aplicarse a tejidos de poliéster, de acuerdo con el método del ejemplo 1. Se obtiene un tejido escarlata de excelente resistencia a la extracción con piridina, a la estabilización con calor seco y al lavado enérgico.

10.

Los tintes pentadienoilamino o sorboilamino así obtenidos, pueden aplicarse también a tejido en masa de nylon 66, llamado comercialmente "Banlon" (4 partes) en un baño de tinción que contenga 150 partes de agua, 0,3 partes de sulfato de sodio oleilo y 0,04 partes de tinte. La tinción se realiza a 100°C durante 30 minutos, y luego se lleva a cabo una adición al baño de tinción, de persulfato de potasio, (0,1 partes) y 0,05 partes de disulfito sódico. El baño de tinción se mantiene a 100°C durante otros 30 minutos. La tela se retira a continuación y se lava durante 10 minutos a 60°C en una solución de 2 partes del condensado de nonil fenol con 8 moles de óxido de etileno en 1000 partes de agua. La tela se lava y se seca.

15.

20.

25.

Se obtiene un tejido en escarlata de excelente resistencia a la transpiración y al lavado enérgico.

30.

EJEMPLO 3 - Se diazota a una temperatura inferior a 5°C,



- una solución de 3,64 partes de 4-amino-2,5-diclorobencenosulfon-N-(β -pentadienoilaminoetil) amida en 20 partes de ácido acético glacial, por la adición de 3,5 partes de ácido clorhídrico acuoso al 36%, seguido por una solución de 0,7 parte de nitrito sódico en 5 partes de agua.
5. La solución diazoica así obtenida, se añade durante 15 minutos a una solución agitada de 1,95 partes de N,N-di(2-hidroxietil)-m-toluidina en una mezcla de 30 partes de agua y 2,5 partes de ácido clorhídrico acuoso al 36%,
10. a 5°C. Después de agitar durante 15 minutos, el pH de la mezcla se eleva a 5 por la adición de solución acuosa de acetato sódico y, después de agitar durante otras 3 horas, el producto se separa por filtración y se lava con agua que contenga un poco de carbonato sódico.
15. La 4-amino-2,5-diclorobencenosulfon-N-(β -pentadienoilaminoetil) amida usada en el ejemplo anterior tiene un punto de fusión de 109°C y se obtiene por la acilación de 4-amino-2,5-diclorobencenosulfon-N-(β -aminometil) amida con cloruro de pentadienoil en solución acuosa de acetona de pH comprendido entre 7 y 8.
20. En lugar de las 3,64 partes de 4-amino-2,5-diclorobencenosulfon-N-(β -pentadienoilaminoetil) amida usada en el ejemplo anterior, pueden usarse 3,78 partes de 4-amino-2,5-diclorobencenosulfon-N-(β -sorboilaminoetil) amida preparada de modo análogo.
25. Los colorantes de pentadienoilamino o de sorboilamino así obtenidos pueden aplicarse a tela en masa de nylon 66, por el método del ejemplo 2. Se obtiene una tinción roja de muy buena resistencia a la transpiración
30. y al lavado.

19 APR. 1951



Los tintes pentadienoil o sorboil así obtenidos, pueden aplicarse, también, a telas de diacetato de celulosa, por el método del ejemplo 1. Se obtiene un tinte amarillento rojizo, de muy buena resistencia al plegado a vapor y al lavado.

5.

EJEMPLO 4 - Se agita a 0-10°C una solución de 4 partes de 1-metilamino-4-(4'-aminoanilino) antraquinona, en una mezcla de 1000 partes de acetona y 200 partes de agua, y luego se añaden 5,5 partes de cloruro de pentadienoil, durante 15 minutos, mientras se conserva el pH entre 7 y 8, por la adición de una solución acuosa de carbonato sódico. Después de la evaporación de la acetona, el producto se separa por filtración y se lava con agua.

10.

En lugar de las 5,5, partes de cloruro de pentadienoil usadas en el ejemplo anterior, se emplean 4,6 partes de cloruro de sorboilo y se obtiene 1-metilamino-4-(4'-sorboilaminoanilino) antraquinona. En lugar de las 4 partes de 1-metilamino-4-(4'-aminoanilino) antraquinona usadas en el ejemplo anterior se utilizan 4,35 partes de 1-2(2'-hidroxietil) amino-4-(4'-aminoanilino) antraquinona y se obtiene 1-(2'-hidroxietil) amino-4-(4'-pentadienoilaminoanilino) antraquinona.

15.

20.

La 1-metilamino-4-(4'-pentadienoilaminoanilino) antraquinona (0,02 partes) puede aplicarse a tejidos de poliéster (2 partes) en un baño de tinción que contenga 50 partes de agua, 0,025 partes de sulfato de sodio oleilo, 0,025 partes de fosfato biácido de potasio, y 0,05 partes de la sal disódica del ácido metilen-dinaftaleno sulfónico. El teñido se realiza durante 30 minutos a 130°C. El tejido se lava en agua fría y luego se trata durante 30 minutos

25.

30.

19 AB



- a 110°C en un baño que contenga 50 partes de agua, 0,1 partes de 2,2'-diciano-2,2'-azopropano, 0,2 parte de o-diclorobenceno y 0,05 partes de sulfato de sodio oleilo. La tela se lava y enjuaga durante 10 minutos a 60°C, en
5. una solución de 2 partes del condensado de nonilfenol con 9 moles de óxido de etileno disueltos en 1000 partes de agua. El tejido se aclara y se seca. Se tiñen en un tono azul verdoso con muy buena resistencia al calor seco para la estabilización, y al lavado enérgico.
10. La 1-(2'-hidroxietil) amino-4-(4'-pentadiencilamino-anilino) antraquinona, puede aplicarse al nylon por el método del ejemplo 2. Se obtiene un teñido azul verdoso de excelente resistencia a la transpiración y al lavado.
- EJEMPLO 5 - Se agita a 0,10°C una solución de 3,8 partes de
15. la sal sódica del ácido 4-hidroxi-5-(4'-aminofenilato)-6-aminonaftaleno-2-sulfónico en una mezcla de 200 partes de acetona y 50 partes de agua, y luego durante 10 minutos se añaden 4,7 partes de cloruro de pentadiencilo, mientras se conserva el pH entre 7 y 8, por adición de una solución
20. acuosa de carbonato sódico. Después de permitir la evaporación de la mayor parte de la celulosa, el producto se separa por filtración y se seca.
- En lugar de las 4,7 partes de cloruro de pentadiencilo utilizadas en el ejemplo anterior, se emplean 5,2 partes
25. de cloruro de sorboilo y se obtiene un colorante análogo.
- El colorante de pentadiencilamino o de soboilamino así obtenido, puede aplicarse a tejidos de nylon 6 (conocido comercialmente con el nombre de "Celon" de Courtaulds Ltd). El colorante (0,04 partes) se disuelve en 150 partes de
30. agua junto con 0,12 partes de acetato amónico. Las 4 partes



de tejido de nylon 6 se tratan en este baño de tinción, durante 30 minutos y el baño se agota con 0,04 partes de ácido fórmico.

- A continuación se añaden al baño de tinción 0,1 partes de persulfato potásico y 0,1 partes de bisulfito sódico manteniéndose aquél a 100°C durante otros 30 minutos. El tejido se aclara y se lava a 60°C durante 10 minutos en una solución de 2 partes del condensado de nonil fenol con 8 moles de óxido de etileno, y se seca.
5. El tejido se tiñe en un tono rojo brillante de muy buena resistencia a la transpiración y al lavado enérgico.
- 10.

- Si las 4 partes de tejido de nylon 6 se sustituyen por 4 partes de tejido asargado de lana botánica, se obtiene un teñido en rojo de muy buena resistencia a la transpiración y al lavado.
- 15.

- EJEMPLO 6 - Se agita a 0-10°C una solución de 4,31 partes de la sal sódica del ácido l-amino-4-(3'-aminoanilino) antraquinona-2-sulfónico en una mezcla de 200 partes de acetona y 75 partes de agua, y luego durante 10 minutos se añaden 4,7 partes de cloruro de pentadienilo, mientras se mantiene el pH entre 7 y 8, por la adición de una solución acuosa de carbonato sódico. La acetona se deja evaporar y el ácido l-amino-4-(3'-pentadienilaminoanilino) antraquinona-2-sulfónico se separa por filtración y se seca.
- 20.
- 25.

- En lugar de las 4,31 partes de la sal sódica del ácido l-amino-4-(3'-aminoanilino) antraquinona-2-sulfónico usadas en el ejemplo anterior, se emplean 4,73 partes de la sal sódica del ácido l-amino-4-(3'-amino-2', 4', 6'-dimetilanilino) antraquinona-2-sulfónico y se
- 30.



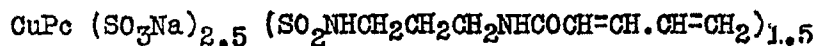
obtiene un colorante análogo.

5. Cualquiera de los tintes pentadienoilamino así preparados, pueden aplicarse a tejidos de nylon 6, por el método descrito en el ejemplo 5. Se obtiene un tejido en azul brillante de muy buena resistencia a la transpiración y al lavado.

EJEMPLO 7 - Se agita a 0-10°C una solución de 4 partes del colorante cuya fórmula corresponde aproximadamente a



10. (Pc = ftalocianina) en una mezcla de 100 partes de agua y 100 partes de acetona y luego, durante 10 minutos. se añaden 2,8 partes de cloruro de pentadienoilo, mientras se conserva el pH entre 7 y 8, por la adición de una solución acuosa de carbonato sódico. La acetona se deja evaporar luego, y el producto, que es esencialmente
- 15.



Se separa por filtración y se seca.

- El tinte (0,2 partes) puede aplicarse a un tejido de algodón blanqueado "Indian Head" mediante un baño de
20. estampado que contiene además 0,04 partes de carbonato sódico anhidro, 4 partes de urea, 0,025 partes de diperftalato de butilo dterciario, y 20 partes de agua. Después de estampar el tejido se seca en aire caliente y luego se somete a la acción del vapor a 110°C, durante 20 minutos.
25. El tejido se lava a continuación durante 10 minutos a 100°C en una solución de 2 partes de carbonato sódico anhidro y 5 partes de escamas de jabón, por 1000 partes, y finalmente se aclara y se seca.

- El tejido queda teñido en una tonalidad azul turquesa de excelente resistencia a la transpiración y al lavado
- 30.



enérgico.

- EJEMPLO 8 - En 150 partes de agua, se disuelven 0,04 partes del colorante ácido 1-amino-4-(3'-pentadiencilaminosulfonil-anilino) antraquinona-2-sulfónico, en forma de su sal sódica
5. y se introducen en el baño de tinción 4 partes de nylon 66 en forma de tejido "locknit". Después de calentar el baño de tinción a 100°C, se añade 0,04 partes de ácido acético, y el tejido se continúa durante 30 minutos a 100°C. Luego se realiza una adición de 0,01 partes de persulfato amónico
10. y 0,1 de metadisulfito sódico, y el baño de tinción se mantiene a 100°C durante otros 30 minutos. La tela se retira y se lava. Se obtiene un tejido en azul brillante de excelente resistencia al lavado.

- El tinte del ejemplo anterior se obtiene como sigue: se agita de 0 a 10°C una solución de 2,5 partes de
15. la sal sódica del ácido 1-amino-4-(3'-sulfanilanilino) antraquinona-2-sulfónico en 75 partes de agua y 200 partes de acetona y se añaden, durante 30 minutos 7,4 partes de cloruro de pentadiencilo, mientras se conserva el pH entre 9 y 10
20. por la adición simultánea de una solución acuosa de hidróxido sódico. Después de agitar la mezcla durante 1 hora el pH se ajusta a 7 por adición de ácido acético, y cuando la mayor parte de la acetona se ha evaporado, el producto se separa por filtración y se seca.

25. EJEMPLO 9 - En lugar de las 2,5 partes de la sal sódica del ácido 1-amino-4-(3'-sulfamilanilino) antraquinona-2-sulfónico, usadas en el ejemplo 8, se emplean 2,5 partes de la sal sódica del ácido 1-amino-4-(3'-N-metilsulfamilanilino) antraquinona-2-sulfónico. Se obtiene un tinte azul
30. con propiedades análogas

19 APR



- EJEMPLO 10 - Se calienta y agita a 130°C durante una hora y se mantiene a esta temperatura durante 2 horas, una solución de 0,5 partes de 4-pentadienoilamino-2'-hidroxi-5'-metilazobenceno (preparado como se describe en el ejemplo
5. 1) en 18,5 partes de éter dietilenglicol-dimetílico redestilado. La polimerización se sigue eficazmente por cromatografía y acusa la casi completa conversión a polímero. Este se aísla luego por adición de 75 partes de éter de petróleo 60-80. El producto oscuro resultante se trata con
10. etanol y se obtienen 0,3 partes de un sólido amarillo parduzco. El producto, después del tratamiento adecuado tal como la molienda o molturación con disolvente en molino de bolas, es adecuada para la incorporación a materiales plásticos tales como el polietileno.
15. EJEMPLO 11 - Una solución análoga a la del ejemplo anterior, pero que contiene 0,05 partes de α - α' -azodisisobutironitrilo, se calienta a 80°C durante 18 horas y la polimerización se sigue por cromatografía.
20. La conversión a polímero es del 60% aproximadamente.
25. Se agregan otras 0,05 partes del iniciador y la solución se calienta a 85° durante 24 horas, después de lo cual la conversión a polímero es esencialmente completa. El polímero se aísla como en el ejemplo 10 y se obtienen 0,1
30. Partes de un sólido amarillo.
- EJEMPLO 12 - Se calienta a 90-95°C durante 10-15 minutos una solución de 0,2 partes de 4-pentadienoilamino-2'-hidroxi-5-metilazobenceno en 8,9 partes de metacrilato de metilo redestilado y conteniendo 0,05 partes de α - α' - azobisisobutylonitrilo. Se añaden a la mezcla viscosa 50



19 ABR 1968

partes de cloroformo para disolver el copolímero, y el producto se precipita vertiendo en 250 partes de metanol. Después de la filtración, lavado y secado, se obtienen 7,6 partes del copolímero amarillo. La ausencia de colorante monómero se confirma por "1" extracción con metanol cuando no se extrae ya tinte amarillo, y "2" por cromatografía.

5. partes de cloroformo para disolver el copolímero, y el producto se precipita vertiendo en 250 partes de metanol. Después de la filtración, lavado y secado, se obtienen 7,6 partes del copolímero amarillo. La ausencia de colorante monómero se confirma por "1" extracción con metanol cuando no se extrae ya tinte amarillo, y "2" por cromatografía.
- EJEMPLO 13 - En un frasco equipado con agitador, termómetro, entrada de nitrógeno y condensador de reflujo se coloca una
10. mezcla de 240 partes de agua destilada y 120 partes de dioxano redestilado; se hace pasar una lenta corriente de nitrógeno a través de la solución agitada, a 20°C, durante 30 minutos después de lo cual se añaden 18 partes del tinte pentadienilo preparado como se describe en el ejemplo 5, y la
15. mezcla se agita a 20°C durante otros 15 minutos, mientras se hace pasar una lenta corriente de nitrógeno a través de la mezcla. Luego se añaden a dicha mezcla 0,09 partes de persulfato amónico y 0,09 partes de metabisulfito sódico, y la temperatura de la mezcla se eleva durante 30 minutos a 70°C.
20. La agitación a 70°C se continúa durante una hora y se añaden otras 0,09 partes de persulfato amónico y 0,09 de metabisulfito sódico, y la mezcla se agita a 70°C durante 1 hora más, antes de añadir otras 0,09 partes de persulfato amónico y 0,09 de metabisulfito sódico. Después de agitar a 70°C du-
25. rante otras 17 horas se hace pasar lentamente nitrógeno a través de la solución durante todo el período de caldeo, la solución se deja enfriar a 20°C. El colorante polímero se precipita vertiendo la mezcla de reacción en 1200 partes de acetona, se separa por filtración y se purifica de nuevo por
30. disolución en una mezcla de 180 partes de agua y 90 partes

19 ABR.



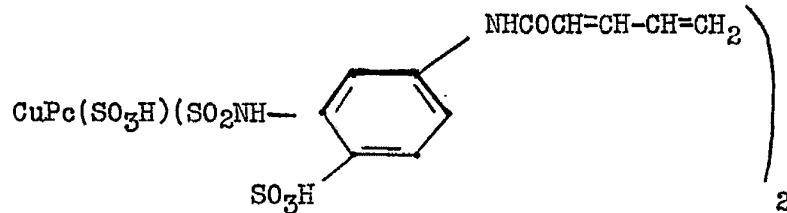
de dioxano y reprecipitándolo vertiendo la solución en 1200 partes de acetona. Después de separar por filtración el colorante, se obtienen 11,9 partes de polvo rojo.

5. EJEMPLO 14 - En lugar de las 17,5 partes de cloruro de pentadienoilo utilizadas en el ejemplo 1, se utilizan 29 partes de cloruro de 5-fenil-pentadienoilo, obteniéndose 4-(5'-fenilpentadienoilamino)-2"-hidroxi-5"-metilazobenceno de un punto de fusión de 224°C. (descomposición).
10. Al aplicarlo a tela de tereftalato de polietileno, por el método del ejemplo 1, se obtiene un tejido amarillo brillante de buena resistencia a la extracción por disolvente y al calor seco en el ensayo de estabilización.
EJEMPLO 15 - Como se describe en el ejemplo 1 de la memoria británica n° 948.256, se convierte en polisulfon-cloruro, 2,88 partes de ftalocianina de cobre. La pasta así obtenida, se suspende en 150 partes de agua, por debajo de 5°C y el pH de la mezcla se ajusta a 7, por adición de una solución acuosa de carbonato sódico. Por debajo
15. de 10°C se añade una solución de 4,02 partes de ácido 3-pentadienoilaminoanilino-6- sulfónico (preparado como se describe en el ejemplo 43) en 75 partes de agua que contienen 0,2 partes de hidroquinona. El pH de la mezcla se mantiene a 7-8 durante 1 hora, con una solución acuosa de
20. carbonato sódico, y luego se añaden a la mezcla 2,1 partes de bicarbonato sódico y la mezcla se agita a la temperatura ambiente durante 16 horas. Se agregan 5 partes de piridina; la solución se agita otras dos horas y el pH se ajusta luego a 1,5 por debajo de 10°C, con una solución acuosa
25. de ácido sulfúrico. Se agregan 10 partes de cloruro sódico
- 30.

19 ABR.



para precipitar el tinte que se separa por filtración, se lava para eliminar el ácido en la prueba con Rojo Congo con 10% de salmuera y secarlo a 40°C. Se obtiene un colorante cuya fórmula corresponde aproximadamente a



5. (Pc = ftalocianina).

El colorante se aplica a tejidos de algodón (no mercerizados) por el método del ejemplo 7. Se obtiene una coloración turquesa brillante, con buena resistencia al lavado.

10. EJEMPLO 16 - Una solución de 5,3 partes de la sal sódica del ácido 1-amino-4-(3'-β-aminopropilsulfamilanilino) antraquinona-2-sulfónico, en una mezola de 150 partes de acetona y 150 partes de agua, se agita a 0-5°C, y durante 40 minutos se añade 11,7 partes de cloruro de pentadienoilo,
15. mientras se mantiene el pH entre 9,5 y 10,5, por la adición simultánea de una solución acuosa de hidróxido sódico. Después de una hora, se agregan 8,4 partes de bicarbonato sódico, se deja que la acetona se elimine por evaporación, y el colorante, ácido 1-amino-4-(3'-β-pentadienoilaminopropilsulfamilanilino) antraquinona-2-sulfónico, que se precipita neutralizando la solución con ácido acético, se filtra y se seca.
- 20.

Si en lugar de las 11,7 partes de cloruro de pentadienoilo, utilizado en el ejemplo anterior, se utilizan 13,1 partes de cloruro de sorboilo; se obtiene un

25.



tinte análogo.

5. La sal sódica del ácido 1-amino-4-(3'- β -aminopropilsulfamylanilino) antraquinona-2-sulfónico usado en el ejemplo anterior, se obtiene haciendo reaccionar ácido 1-amino-4(3'-clorosulfonilanilino) antraquinona-2-sulfónico, con 1,2-propilendiamina y el modo descrito en la Memoria de la Patente Británica nº 1.027.261.

10. Los colorantes así obtenidos se aplican a tejido asargado de lana, por el método del ejemplo 5. Se obtiene una tonalidad azul-rojiza brillante en cada uno de los casos, de buena resistencia al lavado.

- EJEMPLO 17 - Se añaden 3,73 partes de 1-(2'-hidroxietil) amino-4-(4'-aminoanilino) antraquinona, a 40 partes de oleúm al 5%, a 0,5°C, durante 30 minutos. La mezcla se agita a 0-10°C durante 20 horas y luego se vierte en agua helada. El precipitado se extrae por filtración, se lava con solución acuosa de cloruro sódico al 10%, hasta que una muestra no acusa ya reacción acídica con el Rojo Congo, y se redisuelve en una mezcla de 250 partes de acetona, 50 partes de agua y 10 partes de solución de carbonato sódico 2N, a 5-10°C. Durante 10 minutos se agregan 4,7 partes de cloruro de pentadienoilo mientras se conserva el pH entre 7 y 8, por la adición de una solución acuosa de carbonato sódico. Después de la evaporación de la acetona, el producto -1-(2'-sulfa-toetil) amino-4-(4'-pentadienoilaminoanilino) antraquinona- se separa por filtración, se lava con solución diluída de cloruro sódico, y se seca.

30. Si en lugar de las 4,7 partes de cloruro de pentadienoilo usadas en el ejemplo anterior, se emplean 5,3



partes de cloruro de sorboilo, se obtiene 1-(2'-sulfatoetil) amino-4-(4'-sorboilaminoanilino) antraquinona. Si en lugar de las 3,73 partes de 1-(2'-hidroxietil) amino-4-(4'-aminoanilino) antraquinona usadas en el ejemplo anterior, se utilizan 3,73 partes de 1-(2'-hidroxietil) amino-4-(3'-aminoanilino) antraquinona, se obtienen 1-(2'-sulfatoetil) amino-4-(3'-pentadienoilaminoanilino) antraquinona.

Los colorantes así preparados pueden aplicarse a tejidos asargados de nylon 6 (especialmente conocidos como "Celon") por el método del ejemplo 5. Se obtiene un teñido de tonalidad azul de cada uno de los colorantes, que posee una excelente resistencia a la extracción por disolventes, al lavado y a la transpiración.

EJEMPLO 18 - Se agita a 5-10°C una solución de 5,33 partes de la sal disódica del ácido 1-amino-4-(3'-aminoanilino) antraquinona-2,4'-disulfónico en una mezcla de 225 partes de acetona y 75 partes de agua, y durante 15 minutos se agregan 9,4 partes de cloruro de pentadienoilo, mientras se mantiene el pH entre 7 y 8, por la adición simultánea de solución 2N de carbonato sódico. La acetona se deja evaporar y el producto se precipita añadiendo 10 partes de cloruro sódico, se prepara por filtración, se lava con solución acuosa de cloruro sódico al 10%, y se seca.

Si en lugar de las 5,33 partes de sal disódica de ácido 1-amino-4-(3'-aminoanilino) antraquinona-2,4'-disulfónico usadas en el ejemplo anterior, se utilizan 5,33 partes de la sal sódica del ácido 1-amino-4-(4'-aminoanilino) antraquinona-2,3'-disulfónico, se obtiene la sal disódica del ácido 1-amino-4-(4'-pentadienoilaminoanilino) antraquinona-2,3'-disulfónico.



Los tintes así preparados pueden aplicarse a algodón blanqueado, por el método del ejemplo 7. Se obtienen coloraciones de tono azul, muy resistentes al lavado.

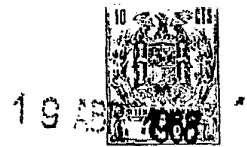
EJEMPLO 19 - Una solución de 2,62 partes de la sal sódica

5. del ácido 1-amino-2-bromo-4-(4'-metilaminoanilino) antraquinona-2'-sulfónico, en una mezcla de 150 partes de acetona y 150 partes de agua, se agita a 5-10°C y durante 15 minutos se añaden 14,2 partes de una solución de tolueno que contiene 2,3 partes de cloruro de pentadienoilo, mientras
10. se mantiene el pH entre 7 y 8, por adición de una solución acuosa diluída de carbonato sódico. La acetona se deja evaporar y el colorante (ácido 1-amino-2-bromo-4-(4'-pentadienoilmetilaminoanilino) antraquinona-2'-sulfónico) se precipita añadiendo 10 partes de cloruro sódico, se filtra, se
15. lava con solución acuosa de cloruro sódico al 5% y se seca.

La sal sódica del ácido 1-amino-2-bromo-4-(4')metilaminoanilino) antraquinona-2'-sulfónico, usada en el ejemplo anterior, puede prepararse siguiendo el método indicado a continuación:

20. una mezcla de 19 partes de 1-amino-2,4-dibromo-antraquinona, 24,6 partes de 4-amino-N-metilacetanilida, 10 partes de acetato potásico anhidro, 1 parte de cloruro cuproso y 70 partes de éter monoetílico de etilenglicol, se agita a reflujo, a 115-120°C, durante 5 horas. La solución
25. se enfría, se diluye con metanol y se deja reposar durante varias horas. El precipitado se separa por filtración, se lava con metanol caliente y se recristaliza en éter monoetílico de etilenglicol.

30. Durante 90 minutos, a 20-25°C se añaden 12 partes de la 1-amino-2-bromo-4-(4'-N-acetil-N-metilaminoanilino)



- antraquinona a 42 partes de ácido sulfúrico monohidratado. La solución se agita durante 30 minutos, manteniendo la temperatura entre 20 y 25°C. Después de 4 horas, la solución se vierte en agua helada y se separa el precipitado
5. por filtración, se lava para separar el ácido, con una solución acuosa diluída de cloruro sódico, y se seca.
- Una solución de 15 partes del ácido 1-amino-2-bromo-4-(4'-N-acetil-N-metilaminoanilino) antraquinona-2'-sulfónico así obtenido, en 300 partes de agua, se hierve a reflujo y se añaden 300 partes de una solución acuosa
10. que contenga 63 partes de ácido naftaleno-1-sulfónico y 28 partes de ácido sulfúrico. La mezcla de reacción se calienta a ebullición sometida a reflujo, durante 5 horas y se deja enfriar a 20°C durante una noche. El precipitado
15. se separa por filtración, se lava con agua hasta que los lavados sean neutros en la reacción con Rojo Congo, y se suspende en 1200 partes de agua. El pH se eleva a 7,5 por la adición de carbonato sódico, y la mezcla se calienta a 80°C. Se añaden 60 partes de cloruro sódico y el precipitado
20. se separa por filtración, se lava con una solución acuosa diluída de cloruro sódico, y se seca para dar la sal sódica del ácido 1-amino-2-bromo-4-(4'-metilaminoanilino) antraquinona-2'-sulfónico.
- Si en lugar de 2,62 partes de la sal sódica del ácido
25. 1-amino-2-metil-4-(4'-metilaminoanilino) antraquinona-2-sulfónico, se obtiene un colorante análogo.
- Cada uno de los tintes preparados como acaba de indicarse, puede aplicarse a tejido asargado de lana, agitando 5 partes de lana en un baño de tinción que
30. tenga 0,05 partes de colorante, 150 partes de agua y 0,12



partes de acetato amónico. El baño de tinción se mantiene a 100°C durante 30 minutos y el tinte se agota por una adición de 0,12 partes de ácido acético.

5. A continuación se añaden una parte de peróxido de hidrógeno de 20 volúmenes y 0,04 partes de tiourea, y el tratamiento se continúa a 100°C durante otros 30 minutos. El tejido se retira a continuación y se aclara con agua caliente y se seca. Queda teñido en un tono azul-rojizo brillante de buena resistencia a la extracción por disolventes y al lavado.
- 10.

- EJEMPLO 20 - Se agita a 0-5°C una solución de 4,9 partes de la sal sódica del ácido 1-amino-4-(3'-aminometil-2', 4', 6'-trimetilamino) antraquinona-2-sulfónico en una mezcla de 200 partes de acetona y 200 partes de agua, y durante 10 minutos se añade una solución de 4,6 partes de cloruro de pentadienilo en 25 partes de tolueno, mientras se mantiene el pH entre 7 y 8, por la adición de solución 2N de carbonato sódico. La acetona se deja evaporar y el tinte (ácido 1-amino-4-(3'-pentadienilaminoetil-2', 4', 6'-trimetilnilino)-antraquinona-2-sulfónico) se precipita añadiendo 15 partes de cloruro sódico, se separa por filtración y se seca.
- 15.
- 20.

- La sal sódica del ácido 1-amino-4-(3'-aminoetil-2', 4', 6'-trimetilnilino)-antraquinona-2-sulfónico, usado en el ejemplo anterior, puede prepararse por el método siguiente:
- 25.

- se agita a 0-5°C una solución de 20 partes de ácido 1-amino-4-(2', 4', 6'-trimetilnilino) antraquinona-2-sulfónico en 150 partes de ácido sulfúrico y durante 10 minutos, se añaden 18,7 partes de N-hidroximetil
- 30.



- ftalimida. La solución se agita, a 20-25°C, durante 18 horas y se vierte en agua helada. El precipitado se separa por filtración, se lava con un poco de agua y se suspende en 1000 partes de agua. El pH se ajusta a
5. 7-7,5 con carbonato sódico, y el producto se separa por filtración y se seca.
- Una mezcla de 20 partes de la sal sódica del ácido 1-amino-4-(2', 4', 6'-dimetil-3'-ftalimido-metil-anilino)antraquinona-2-sulfónico así obtenida y 300 partes de etanol, se agita a ebullición sometida a reflujo, y se añaden 6,6 partes de hidrato de hidrazina. La mezcla de reacción se hierve sometida a reflujo durante 18 horas, y el producto precipitado se separa por filtración y se disuelve en 250 partes de solución 2N de carbonato sódico a 80-90°C. La solución filtrada se enfría por debajo de 20°C y el precipitado blanco se separa por filtración. Los filtrados se ajustan a un pH de 6 con ácido clorhídrico, y el producto se separa por filtración y se seca para obtener la sal sódica del ácido 1-amino-4-(3'-aminometil-2', 4', 6'-trimetil-anilino) antraquinona-2-sulfónico.
- El colorante así obtenido se aplica a tejidos de lana por el método del ejemplo 19. Se obtiene un teñido en azul de buena resistencia al lavado.
25. EJEMPLO 21 - Se agita a 0-5°C una solución de 9 partes de ácido 1-amino-4-(2', 4', 6'-trimetilamino)antraquinona-2-sulfónico, en 90 partes de ácido sulfúrico de 96% y, durante 10 minutos se agregan 4,2 partes de N-hidroximetil-sorbamida. La solución se agita a 20-25°C durante 18 horas,
30. y se vierte en agua helada. El precipitado se separa por



5. filtración, se lava con un poco de agua y se suspende en 400 partes de ésta. El pH se ajusta a entre 7 y 7,5 por adición de carbonato sódico; se agregan 20 partes de cloruro sódico, y el producto se separa por filtración y se seca para proporcionar la sal sódica del ácido 1-amino-4(2', 4', 6'-trimetil-3'-sorbamiloetilanolino) antraquinona-2-sulfónico. Se aplica a tejidos de lana por el método del ejemplo 19. Se obtiene un tejido azul-rojizo de buena resistencia al lavado.
- 10.

- EJEMPLO 22 - Se hacen reaccionar 7 partes de sal disódica del ácido 1-amino-4-[4'-(4''-aminobencenosulfonil)-4'-metilamianilino] antraquinona-2, 2'-disulfónico, con 9,4 partes de cloruro de pentadienilo, por el método descrito en el ejemplo 18, para dar ácido 1-amino-4-[4'-(4''-pentadienilaminobencenosulfonil)4'-metilaminoanilino] antraquinona-2,2'-disulfónico.
- 15.

El colorante base usado en el ejemplo anterior, puede prepararse por el método siguiente:

20. una solución de 33 partes de la sal disódica del ácido 1-amino-4-(4'-metilaminoanilino) antraquinona-2, 2'-disulfónico, y 9 partes de acetato sódico en 500 partes de agua, se agita a 30°C. Se añaden 0,5 partes de oleato metílico sulfatado y 18 partes de cloruro de
25. 4-acetilaminobencenosulfonilo, y la mezcla se agita durante una noche a 30°C y se filtra. El filtrado se salifica y el precipitado se separa por filtración y se redissuelve en 500 partes de agua, a ebullición bajo reflujo. Se añaden 500 partes de ácido clorhídrico 2N y
30. la mezcla se hierve sometida a reflujo, durante 10 horas.



Después de enfriarse a 20-25°C, el precipitado se separa por filtración, se lava perfectamente con ácido clorhídrico 2N y se disuelve en 500 partes de agua ajustando el pH entre 7 y 8, por la adición de solución 2N de carbonato sódico. El intermedio se salifica, se separa por filtración y se seca.

5.

El colorante puede aplicarse a tejidos de lana, por el método del ejemplo 5. Se obtiene un teñido en azul de buena resistencia al lavado.

10.

EJEMPLO 23 - Se hacen reaccionar 6,5 partes de la sal disódica del ácido 1-amino-4-[3'-(3"-aminobenzoilamino)anilino]antraquinona-2,4'-disulfónico con 9,4 partes de cloruro de pentadienilo, por el método descrito en el ejemplo 18, para dar ácido 1-amino-4-[3'-(3"-pentadienoilaminobenzoil-

15.

amino)anilino]antraquinona-2,4'-disulfónico

El colorante de base empleado en el ejemplo anterior, puede prepararse por el método siguiente:

20.

una solución de 21 partes de la sal disódica del ácido 1-amino-4-(3'-aminoanilino)antraquinona-2,4'-disulfónico, en una mezcla de 300 partes de agua y 300 partes de acetona, se agita a 5-10°C y se añade una solución de 15 partes de cloruro de 3-nitrobenzoilo en 75 partes de acetona, mientras se mantiene el pH entre 7 y 8, por la adición simultánea de una solución acuosa diluida de carbonato sódico.

25.

La acetona se deja evaporar durante una noche y el precipitado se separa por filtración, se lava con solución acuosa al 5% de cloruro sódico, y se filtra.

30.

Una solución de 20,5 partes de la sal disódica del ácido 1-amino-4-[3'-(3"-nitrobenzoilamino)anilino]antraquinona 2,4'-disulfónico así obtenido, en 600 partes



19 1966

- de agua a 60°C, se alcaliniza para el Amarillo Brillante con solución de hidróxido sódico 2N y se agrega una solución de 22 partes de cristales de sulfuro sódico en 50 partes de agua. La solución se agita a 60-65°C durante 3 horas, y luego se enfría a 20°C. El pH se ajusta a 7 por adición de ácido clorhídrico diluido, y se añaden 150 partes de cloruro sódico. El precipitado se separa por filtración y se redissuelve en 1000 partes de agua a 40°C, y pH 11-12 por adición de solución diluida de hidróxido sódico.
5. La solución filtrada se reajusta al pH de 7, con ácido clorhídrico, y el intermedio se precipita con 250 partes de cloruro sódico, se separa por filtración y se seca. El colorante puede aplicarse a tejidos de lana, por el método del ejemplo 19. Se obtiene un tefido Azul que acusa una buena resistencia al lavado.
10. buena resistencia al lavado.
- 15.

- EJEMPLO 24 - Se agita a 0-5°C una solución de 2,9 partes de la sal sódica de 1-(2', 5'-dicloro-4'-sulfofenil)-3-metil-4-(3"-aminofenilazo)-5-pirazolona en una mezcla de 100 partes de acetona y 100 partes de agua, y durante 10 minutos, se agregan 1,2 partes de cloruro de pentadienoilo en 7 partes de tolueno, mientras se mantiene el pH entre 7 y 8, por adición de 9,5 partes de una solución acuosa 2N de carbonato sódico. Se añaden 20 partes de cloruro sódico y después de dejar que la mayor parte de la acetona se evapore, el producto se filtra para separarlo y se seca.
20. se evapore, el producto se filtra para separarlo y se seca.
- 25.

El tinte se aplica a tejidos de nylon 66, por el método del ejemplo 5, se obtiene un tinte Amarillo Brillante que acusa una resistencia muy buena a los disolventes y al lavado.

30. EJEMPLO 25 - Se agita a 0-5°C una solución de 2,2 partes



- de la sal sódica del ácido 4-hidroxi-5-(4'- β -aminoetil-sulfonilfenilazo)-6-aminonaftaleno-2-sulfónico, en una mezcla de 100 partes de agua y 100 partes de acetona, y durante 10 minutos se agregan 2,4 partes de cloruro de pentadienoilo en 14 partes de tolueno, mientras se mantiene el pH entre 10 y 11, por la adición de una solución acuosa de hidróxido sódico. Se agregan 25 partes de cloruro sódico y después de dejar que la mayor parte de la acetona se evapore, el producto se separa por filtración, se lava con solución de lejía al 20% y se seca.
5. Cuando el tinte se aplica a nylon 66 en forma de tejidos en masa, por el método del ejemplo 5, se obtiene un tinte Rojo Azulado, con buena resistencia para el lavado y la transpiración.
10. EJEMPLO 26 - Se agita de 0 a 5°C una solución de 8,1 partes de 3-(4'-acetilaminofenil-sulfamil)anilina en 50 partes de agua, 50 partes de ácido acético glacial y 6 partes de ácido clorhídrico acuoso al 36%, y se diazota por la adición de una solución de 1,4 partes de nitrito sódico en 10 partes de agua. Durante 20 minutos y a 0,5°C se agrega a la solución diazótica agitada, una solución de 5,6 partes de sal sódica del ácido 2-amino-8-naftol-6-sulfónico en 100 partes de agua. Después de agitar durante otras 2 horas a 0-5°C, se añaden 50 partes de cloruro sódico. El producto se separa por filtración, se lava con solución de lejía al 10%, y se seca.
15. Se agita durante 12 horas a 90-95°C una solución de 7,2 partes del colorante acetilamino anterior en 100 partes de agua y 20 partes de ácido clorhídrico
20. 2N. El colorante amino insoluble se separa por filtración
- 25.
- 30.



y se seca.

5. Se agita a 0-5°C una solución de 2,5 partes de la sal sódica del colorante amínico en 100 partes de agua y 100 partes de acetona, y durante 15 minutos se agregan 2,4 partes, de cloruro de pentadienoilo en 15 partes de tolueno, mientras se mantiene el pH entre 7 y 8. por la adición de una solución acuosa de carbonato sódico. Se añaden 25 partes de cloruro sódico y después de dejar que la acetona se evapore, el producto se separa por filtración y se seca.
- 10.

Al aplicarse a tejido "locknit de nylon 6", por el método del ejemplo 5, se obtiene un colorante Rojo que acusa muy buena resistencia para la extracción por disolventes así como para la transpiración y el lavado.

15. La Tabla siguiente proporciona nuevos ejemplos de colorantes de este invento obtenidos haciendo reaccionar los colorantes que contienen grupos aminos, indicados en la 2ª columna, con el cloruro de ácido que figura en la 3ª columna, por métodos análogos a los descritos en los ejemplos anteriores 4 a 8, 16, 18, 24, 25 y 26.
- 20.

La 4ª columna de la Tabla indica las tonalidades obtenidas cuando los colorantes se aplican a los materiales textiles indicados en la 5ª columna, por los métodos que figuran en la 6ª columna.

Ejº 27	1-(2'-clorofenil)-3-metil-4(3'-amino-6'-sulfonilazo)-5-pirazolona	cloruro de pentadienoilo	Amarillo Verde-Brillante	Nylon 66	Método del Ejemplo 5
Ejº 28	"	Cloruro de sorboilo	"	"	"



Ej ^o 29	1-(2'-clorofenil)-3-metil-4(4'-amino-2'-sulfofenilazo)-5-pirazolona	cloruro de pentadienoilo	Amarillo Rojizo	Nylon 66	Método del Ejemplo 5
Ej ^o 30	1-(2'-clorofenil)-3-metil-4(3'-amino-6'-sulfofenilazo)-5-pirazolona	cloruro de 2-cianosorbolo	Amarillo	"	"
Ej ^o 31	ácido 2-(2'-metil-4'-aminofenilazo)-naftaleno-4,8-disulfónico	cloruro de pentadienoilo	Amarillo	Algodón	Método del Ejemplo 7
Ej ^o 32	ácido 4-hidroxi-5(3'-aminofenilazo)-6-amino naftaleno-2-sulfónico	"	Rojito Amarillento	Nylon 6	Como Ej ^o 5
Ej ^o 33	ácido 4-hidroxi-5(2'-cloro-4'-aminofenilazo)-6-aminonaftaleno-2	"	Rojito Azulado	" 66	"
Ej ^o 34	ácido 4-hidroxi-5(2'-fenilsulfamil)4'-aminofenilazo)-6-aminonaftaleno-2-sulfónico	"	Violáceo	" "	"
Ej ^o 35	ácido 4-hidroxi-5(3'- β -aminoetil-sulfamilfenilazo)-6-amino-naftaleno-2-sulfónico	"	Rojito	" 6	"
Ej ^o 36	ácido 4-hidroxi-5-(4'-cloro-3'- β -aminoetil-sulfamilfenilazo)-6-aminonaftaleno-2-sulfónico	cloruro de pentadienoilo	"	Lana	Como Ej ^o 19
Ej ^o 37	ácido 4-hidroxi-5-[3'-(4"-N-metilamino-fenilsulfamil)fenilazo]-6-aminonaftaleno-2-sulfónico	"	Rojito Amarillento	"	Como Ej ^o 5
Ej ^o 38	ácido 4-hidroxi-5-[3'-(3"-aminofenil-sulfamil)fenilazo]-6-aminonaftaleno-2-sulfónico	"	"	"	"



Ej ^o						
39	ácido 4-hidroxi-5-(4'-clorofenilazo)-6-β-aminoetilaminonaftaleno-2-sulfónico	cloruro de pentadienoilo	Rojo Azulado	Lana	Como Ej ^o 5	
Ej ^o						
40	ácido 4-hidroxi-5(4'-aminometilfenilazo)-6-amino-naftaleno-2-sulfónico	"	Rojo Azulado apagado	"	"	
Ej ^o						
41	ácido 4,4'-bis[3"-metil-4"(3"-amino-6"-sulfonilazo)-5"-pirazolona-1"-ilo]bencidina-2,2'-disulfónico	"	Amarillo	Algodón	Como Ej ^o 7	
Ej ^o						
42	ácido 4-hidroxi-5-(4'-amino-2'-sulfonifenilazo)-6-aminonaftaleno-2-sulfónico	"	Rojo Azulado	Lana	Como Ej ^o 5	
Ej ^o						
43	ácido 1-(4'-amino-2'-sulfonifenilazo)-2-amino-8-naftol-5-sulfónico	"	Rojo	"	"	
Ej ^o						
44	ácido 4-hidroxi-5-(2'-metil-3'-amino-5'-dimetilsulfamifenilazo)-6-aminonaftaleno-2-sulfónico	"	Rojo Amarillento	"	" " 19	
Ej ^o						
45	ácido 4-hidroxi-5-(4'-aminofenilazo)-6-aminonaftaleno-2-sulfónico	Cloruro de 2-cianosorbido	Rojo	"	" " 5	
Ej ^o						
46	1-(4'-aminofenil)-3-metil-4-(4'-N-metil-N-β-cianoetilamino)-bencilideno-5-pirazolona	Cloruro de pentadienoilo	Amarillo	Nylon	" " "	
Ej ^o						
47	1-(4'-aminofenil)-3-metil-4-(2'-sulfonifenilazo)-pirazolona	"	"	Lana	" " 19	
Ej ^o						
48	1-(3'-aminofenil)-3-metil-4-(3'-sulfonifenilazo)-5-pirazolona	"	"	"	" " 5	



1968

Ej ^o 49	1-(3'-amino-4'-sulfofenil)-3-metil-4-(2'-sulfofenil-azo-5-pirazolona.	Cloruro de pentadienoilo	Amarillo	Algodón	Como Ej ^o 7
Ej ^o 50	1-(2'-metil-3'-amino-5'-sulfofenil)-3-metil-4-fenil-azo-5-pirazolona	"	"	Lana	" " 19
Ej ^o 51	ácido complejo de cobre de 6-amino-1-hidroxi-2-(2'-hidroxi-5'-sulfofenilazo)naftaleno-3-sulfónico	cloruro de sorboilo	"rubine"	Algodón	" " 7
Ej ^o 52	complejo de cromo 1:2 de ácido 6-amino-1-hidroxi-2-(2'-carboxilfenilazo)-naftaleno-3-sulfónico	cloruro de pentadienoilo	Castaño	"	" " "
Ej ^o 53	1:2 complejo de cobalto de 1-(4'-aminofenil)-3-metil-4-(2-carboxi-5-sulfofenil-azo-5-pirazolona	"	Amarillo Apagado	Algodón	" " "
Ej ^o 54	ácido 1-amino-4-(3'-amino-2',4',6'-trimetil-anilino)antraquinona-2-sulfónico	cloruro de sorboilo	Azul Rojizo	Nylon 6	" " 5
Ej ^o 55	ácido 1-amino-4-(4'-amino-anilino)-antraquinona-2-sulfónico	cloruro de pentadienoilo	Azul Verdoso	" "	" " "
Ej ^o 56	-id-	cloruro de sorboilo	"	" "	" " "
Ej ^o 57	ácido 1-amino-4-(4'-metil-aminoanilino)antraquinona-2-sulfónico	cloruro de pentadienoilo	Azul Rojizo	Rayon Viscosa	" " 7
Ej ^o 58	-id-	cloruro de 2-cianosorboilo	"	Nylon	" " 5
Ej ^o 59	-id-	cloruro de sorboilo	"	"	" " "
Ej ^o 60	ácido 1-amino-4-(3'-metil-aminoanilino)antraquinona-2-sulfónico	cloruro de pentadienoilo	"	"	" " "
Ej ^o 61	ácido 1-amino-4-(4'-amino-anilino)-antraquinona-2,2'-disulfónico	"	Azul Verdoso	Lana	" " "



1968

Ej ^o 62	ácido 1-amino-4-(4'-amino anilino)-antraquinona-2, 2'-disulfónico	cloruro de sorboilo	Azul verdoso	Lana	Como Ej ^o 5	
Ej ^o 63	ácido 1-amino-4-(4'-metil aminoanilino)-antraquinona -2, 2'-disulfónico	cloruro de pentadienoilo	Azul	"	" " "	"
Ej ^o 64	-id-	cloruro de sorboilo	Azul	"	" " "	"
Ej ^o 65	ácido 1-amino-4-(3'-amino -2', 4', 6'-trimetilanilino) antraquinona-2, 3-disulfónico	cloruro de pentadienoilo	Azul Rojizo	"	" " "	19
Ej ^o 66	ácido 1-amino-4-(4'-amino metilanilino)antraquinona -2-sulfónico	"	"	Nylon	" " "	5
Ej ^o 67	ácido 1-amino-4-(4'- β -amino etilanilino)antraquinona-2-sulfónico	"	"	"	" " "	"
Ej ^o 68	ácido 1-amino-4-(4'- β -aminoetoxianilino)antraquinona -2-sulfónico	"	"	Lana	" " "	19
Ej ^o 69	ácido 1-amino-4-(3'- β -metil aminoetilsulfonilanilino)-antraquinona-2-sulfónico	"	"	"	" " "	"
Ej ^o 70	ácido 1-amino-4-(3'- β -aminoetilsulfonilanilino)antraquinona-2-sulfónico	"	"	"	" " "	"
Ej ^o 71	ácido 1-amino-4-[3'-(β - aminoetilsulfonilmetil) anilino]antraquinona-2-sulfónico	"	"	"	" " "	"
Ej ^o 73	ácido 1-amino-4-[3'-(β - aminoetilsulfonilmetil)-4'- metoxianilino] antraquinona -2-sulfónico	"	"	"	" " "	"
Ej ^o 74	ácido 1-amino-4-(4'-benzilaminoanilino)antraquinona-2, 3-disulfónico	"	"	"	" " "	"



Ej ^o 75	ácido 1-amino-4-(4'-β - hidroxietilaminoanilino) antraquinona-2,3'-disulfónico	cloruro de pentadienoilo	Azul Rojizo	Lana	Como Ej ^o	19
Ej ^o 76	Mezcla de ácido 1-amino-4-(4'-aminoanilino)-antraquinona-2,5, (y 8)-disulfónico	"	Azul Verdoso	"	" "	5
Ej ^o 77	Mezcla de ácido 1-amino-4-[4'-(4"-aminobencil)-anilino] antraquinona-2,5 (y 8)-disulfónico	"	"	Algodón	" "	7
Ej ^o 78	Mezcla ácido 1-amino-4-[4'-(4"-aminofenilsulfonil)anilino] antraquinona-2,5 (y 8) disulfónico	"	"	"	" "	"
Ej ^o 79	Mezcla ácido 1-amino-4-[4'-(4"-aminofenoxi)anilino] antraquinona-2,5-(y 8) (disulfónico)	cloruro de pentadienoilo	Azul Verdoso	Algodón	Como Ej ^o	7
Ej ^o 80	Mezcla ácido 1-amino-4-[4'-(4"-aminofeniltio)-anilino] antraquinona-2,5 (y 8)-disulfónico	"	"	"	" "	"
Ej ^o 81	Mezcla ácido 1-amino-4-(4"-aminodifenilamino) antraquinona-2,3",5(y 8) trisulfónico	"	"	"	" "	"
Ej ^o 82	Mezcla ácido 1-amino-4-(4"-aminodifenilamino)-antraquinona-2,2",3',5 (y 8)-tetrasulfónico	"	"	"	" "	"
Ej ^o 83	Acido 1-amino-4-[4'-(4"-aminoestiril)anilino] antraquinona-2,2",3'-trisulfónico	"	"	"	" "	"
Ej ^o 84	Acido 1-amino-4-(4"-aminodifenilamino) antraquinona-2,2",3'-trisulfónico	"	Azul Rojizo	"	" "	"
Ej ^o 85	Acido 1-amino-4-[4'-(4"-aminofenilazo)-anilino] antraquinona-2,2"-disulfónico	"	Verde	"	" "	"



1 1968

- EJEMPLO 86 - Por el método del Ejemplo 3, se diazotaron 3,64 partes de 4-amino-2,5-diclorobencenosulfon-N(β -pentadienoilamino)etilamida. A la solución diazoica así obtenida, se le añade, durante 10 minutos y a 0-5°C, una
5. solución de 2,39 partes de ácido 2-amino-8-naftol-6-sulfónico, en 35 partes de agua con 1,6 partes de carbonato sódico. Después de agitar durante 15 minutos, el pH de la mezcla se eleva a 5 por la adición de una solución acuosa de acetato sódico, y después de agitar durante otras
10. 2 horas, el producto se separa por filtración, se lava con salmuera al 2,5% y se purifica por disolución en una mezcla de 600 partes de agua y 120 partes de acetona y precipitación con 20 partes de cloruro sódico. El producto se recoge y se seca en un desecador de vacío.
15. En lugar de las 3,64 partes de 4-amino-2,5-diclorobencenosulfon-N(β -pentadienoil)etilamida usadas en el Ejemplo anterior, pueden emplearse 3,78 partes de 4-amino-2,5-diclorobencenosulfon-N(β -sorboilamino)etilamida.
- Los colorantes pentadienoilamino o sorboilamino
20. así obtenidos, pueden aplicarse a tejidos de nylon 6 ó de lana de Australia asargados, por el método descrito en el Ejemplo 5, obteniéndose coloraciones de buena resistencia a la transpiración y al lavado enérgico.
- EJEMPLO 87 - Por el método del Ejemplo 3, se diazotan
25. 3,64 partes de 4-amino-2,5-diclorobenceno-sulfon-N(β -pentadienoilaminoetil)amida. La solución diazoica así obtenida se agrega, durante 15 minutos, a una solución agitada de 2,59 partes de N- β -sulfatoetil-N-etil-m-toluidina en una mezcla de 25 partes de agua y 3,5 partes de
30. ácido clorhídrico acuoso al 36% y a 5°C. Después de agitar



durante 15 minutos, el pH de la mezcla se eleva a 5 por adición de solución acuosa de acetato sódico y se agita a la temperatura ambiente durante 16 horas. El producto se separa por filtración y se lava con salmuera al 5% que contenga

5. un poco de carbonato sódico. El tinte se recoge y se seca en un desecador de vacío.

El colorante pentadienoamino así obtenido, puede aplicarse a tejidos de nylon 6, por el método descrito en el Ejemplo 5. Se obtiene una coloración en rojo, de buena resistencia a la transpiración y al lavado energético.

10.

Si las 4 partes de tejido de nylon 6 se sustituyen por otras tantas de tela asargada de hilo de lana de Australia, se consigue un tejido en rojo de buena resistencia a la transpiración y al lavado.

15.

EJEMPLO 88 - Una solución de 5,36 partes de ácido 3-pentadienoilaminoanilina-6-sulfónico en una mezcla de 100 partes de agua y 7 partes de ácido clorhídrico acuoso al 36%, que contenga 0,1 parte de hidroquinona, se diazota a una temperatura inferior a 5°C, por la adición de una solución de 1,4 partes de nitrito sódico en 10 partes de agua. La suspensión diazoica

20.

así obtenida, se agrega durante 10 minutos a una solución agitada de 4,2 partes de 1-(2'-cloro)fenil-3-metil-5-pirazolona en 130 partes de agua, que contenga 2,12 partes de carbonato sódico y 0,8 partes de hidróxido sódico, a 5°C, manteniendo la alcalinidad para el papel Amarillo Brillante, con la adición de solución acuosa de carbonato sódico. La mezcla se agita durante 4 horas y el producto se separa por filtración, se lava con salmuera al 5% y se seca en un desecador de vacío.

25.

30.

El ácido 3-pentadienoilamino-anilina-6-sulfónico empleado en el Ejemplo anterior, se obtiene acilando ácido



2,4-diaminobenceno sulfónico, con cloruro de pentadienoilo en solución en acetona acuosa.

5. El tinte así obtenido se aplica a tejido en masa de nylon 66, por el método del Ejemplo 5. Se obtiene un teñido amarillo verdoso brillante de excelente resistencia al lavado.

10. EJEMPLO 89 - Se agita, de 0 a 5°C, una solución de 3,7 partes de ácido 3-pentadienoilaminoanilino-6-sulfónico en 100 partes de agua y 3 partes de ácido clorhídrico acuoso al 36%, y se diazota por la adición de una solución de 0,7 partes de nitrito sódico en 5 partes de agua.

15. A la solución diazoica agitada se le agrega, durante 20 minutos y a 0-5°C, una solución de 2,8 partes de la sal sódica del ácido 2-amino-8-naftol-6-sulfónico, en 100 partes de agua. Después de agitar durante otras 3 horas, se añaden 50 partes de cloruro sódico. El producto se separa por filtración, se lava con solución de salmuera al 10% y se seca.

20. El producto se aplica a tejido de lana, por el método del Ejemplo 19. Se obtiene un teñido rojo de buena resistencia a la transpiración y al lavado.

25. EJEMPLO 90 - Se agita a 0-5°C una solución de 1,8 partes de anilina-2-sulfón-(4'-pentadienoil-N-metilamino)anilida en 50 partes de ácido acético glacial y 2 partes de ácido clorhídrico a 36%, y se diazota por la adición de una solución de 0,35 partes de nitrito sódico en 2,5 partes de agua.

30. Durante 20 minutos y a 0-5°C se agrega a la solución azoica agitada, una solución de 1,4 partes de la sal sódica del ácido 2-amino-8-naftol-6-sulfónico en 100 partes de agua. Después de agitar durante otras 3 horas, se añaden 25 partes



de cloruro sódico. El producto se separa por filtración, se lava con solución de salmuera al 10%, y se seca.

5. La anilina-2-sulfon-(4'-pentadienoil-N-metilamino) anilida, usada en el ejemplo anterior tiene un punto de fusión de 175-6°C. Se obtiene por hidrólisis con ácido clorhídrico, de nitrobenceno-2-sulfón(4'-acetil-N-metilamino) anilida, seguida por acilación de la nitrobenceno-2-sulfón-(4'-N-metil-amino)anilida resultante, con cloruro de pentadienoilo en solución acuosa de acetona a un pH de 7-8 y
10. reducción mediante hierro de la nitrobenceno-2-sulfón(4'-pentadienoil-N-metilamino)anilida resultante.

El producto se aplica al tejido de nylon 66, por el método del ejemplo 5. Se obtiene un teñido en Rojo Azulado de muy buena resistencia a la transpiración y al lavado.

15. EJEMPLO 91 - En lugar de las 1,8 partes de anilina-2-sulfón-(4'-pentadienoil-metilamino)anilida usada en el ejemplo 70, se utilizan 1,8 partes de anilina-2-sulfón-(4'-pentadienoil-N-metilamino)-N-metil-anilida, obteniéndose un colorante con propiedades análogas.

20. La anilina-2-sulfón(4'-pentadienoil-N-metilamino)-N-metil-anilida usada en el ejemplo anterior tiene un punto de fusión de 113-114°C. Se obtiene por metilación de nitrobenceno-2-sulfón(4'-pentadienoil-N-metilamino)anilida, con sulfato de dimetilo en solución acuosa de hidróxido sódico, y
25. reducción mediante hierro de la nitrobenceno-2-sulfón(4'-pentadienoil-N-metilamino)-N-metil-anilida resultante.

El colorante así obtenido puede aplicarse a tejidos de lana por el método del ejemplo 5. Se consigue un tinte Rojo Azulado de muy buena resistencia al lavado.

30. EJEMPLO 92 - Una solución de 1,96 partes de ácido 3-acetil-



- aminoanilina-6-sulfónico y 0,7 partes de nitrito sódico en 100 partes de agua, se añade a una mezola de 100 partes de agua helada y 5,5 partes de ácido clorhídrico acuoso al 36%, por debajo de 5°C. La suspensión diazoica así obtenida se trata con una solución enfriada de 3,99 partes de ácido 1-N-pentadienoilamino-8-naftol-3,6-disulfónico en 100 partes de agua, por debajo de 5°C. El pH de la mezola se eleva lentamente a 6-7 por adición de solución acuosa de hidróxido sódico. Después de agitar durante 2 horas, el producto se precipita por la adición de 20 partes de cloruro sódico, se filtra y se lava con salmuera. El producto se purifica por disolución en 200 partes de agua y reprecipitación por la adición de 20 partes de cloruro sódico, filtración y lavado con salmuera. El producto se seca a la temperatura ambiente, en vacío. El ácido 1-N-pentadienoilamino-8-naftol-3,6-disulfónico, se obtiene del modo siguiente:
- se disuelven 7,22 partes de ácido 1-amino-8-naftol-3,6-disulfónico, en una mezcla de 114 partes de agua y 80 partes de acetona, que contenga 5 partes de cristales de acetato sódico, y se añaden 1,5 partes de carbonato sódico y 3 partes de cloruro de pentadienoilo en 5 minutos, por debajo de 10°C. La mezcla resultante se aplica a continuación a 20°C hasta que la mayor parte de la acetona se ha evaporado, y el producto se precipita por la adición de 20 partes de cloruro potásico. El producto se agita luego durante 2 horas a 20°C, se separa por filtración y se seca a 40°C.
- El colorante se aplica a tejido de lana, por el método del ejemplo 5. Se obtiene un tejido en Rojo Brillante,



de muy buena resistencia al lavado y al envasado.

La Tabla siguiente proporciona nuevos ejemplos de tintes azoicos de este invento, que se obtienen diazotando las aminas aromáticas primarias que figuran en

5. la 2ª columna y acoplando los compuestos diazoicos así obtenidos con los componentes de acoplamiento indicados en la 3ª columna; la amina primaria y/o el componente de acoplamiento juntos, contienen como mínimo un grupo de la Fórmula I. Los métodos usados son análogos a los descritos en los ejemplos anteriores, por ejemplo 2,3 y 86-92.

La 4ª columna de la Tabla indica los colores obtenidos cuando los tintes se aplican a los materiales textiles de la 5ª columna, por los métodos de la columna final.

Ejº	93	ácido 3-sorboilaminoanilina-6-sulfónico	1-(2'-clorofenil)-3 metil-5-pirazolona	Amarillo Verdoso Brillante	Nylon 6	Mét. Ejº 5
Ejº	94	ácido 3-pentadiencilaminoanilina-6-sulfónico	ácido 2-N-metilamino-8-naftol-6-sulfónico	Rojo	Lana	" "
Ejº	95	-id-	ácido-1-acetilamino-8-naftol-3,6-disulfónico	Rojo Azulado	"	" "
Ejº	96	-id-	ácido 1-pentadiencilamino-8-naftol-3,6-disulfónico	Rojo	Algodón	" 7
Ejº	97	anilina	"	"	Lana	" 5
Ejº	98	4-pentadiencilamino-2,6 dicloranilina	ácido 2-amino-8-naftol-6-sulfónico	"	Nylon 6	" "
Ejº	99	3-fenil-5-amino-1,2,4-tiadiazol	N-etil-N(β-N'-metil-N'-sorboilaminoetil) anilina	"	"	" 1
Ejº	100	2-aminobentiazol	"	Rojo Azulado	"	" "



Ejº 101	ácido 3-pentadienoil- amino-anilina-6-sulfó- nico	1-(2',5'-dicloro-4'- sulfo)fenil-3-metil- 5-pirazolona	Amarillo	Lana	Mét.Ejº 19
Ejº 102	-id-	1-fenil-3-metil- 5-pirazolona	"	"	" " 5
Ejº 103	-id-	ácido 2-naftilamina- 6-sulfónico	Naranja	"	" " "
Ejº 104	-id-	2-acetilamino-5- naftol-7-sulfónico	"	Algodón	" " 7

EJEMPLO 105 - El colorante pentadienoil del ejemplo 57 se incor-
pora a una pasta para el estampado de acuerdo con la Fórmula:

- 5. colorante 0,4 partes
agua 37,4 "
sulfato amónico 2,4 partes
espesador de emulsión 18 partes
espesador de goma de algarroba modificada
(denominado Indalca PA3), en solución al 9% 12 partes
dipereftalato de butilo diterciario 1,8 partes.

- 10. La pasta de estampar así preparada se aplica a tejido en masa de nylon 86 y la tela se suspende para secar a la temperatura ambiente. Luego se trata con vapor durante 30 minutos, a 102°C y finalmente se aclara y se lava durante 10 minutos a 60°C, en una solución de 2 partes de un detergente aniónico
- 15. en 1000 partes de agua. El tejido seco se estampa con una tonalidad azul de muy buena resistencia a la extracción por una solución de piridina al 25% en agua, y al ensayo de lavado I:S.O. 3.

- 20. EJEMPLO 106 - Un tejido de algodón blanqueado, se hace pasar a través de una solución de 1 parte de dipereftalato de butil diterciario y 100 partes de acetona. Se deja secar y luego se hace atravesar una solución de 1 parte del tinte obtenido en el ejemplo 57 y 10 partes de urea disueltas en 100 partes de agua. La tela se escurre para eliminar el exceso de líquido



se seca y luego se somete a la acción del vapor a 102°C durante 2 minutos. Finalmente se lava durante 10 minutos a 100°C, en una solución de 2 partes de detergente aniónico en 1000 partes de agua.

5. La tela seca se tiñe con un tono azul-rojizo, resistente al lavado.

EJEMPLO 107 - El colorante pentadienoilo, producto del ejemplo 1, se aplica a hebra de polipropileno (comercialmente llamada "Ulstron") por un método de coloración análogo al del ejemplo 1 para el tejido de triacetato de celulosa. Se obtiene un teñido amarillo, y una proporción apreciable del colorante permanece en la fibra después de la extracción con piridina en un aparato extractor de Soxhlet. Si se omite el iniciador de polimerización, se retira toda la coloración de la fibra de polipropileno mediante la extracción por disolvente.

EJEMPLO 108 - Se dispersan finamente 0,02 partes del tinte pentadienoilo, producto del ejemplo 1, en un baño de tinción que contiene 50 partes de agua, 0,05 partes de fosfato biácido de potasio y 0,075 partes de la sal disódica del ácido metileno dinaftaleno, sulfónico. Se tifican 2 partes de tejido de tereftalato de polietileno, en este baño, durante 30 minutos a 130°C. La tela se aclara en agua caliente y se seca.

25. A continuación se hace atravesar una solución de 0,3 partes de peróxido de benzoilo en 30 partes de acetona, se deja secar y se somete a la acción del vapor durante 5 minutos a 165°C a la presión atmosférica. El tejido finalmente se lava durante 10 minutos a 60°C en una solución de 2 partes de detergente sintético aniónico en 1000 partes

30.



de agua, se aclara y se seca. Se tinte en un tono Amarillo Brillante de excelente resistencia a la extracción con piridina y a un ensayo de estabilización mediante calor seco realizado a 210°C, 30 segundos.

5. La resistencia a la piridina y al calor es muy superior a la coloración análoga en la que se ha omitido el tratamiento con peróxido de benzoilo.

- EJEMPLO 109 - Se colocan 5 partes de tela de nylon 66 en masa, conocida comercialmente como Banlon, en un baño de tinción que contenga 0,025 partes del colorante de pentadienilo del ejemplo 5, 150 partes de agua, 0,1 partes de sulfato de sodio oleilo y 0,15 partes de acetato amónico. El baño de tinción se agita y su temperatura se eleva a 100°C y se conserva a esta temperatura, durante 30 minutos. Se hace una adición de 0,3 partes de ácido acético, y el baño de tinción se mantiene a 100°C durante otros 15 minutos. El tejido de nylon se tinte en un tono rojo azulado y se aclara en agua a 60°C y se seca.

20. La tela de nylon teñida se expone a la radiación de un tubo de Rayos X con blanco de cromo, funcionando a una corriente de 36 μ A y un potencial de 45 kV durante 5 minutos. La superficie expuesta vira a una tonalidad más Azulada y se comprueba que tiene una resistencia muy superior a la extracción en el punto de ebullición, con una solución que contenga 50 partes de piridina y 150 partes de agua, en comparación con la superficie no radiada.

25. EJEMPLO 110 - El tejido de nylon teñido del ejemplo 109, que no se ha radiado, se expone en vacío a un haz de electrones producido desde un pistolete de tensión de voltaje, de 30. 2,5 V, un voltaje de aceleración de 60 kV y una corriente



del haz de 50 μ A durante 20 segundos.

La superficie radiada vira a un tono más Azul y se comprueba que tiene una resistencia muy superior a la extracción con una solución hirviendo de 50 partes de piridina y 150 partes de agua, en comparación con la superficie no expuesta.

5.

EJEMPLO 111 - Se calienta y aplica a 130°C más de una hora y se mantiene a 130°C durante 3 horas, una solución de 10 partes de pentadienoilaminofenil-azoacetoacetanilida (preparada partiendo del compuesto aminoazoico correspondiente, por acilación con cloruro de pentadienoilo, utilizando un método análogo al del ejemplo 1) en 200 partes de éter dietilenoglicol-dimetílico, destilado. La polimerización se sigue eficazmente por cromatografía y acusa la conversión casi completa a polímero. El polímero se aísla a continuación por la adición de

10.

éter de petróleo, fracción de 60 a 80°. El producto resultante, después de un tratamiento adecuado tal como molturación con bolas en disolvente, es adecuado para la incorporación en materias plásticas tales como polietileno, proporcionando tonalidades amarillas de buenas propiedades de resistencia.

15.

EJEMPLO 112 - Un tejido en bruto de tereftalato de polietileno se estampa con una pasta de estampado preparada de acuerdo con la Fórmula siguiente:

20.

- una dispersión al 4%, acuosa, del colorante pentadienoilamino del ejemplo 1 3 partes
- solución de alginato sódico al 10% (peso/peso) llamada comercialmente "Manutex F" (alginate Industries Ltd) 3 partes
- dispersión acuosa de peróxido de benzoilo al 2% (peso/volumen) 3,5 partes
- tris-acriloil hexahidro-s-triacina 0,5 partes

30.

(las dispersiones acuosas se preparan moviendo con gravilla las



cantidades adecuadas de sólido y agua ¹⁹ junto con 4 partes de la sal disódica de ácido metileno dinaftaleno sulfónico).

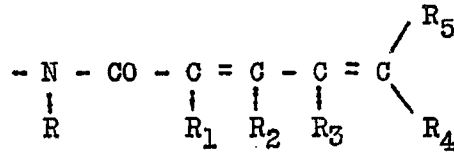
5. El tejido estampado se seca en aire a 50°C y luego se cuece durante 1 minuto a 200°C. A continuación se lava a 60°C durante 10 minutos en una solución que contenga 2 partes de detergente aniónico con 1000 partes de agua, se lava y se seca.

10. Se obtiene una estampación amarilla que posee una resistencia superior a la extracción con piridina hirviendo, en comparación con un estampado realizado con una pasta de estampado análoga en cuya preparación se ha omitido el peróxido de benzoilo o la tris-acriloil hexahidro-s-triazina.

N O T A

15. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de Patente presentada en Inglaterra con fecha y número siguientes: 19 de abril de 1967, nº 18006/67 y 27 de septiembre de 1967, nº 43932/67; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor. Siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se
20. solicita Patente de Invención por 20 años en España sobre:
25. Procedimiento para la obtención de colorantes; caracterizándose por lo siguiente:

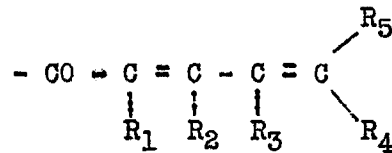
1.- Procedimiento para la obtención de colorantes, que contienen, por lo menos un grupo de la fórmula:



en la que R representa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo, arilo o aralquilo sustituido o nó; R₁ representa un átomo de hidrógeno o halógeno o un radical alquilo o ciano; R₂, R₃ y R₄ cada uno, independientemente, representa un átomo de hidrógeno o halógeno o un radical alquilo, y R₅ representa un átomo de hidrógeno o halógeno, o un radical hidrocarburo o ciano; cada uno de dichos grupos está directamente acoplado a un átomo de carbono presente en el colorante, caracterizado porque comprende el hacer reaccionar un colorante compuesto que contenga por lo menos un grupo de la fórmula -NHR en el que R tiene el significado indicado en la reivindicación 1ª, con un agente de acilación susceptible de introducir el radical de fórmula:

5.

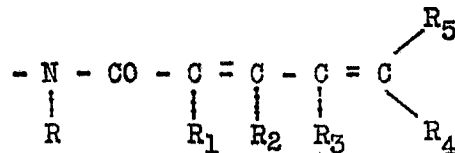
10.



en el que R₁ a R₅ tienen los significados anteriormente

15. ... indicados.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque los colorantes que contienen por lo menos un grupo de fórmula:





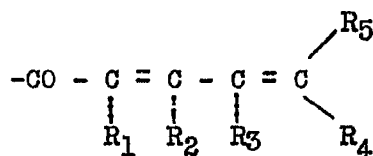
en la que R y R₁ a R₅ tienen los significados indicados en la reivindicación 1ª, y cada uno de los grupos mencionados está unido, por medio de un enlace -SO₂-, a un átomo de carbono presente en el colorante, se preparan haciendo reaccionar un compuesto colorante que contenga por lo menos un grupo de fórmula:

5.



en el que R tiene el significado dado en la reivindicación 1ª, con un agente de acilación susceptible de introducir el radical de la fórmula:

10.



en el que R₁ a R₅ tienen los significados indicados en la reivindicación 1ª.

15.

3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado porque el agente de acilación es un cloruro de ácido.

4.- Procedimiento según la reivindicación 2ª y 3ª, caracterizado porque el cloruro de ácido es cloruro de pentadienoilo.

20.

5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el compuesto colorante es un elemento de las series azoica, antraquinónica, ftalocianínica o metínica.

25.

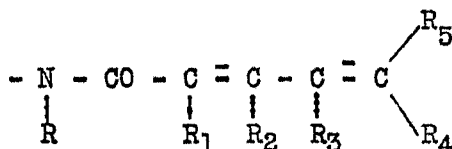
6.- Procedimiento según la reivindicación 2ª, caracterizado porque el compuesto colorante es un elemento de las series azoica, antraquinónica o ftalocianínica.

7.- Procedimiento según la reivindicación 1ª,



caracterizado porque los colorantes, que sean elementos de la serie azoica se preparan acoplado un compuesto diazoico de una amina primaria con un componente de acoplamiento en el que la amina primaria y el componente de acoplamiento juntos, contienen por lo menos un grupo de la fórmula:

5.



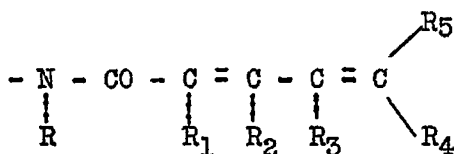
en la que R y R₁ a R₅ tienen los significados indicados en la reivindicación 1ª.

10.

8.- Procedimiento según la reivindicación 7ª, caracterizado porque cada una de las iniciales R₁ a R₅ indica hidrógeno.

15.

9.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque los colorantes que sean miembros de las series ftalocianínica o antraquinónica se preparan mediante reacción de un compuesto colorante ftalocianínico o antraquinónico que contenga por lo menos un grupo sulfoncloruro, con un compuesto que contenga un grupo amínico primario o secundario, además de un grupo de la fórmula:

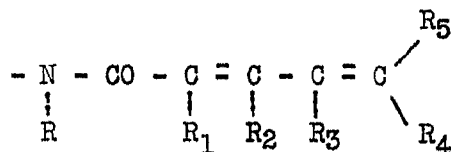


20.

en el que R y R₁ a R₅ tienen los significados indicados en la reivindicación 1ª.

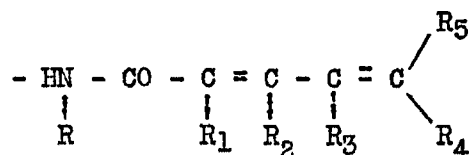
10.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque los colorantes que contengan

por lo menos un grupo de la fórmula:



en el que R y R₁ a R₅ tienen los significados indicados en la reivindicación 1ª, y el grupo está acoplado por medio de un puente metilénico a un núcleo aromático se preparan mediante

5. reacción de un compuesto colorante ó colorante intermedio que contenga uno o más núcleos aromáticos dotados de átomos de hidrógeno sustituíbles por un derivado N-metilol, N-metilol éter o derivados N-halometilo, con una amida de la fórmula:



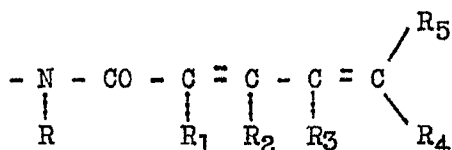
en la que R y R₁ a R₅ tienen los significados indicados en la reivindicación 1ª.

10.

11.- Procedimiento según la reivindicación 1ª caracterizado porque cada uno de los radicales alquilo contiene hasta cuatro átomos de carbono.

- 12.- Procedimiento según la reivindicación 1ª caracterizado porque cada una de las iniciales R₁ a R₅ indica hidrógeno.

13.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque los colorantes contienen uno ó dos grupos de fórmula:





en la que R, y R₁ a R₅ tienen los significados indicados en la reivindicación 1^a, por molécula de colorante.

5. 14.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque los colorantes contienen por lo menos un grupo solubilizante en agua, por molécula.

15.- Procedimiento para la obtención de colorantes; tal y como queda descrito sustancialmente en la presente Memoria.

10. Esta Memoria consta de 78 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED

GO. ALBOS Y MODEI
por Armador: F. Hernández Ruiz

19 FEB 1968

