

352673

PATENTE DE INVENCION

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



Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para teñir materiales fibrosos".

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

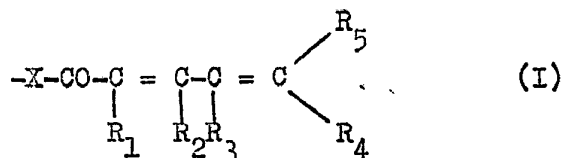
Este invento se refiere a nuevos tintes y más particularmente, se relaciona con nuevos tintes valiosos para teñir fibras y otros materiales y para la producción de polímeros coloreados.

5.

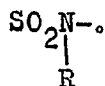
De acuerdo con este invento, se -



proporciona los tintes que contienen por lo menos un grupo de la fórmula,



en la que X representa un grupo de la fórmula $\begin{array}{c} \text{-N-} \\ | \\ \text{R} \end{array}$ ó



5. En la que R representa un átomo - de hidrógeno o un radical alquilo, arilo o aralquilo, sustituido o no, R₁ representa un átomo de hidrógeno o halógeno o un radical alquilo o ciano, R₂ a R₄ representan independientemente cada uno de ellos 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.

15. 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 hidroxil y metoxil. Como ejemplos de radicales arilo sustituidos o insustituidos, se pueden representar por R pueden citarse los radicales fenilo, tolilo, clorofenilo, sulfenilo, metoxifenilo, bromofenilo, nitrofenilo, alquilsulfonilfenilo inferior, sulfonamidofenilo N-al-



quilsulfonamidofenilo inferior, acetamido-fenilo e hi
droxifenilo. Como ejemplos de radicales aralquilo -
susceptibles de representarse por R, pueden mencionarar
se los radicales bencilo, nitrobencilo, clorobencilo
y feniletilo.

5. Como ejemplos de radicales alquilo
que pueden representarse por R₁ a R₄, pueden citarse
en especial los radicales alquilo inferiores tales co
mo metilo, etilo, propilo y butilo.

10. Los radicales hidrocarburo que pue
den representarse por R₅, incluyen en especial radical
es alquilo inferiores, radicales arilo tales como -
fenilo y radicales aralquilo tales como bencilo.

15. Con preferencia cada uno de R₁ a
R₅ representa un átomo de hidrógeno.

20. Los tintes de este invento, pueden
contener hasta cuatro grupos de fórmula I como acaba
de definirse, pro los tintes de interés especial son
los que contienen uno o dos de dichos grupos por mo-
lécula de tinte.

25. Cada uno de los grupos de fórmula
I como antes se define, está directamente unido a un
átomo de carbono presente en el tinte, y que puede -
formar parte de un residuo arílico presente en el tint
e o puede formar parte de una cadena alquímica que
está directamente unida a un residuo arílico present
e en el tinte o bien se acopla al residuo arílico a
través de un átomo o grupo de conexión. Como ejemplos
de estos átomos o grupos de conexión pueden mencionar
se -O-, -S-, -NH-, -N-alquilo, -CONH-, -CON-alquilo,

30.

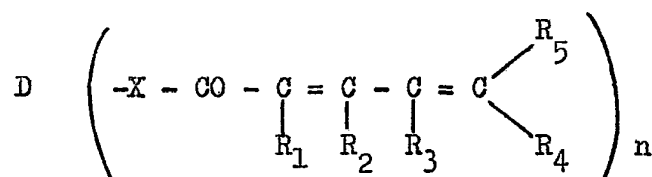
30



$-\text{SO}_2-$, $-\text{SO}_2\text{NH}-$ y $-\text{SO}_2\text{N}-$ alquilo.

Los tintes de este invento, que pueden constituir elementos de cualquiera de las series de tintes conocidas, puede representarse por la fórmula,

5.



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 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, 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.

20.

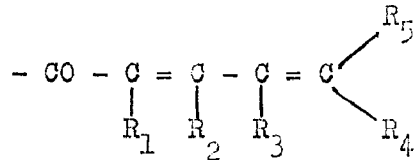
De acuerdo con otra característica de este invento, se proporciona un procedimiento para la fabricación de los tintes que acaban de definirse, que comprende el hacer reaccionar un tinte compuesto que contenga como mínimo un grupo de la fórmula

25.

la,

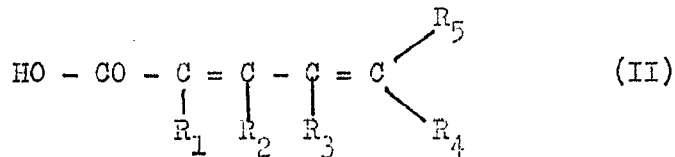


en el que X tiene el significado indicado, con un agente de acilación susceptible de introducir el radical de la fórmula



5. 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 ácidos de fórmula,



10. en la que R₁ a R₅ tienen los significados ya indicados.

15. Como ejemplos de ácidos de la fórmula II de los cuales pueden derivarse los agentes de acilación pueden citarse los ácidos pentadienóico, 4-metilpentadienóico, sórbico, 3-metilsórbico, 3-metilpentadienóico, 5-fenilpentadienóico, 5-cianopentadienóico, 2-cianosórbico, 4-cloropentadienóico, 4-bromopentadienóico y 5,5-dicloropentadienóico.

20. El procedimiento anterior de este invento, puede realizarse convenientemente añadiendo el haluro de ácido u otro agente de acilación a una

**POOR
QUALITY**



- 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 agua o
5. 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 -
10. de acilación a un pH comprendido entre 6 y 8, pero pueden ser necesario un pH de hasta 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 -
15. para su separación. En el caso de compuestos colorantes que no contengan uno o más grupos solubilizadores 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
20. éste.

- 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
25. 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 o se une a través de un átomo o -
30. grupos de enlace. Como ejemplos de estos átomos o grupos de enlace, pueden mencionarse -O-, -S-, -NH-,

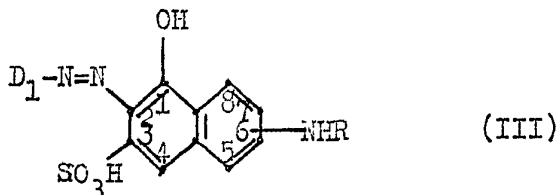
30 SEP



- N¹-alquilo, -SO₂-, -SO₂NH-, -CONH-, -CON-alquilo y -SO₂N-alquilo.

- Como ejemplos de compuestos colorantes que contengan por lo menos un grupo -XII en el que X represente un grupo de la fórmula -HR- 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 estas a las específicamente descritas.

1 - Compuestos monocíclicos de fórmula,



- 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.

- D₁ puede representar un radical de las series naftalénica o bencénica exento de sustituyentes azoicos, por ejemplo un radical estilbena, difenilo, benzotiazolilfenilo o difenil-amina.

- 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

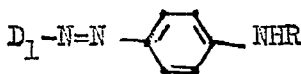


vez se acopla a la posición 6, 7 ú 8 del núcleo naftalénico.

- Se obtienen tintes especialmente valiosos de aquellos en los que D_1 representa un radical fenilo o naftilo sulfonado, especialmente los
5. 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 me
10. tilo, grupos acilamino tales como acetilamino, y radicales alcoxi tal como metoxi.

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

3 - Compuestos monoazoicos de fórmula,



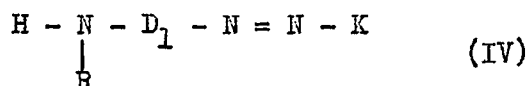
- en la que D_1 representa un radical arilo como máximo dicíclico, como se ha descrito para la clase 1, y
20. el núcleo bencénico puede contener además sustituyentes tales como átomos de halógeno o grupos alquilo, alcoxi, ácido carboxílico y acilamino.

- También en esta clase, han de considerarse los compuestos colorantes relacionados en
25. los que el grupo $-NHR$, en lugar de acoplarse direc-



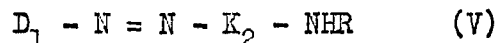
tamente al núcleo bencénico, se une a un radical hidrocarburo enlazado a dicho núcleo por medio de un grupo de fórmula -NR- en la que R tiene el significado antes indicado.

- 5. 4 - Compuestos mono- o diazoicos, de fórmula,



- 10. en la que D_1 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 enlizable (tal como una acetoacetarilida o una 5-pirazolona) con el grupo -OH en posición orto con respecto al grupo azoico,
- 15. 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, D_1 representa un radical de la serie bencénica que contiene un radical sulfónico.
- 20.

- 5 - Compuestos mono- o diazoicos de fórmula,



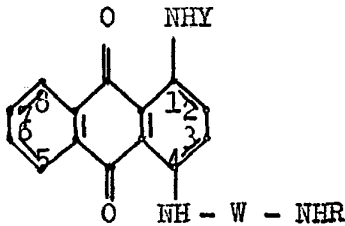
en la que D_1 representa un radical del tipo, definido para D_1 en las clases 1 y 2, anteriormente, y K_2 re-



presenta el radical de un compuesto cetometilénico e nolicizable (tal como una acetoacetanilida o una 5-pirazolona) con el grupo -OH en una, posición adyacente al grupo azoico.

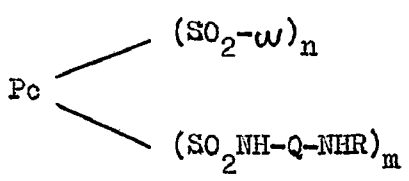
- 5. 6 - El complejo metálico, por ejemplo el - complejo de cromo y cobalto, compuestos de los tintes de las fórmulas III, IV y V (en los que D₁, K y K₂ - tienen todos los significados respectivos indicados) que contienen un grupo metalizable (por ejemplo un - hidroxilo, alcoxi inferior o ácido carboxílico)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

7 - Compuestos antraquinónicos de fórmula,



- 15. 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 ú 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'-es
- 20. tilbeno divalente, o azobenceno.

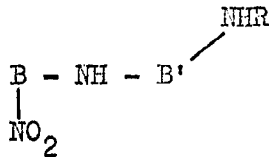
8 - Compuestos ftalocianina de fórmula,





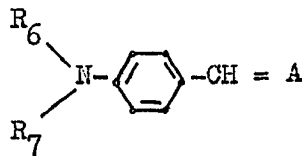
- en la que Pc representa el núcleo ftalocianina, con preferencia de ftalocianina de cobre ω representa un hidróxido y/o un grupo amino o sustituido, Q representa un grupo de enlace, con preferencia un grupo de enlace alifático, cicloalifático o aromático, m representa un valor de 1 a 4, y n representa un valor de 0 a 3, a condición de que $n + m$ no sea superior a 4.

9 - Tintes nitro de fórmula,



10. 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,



15. en la que A es el residuo de un compuesto metilénico reactivo y R_6 y R_7 representan grupos alquilo o arilalquilo, A, R_6 ó R_7 contienen por lo menos un grupo NHR.

En la clase 1

20. Acido-6-amino-1-hidróxido-2-(2'-sulfofenilazo)naftaleno-3-sulfónico,
Acido 6-metilamino-1-hidróxido-2-(4'-acetilamino-2'-sulfofenilazo) naftaleno-3-sulfónico,



- Acido 8-amino-1-hidroxi-2-(2'-sulfofenilazo)naftaleno-3:5-disulfónico,
- Acido 8-amino-hidroxi-2-(4'-cloro-2'-sulfofenilazo)-naftaleno-3:5-disulfónico,
5. Acido 7-amino-2-2-(2':5'-disulfofenilazo)-1-hidroxi-naftaleno-3-sulfónico,
- Acido 7-metilamino-2-(2'-sulfofenilazo)-1-hidroxi-naftaleno-3-sulfónico,
- Acido 7-metilamino-2-(4'-metoxi-2'-sulfofenilazo)-1-hidroxi-naftaleno-3-sulfónico,
10. 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-tetrasulfónico,
15. 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,
20. Acido 7-amino-1-hidroxi-2:2'-azonaftaleno-1':3-disulfónico,
- Acido 8-amino-1-hidroxi-2-(4'-hidroxi-2'-carboxifenilazo)-naftaleno-3:6-disulfónico,
- Acido 6-amino-1-hidroxi-2-(4'-hidroxi-3'-carboxifenilazo)-naftaleno-3:5-disulfónico.
25. En la clase 2
- Acido 3-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,
- 30.



- Acido 8-amino-1-hidroxi-2-(4'-(2"-hidroxi-3":6"-disulfó-1"-naftilazo)-2'-carboxifenilazo)naftaleno-3:6-disulfónico,
- 4:4'-bis(8"-amino-1"-hidroxi-3":6"-disulfo-2"-naftilazo)-3:3'-dimetoxidifenilo,
5. Acido 6-amino-1-hidroxi-2-(4'-(2"-sulfofenilazo)-2'-metoxi-5'-metilfenilazo)naftaleno-3:5-disulfónico,
- En la clase 3
- Acido 2-(4'-amino-2'-metilfenilazo)naftaleno-4:8-disulfónico,
10. Acido 2-(4'-amino-2'-acetilaminofenilazo)naftaleno-5:7-disulfónico,
- Acido 4-nitro-4'-(4"-metilaminofenilazo)estilbena-2:2'-disulfónico,
15. Acido 4-nitro-4'-(4"-amino-2"-metil-5"-metoxifenilazo)-estilbena-2:2'-disulfónico,
- Acido 4-amino-4'-(4"-metoxifenilazo)estilbena-2:2'-disulfónico,
- Acido 4-amino-2-metilazobenceno-2':5'-disulfónico,
20. 4-amino-2'-hidroxi-5'-metilazobenceno,
- 4- \overline{N} -etil-N-(N'-metilaminoetil)amino-2'-cloro-4'-nitrobenceno.
- 4- \overline{N} -etil-N-(N'-metilaminometil)amino-2'-cloro-4'-cianobenceno.
25. En la clase 4
- 1-(2':5'-dicloro-4'-sulfofenil)-3-metil-4-(3"-amino-4"-sulfofenilazo)-5-pirazolona,
- 1-(4'-sulfofenil)-3-carboxi-4-(4"-amino-3"-sulfofenilazo)-5-pirazolona,
30. 1-(2'-metil-5'-sulfofenil)-3-metil-4-(4"-amino-3"-sul



- fofenilazo)-5-pirazolona,
1-(2'-sulfofenil)-3-metil-4-(3"-amino-4"-sulfofenila
zo)-5-pirazolona,
1-(2'-clorofenil)-3-metil-4-(3"-amino-4"-sulfofenila
zo)-5-pirazolona,
5. 1-(2'-clorofenil)-3-metil-4-(3"-amino-6"-sulfofenila
zo)-5-pirazolona,
Acido-4-amino-4-(3"-metil-1"-fenil-4"-pirazol-5"-oni
lazo-estilbeno-2:2'-disulfónico,
10. Acido 4-amino-4'-(2"-hidroxi-3":6"-disulfo-1"-nafti-
lazo)-estilbeno-2:2'-disulfónico,
Acido 8-acetilamino-1-hidroxi-2-(3'-amino-4'-sulfofe
nilazo)naftaleno-3:6-disulfónico,
Acido 7-(3'-sulfofenilamino)-1-hidroxi-2-(4'-amino-2'-
15. carboxifenilazo)naftaleno-3-sulfónico,
Acido 8-fenilamino-1-hidroxi-2-(4'-amino-2'-sulfofe
nilazo)-naftaleno-3:6-disulfónico,
Acido 6-acetilamino-1-hidroxi-2-(5'-amino-2'-sulfofe
nilazo)naftaleno-3-sulfónico,
20. Acido 4-hidroxi-5-(4'-aminofenilazo)-6-aminonaftaleno-
2-sulfónico.
En la clase 5
1-(3'-aminofenil)-3-metil-4-(2':5'-disulfofenilazo)-
5-pirazolona,
25. 1-(3'-aminofenil)-3-carboxi-4-(2'-carboxi-4'-sulfofe
nilazo)-5-pirazolona,
Acido 4-amino-4'-[3"-metil-4"-(2":5"-disulfofenila
zo)-1"-pirazol-5"-onil]estilbeno-2:2'-disulfónico,
1-(3'-aminofenil)-3-carboxi-4-[4"-(2":5"-disulfofe
30. nilazo)-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.
5. 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.
10. El complejo de cobre del ácido 8-amino-1-hidroxi-2-(2'-hidroxi-3'-cloro-5'-sulfofenilazo)naftaleno-3:6-disulfónico.
El complejo de cobre del ácido 6-metilamino-1-hidroxi-2-(2'-carboxi-5'-sulfofenilazo)naftaleno-3-sulfónico.
15. El complejo de cobre del ácido 8-amino-1-hidroxi-2-(4'-(2"-sulfofenilazo)-2'-metoxi-5'-metilfenilazo)-naftaleno-3:6-disulfónico.
El complejo de cobre del ácido 6-amino-1-hidroxi-2-(4'-(2":5"-disulfofenilazo)-2'-metoxi-5'-metilfenilazo)-naftaleno-3:5-disulfónico.
20. El complejo de cobre de 1(3'-amino-4'-sulfofenil)-3-metil-4-(4"-(2":5"-disulfofenilazo)-2"-metoxi-5"-metilfenilazo)-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.
25. El complejo de cobre del ácido 6-(4'-amino-3'-sulfoanilino)-1-hidroxi-2-(2"-carboxifenilazo)-naftaleno-3-sulfónico.
30. 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,
El complejo de cromo 1:2, del ácido 8-amino-1-hidroxi-2-(4'-nitro-2'-hidroxifenilazo)naftaleno-3:6-disulfónico,
5. El complejo de cobalto 1:2 del ácido 6-(4'-amino-3'-sulfoanilino)-1-hidroxi-2-(5"-cloro-2"-hidroxifenilazo)-naftaleno sulfónico.
10. 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.
15. El complejo de cromo 1:2 de 1-(3'-aminofenil)-3-metil-4-(4"-nitro-2"-carboxifenilazo)-5-pirazolona.
- En la clase 7
ácido 1-amino-4-(3'-amino-4'-sulfoanilino)antraquinona-2-sulfónico,
20. ácido 1-amino-4-(4'-amino-3'-sulfoanilino)antraquinona-2:5-disulfónico,
ácido 1-amino-4- \int 4'-(4"-amino-3"-sulfofenil)anilino \int -antraquinona-2:5-disulfónico,
25. ácido 1-amino-4- \int 4"-amino-2"-sulfofenilazo)-anilino \int -antraquinona-2:5-disulfónico,
ácido 1-amino-4- \int 4'-metilamino-3'-sulfoanilino)-antraquinona-2-sulfónico,
30. ácido 1-amino-4-(3'-aminoanilino)antraquinona-2-sulfónico,



- acido 1-amino-4-(3'-amino-2',4',6'-trimetilamino)antraquinona-2-sulfónico,
- 1-metilamino-4-(4'-aminoanilino)antraquinona,
- 1-hidroxietilamino-4-(4'-aminoanilino)antraquinona,
- 5. 1-hidroxietilamino-4-(4'-aminoanilino)antraquinona,
- acido 1-amino-4-(3'(2"-aminopropil-sulfonil)anilino)-antraquinona-2-sulfónico,
- 1-β-sulfatoetilamino-4-(4'-aminoanilino)antraquinona.

En la clase 8

- 10. acido 3-(β-aminometil)sulfamil tri-ftalocianina de cobre-3-sulfónico,
- acido 3-(3'-amino-4'-sulfofenil)sulfamil tri-ftalocianina de cobre-3-sulfónico,
- acido di-4-(3'-amino-4'-sulfofenil)sulfamil di-ftalocianina de cobre-4-sulfónico,
- 15. acido 3-(3'-aminofenil sulfamil)-3-di-ftalocianina de cobre-3-sulfónico.

En la clase 9

- 20. acido 4-amino-4'-nitro-difenilamina-3:4-disulfónico.
- Como ejemplos de compuestos colorantes que contienen por lo menos un grupo -NH en el que X representa un grupo de la fórmula $-SO_2NHR-$, como antes se definió, que puede hacerse reaccionar con el agente de acilación para obtener los tintes que contengan como mínimo un grupo de fórmula 1, pueden mencionarse los siguientes, sin limitarse desde luego a los específicamente descritos.
- 25.

Los tintes azoicos que contienen por lo menos un grupo $-SO_2NHR-$, pueden obtenerse de modo conocido, partiendo de aminas primarias diazo-

30.



- tables 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 $-SO_2NHR$,
5. incluyen 1-aminobenceno-2-, 3- ó 4-sulfonamida, 1-aminobenceno-2-, 3- ó 4-sulfon-N-metilamida, 1-aminobenceno-3-, 3- ó 4-sulfon-N-etilamida, 1-aminobenceno-2-, 3- ó 4-sulfon-N-(4'-sulfamilfenil)amida, 1-aminobenceno-3:5-disulfonamida, 1-amidobenceno-2-, 3- ó
10. 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. Es
15. tas aminas primarias o los ácidos sulfámicos correspondientes, pueden diazotarse y acoplarse con alguno de los componentes de acoplamiento conocidos, especialmente los de las series la acilacetarilamida, 5-pirazolona, arilamina terciaria, fenol o naftol.
20. Estos componentes de acoplamiento, pueden contener opcionalmente uno o más grupos $-SO_2NHR$. Los ejemplos de componentes de acoplamiento que contienen uno o
25. más grupos $-SO_2NHR$, incluyen 1-naftol-3-, 4- ó 5-sulfonamidas, 2-naftol-3-, 4-, 5-, 6-, 7- u 8-sulfonamida, 1-naftol-3:6- o 3:8-disulfonamidas, 2-naftol-3:6 o 6:8-disulfonamida, 1-naftol-3-ácido sulfónico-8-sulfonamida, 1-(2'-3'- o 4'-sulfamilfenil)-3-metil-5-pirazolona y acetoacetanilida-4-sulfonamida. Estos
30. 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.

Los tintes antraquinónicos que contienen por lo menos un grupo $-SO_2NHR$ incluyen 1-amino-4-(2'-, 3'- o 4'-sulfamidani^lino) ácido antraquinona-2-sulfónico, ácido 1-amino-4-(4'-cloro-2'- o 3'-sulfamilanilino)antraquinona-2-sulfónico, ácido 1-amino-4-(4'-metoxi-2'- ó 3'-sulfamilanilino) antraquinona-2-sulfónico, ácido 1-amino-4-(2'-metil-5'-sulfamilanilino) antraquinona-2-sulfónico y ácido 1-amino-4-(3': 5'-disulfamilanilino)antraquinona-2-sulfónico.

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.

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 la 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 contiene puntos por lo menos un gru-



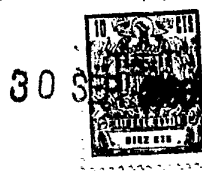
po de fórmula I.

- Este proceso modificado del invento, puede llevarse a cabo añadiendo nitrito sódico - a una solución o suspensión de la amina primaria, -
5. que puede ser un compuesto aminoazoico (o el ácido - sulfámico correspondiente), en una solución acuosa - diluida de ácido clorhídrico y añadiendo la solución o 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.
- 10.
15. 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 en una amina primaria de las series bencénica o naftalénica que, op-
20. cionalmente, 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.
- 25.

30. Las aminas primarias o los ácidos sulfámicos correspondientes y los elementos de acoplamiento que contienen por lo menos un grupo de fó



- mula I pueden obtenerse tratando la amina primaria - correspondiente (o el ácido sulfámico o nitro-compuestos correspondientes, 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. Constituye un ejemplo de estos compuestos los siguientes:
5. 4-amino-2,5-diclorobencenosulfon-N-(β -pentadienoil-aminoetil)amida,
10. 4-amino-2,5-diclorobencenosulfon-N-(β -carboilamino-etil)amida,
ácido 3-pentadienoilaminoanilina-6-sulfónico,
N-etil-N-(β -N-metil-N-pentadienoilaminoetil)anilina
N-etil-N-(β -N'-metil-N'-sorboilaminoetil)anilina
15. 4-pentadienoilamino-2,6-dicloroanilina,
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
20. ácido 4-pentadienoilaminoanilina-2-sulfónico,
4-pentadienoilaminoanilina-2-sulfoanilida
4-pentadienoilaminometilanilina,
Anilina-3-sulfon(β -pentadienoilamino)etilamida
Anilina-3-sulfon(4'-pentadienoilamino)anilida
25. Anilina-3-sulfon(3'-pentadienoilamino)anilida,
Anilina-3-sulfon-(4'-N'-pentadienoil-N-metilamino)anilida,
Anilina-2-sulfon-(4'-N'-pentadienoil-N'-metilamino)-N-metilaminoanilida,
30. Anilina-2-sulfon-(4'-N'-pentadienoil-N'-metilamino)



anilida,

Anilina-2-sulfon-(3'-N'-pentadienoil-N'-metilamino)

anilida,

Anilina-2-sulfon-(β -pentadienoilamino)etilamida,

5. Anilina-2-sulfon-N-metil-N-(β -N'-pentadienoil-N'-metilamino)etilamida,

2-cloro-4-pentadienoilaminoanilina,

Acido 2-(β -pentadienoilamino)etilamino-8-naftol-6-sulfónico,

10. Acido 1-pentadienoilamino-8-naftol-3,6-disulfónico,

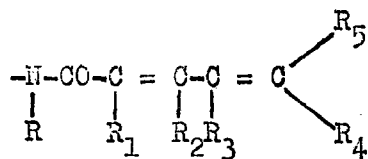
Acido 2-pentadienoilamino-5-naftol-7-sulfónico,

Los tintes que son tintes ftalocianínicos o antraquinónicos que contienen por lo menos un grupo de la fórmula I pueden obtenerse, además de

15. 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

20. la N-pentadienoil-p-fenilen diamina.

Los tintes que contienen como mínimo un grupo de la fórmula,

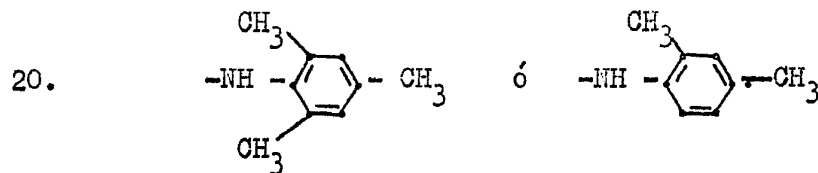


en la que R, y R₁ a R₅ tienen los significados ya indicados, acoplándose el grupo a través de un puente

25. metilénico, a un núcleo aromático o a un grupo -SO₂NH-



- o $-SO_2N$ -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 $-SO_2NH_2$ o $-SO_2NH$ -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,
5. 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, amino y especialmente grupos alcoxi inferiores o alquilo inferiores.
10. Son especialmente adecuados para preparar los tintes precisos, los compuestos colorantes o colorantes intermedios que contengan uno o más grupos de fórmula,
- 15.



- 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.
- 25.

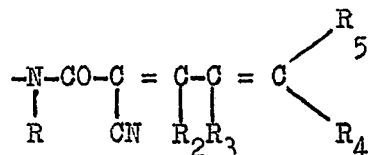
30. La reacción entre la N-metilolami

308

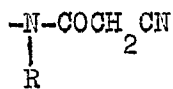


da y el compuesto colorante o intermedio, se realiza corrientemente en presencia de agentes de condensación acíclicos conocidos, o agentes de deshidratación siendo el preferido el ácido sulfúrico. La reacción puede desarrollarse a temperaturas entre 0 y 20°C, pero si se desea pueden emplearse temperaturas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

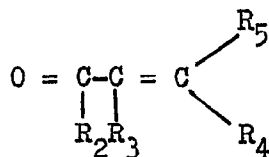
Los colorantes que contienen por lo menos un grupo de la fórmula ,



10. 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,



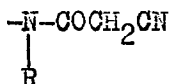
15. en la que R tiene el significado ya indicado, con un compuesto de fórmula,



en la que R₂ representa hidrógeno o alquilo, y R₃ a



R₅ tienen los significados antes indicados. Los com
 puestos adecuados incluyen acroleína o aldehído pro-
 tónico; la reacción se lleva a cabo en un medio tal
 como dioxano o piridina, utilizando catalizadores -
 5. acílicos o básicos. Los colorantes o intermediarios
 que contienen uno o más grupos de fórmula,



10. pueden prepararse de modo convencional haciendo reac-
 cionar colorantes o intermedios 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.

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

15. Los materiales fibrosos suscepti-
 bles de colorearse por los colorantes de este inven-
 to, incluyen materiales textiles, cuero y pieles. Los
 materiales textiles que pueden colorearse de este mo
 do incluyen materiales textiles tanto naturales como
 20. artificiales, por ejemplo, materiales textiles que -
 comprenden fibras de celulosa natural por ejemplo al
 godón, lino, yute, cáñamo, sisal y ramio, fibras de
 celulosa regenerada, por ejemplo rayón y viscosa y -
 rayón cuproamónico, fibras de ésteres de celulosa, -
 25. 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, - fibras de poliéster modificado, fibras de poliacrilo nitrilo, fibras de poliacrilonitrilo modificado, fi-
5. bras de poliuretano y fibras de poliolefina, por ejem- plo 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 -
10. materiales pueden hallarse en forma de fibras sueltas, cintas poco torcidas, hilo o generos en pieza. Las películas polímeras que pueden colorearse, inclu- yen poliésteres, poliamidas, poliimidas, poliuretanos, polivinilos y materiales poliolefínicos.
15. Los nuevos colorantes que contie- nen uno o más grupos de solubilización en agua, por ejemplo radicales sulfónicos, son especialmente va- liosos para la coloración de los materiales textiles de celulosa, por ejemplo algodón, y materiales texti-
20. les de poliamida, por ejemplo nylon y lana. Los nue- vos colorantes que no contienen grupos de solubili- zación en agua, son especialmente valiosos para colorear materiales textiles de tereftalato de polietileno, - acetato de celulosa, incluyendo materiales textiles de triacetato, fibras de poliolefina, y materiales -
25. textiles de poliamida sintética, por ejemplo nylon. Naturalmente, como ocurre con los colorantes conoci- dos, la adecuación de un colorante para cualquier fi- bra determinada, depende en alto grado de la estruc- tura general del colorante y no solo de la presencia
30.



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
5. 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 mate
10. riales textiles de poliamidas sintéticas, tratándolos con soluciones acuosas de los tintes, en presencia - de ayudas convencionales para la tinción, y a temperaturas comprendidas entre 0 y 100°C. Los tintes que no contienen grupos solubilizadores en agua, pueden
15. 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 húmedos, obtenida
20. con textiles y otros materiales de base, puede deberse, en algunos casos, a la polimerización térmica del colorante sobre o en el material de base, durante el proceso de coloración.
- Sin embargo, con objeto de obte-
25. ner 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 de
30. inducir la polimerización de los compuestos polimeri



zables, etilénicamente insaturados.

- Los agentes susceptibles, de inducir la polimerización de los compuestos, etilénicamente insaturados polimerizables son bien conocidos y se denominan corrientemente catalizadores de polimerización o iniciadores de polimerización. Los agentes a usar en combinación con los tintes de este invento, incluyen en especial los agentes generadores de radicales libres o sistemas tales como se han propuesto anteriormente para la polimerización de compuestos etilénicamente insaturados. Los agentes adecuados, incluyen compuestos peroxidados orgánicos tales como peróxidos, hidroperóxidos, perácidos, perésteres y percarbonatos, por ejemplo peróxido de acetilo, peróxido de propionilo, peróxido de benzoilo, peróxido de lauroilo, peróxido de estearoilo, peróxido de t-butilo, peróxido de t-amilo, peróxido de 4-clorobenzoilo, peróxido de 2,4-diclorobenzoilo, peróxido de metiletilcetona, peróxido de ciclohexanona, hidroperóxido de t-butilo, hidroperóxido de cumeno, hidroperóxido de tetralina, t-butil perbenzoato, diperftalato de di-t-butilo, peracetato de t-butilo, ácido peracético, ácido perbenzoico, ácido perfórmico, peroxidicarbonato de di-isopropilo, y peróxido de acetyl-ciclohexano sulfonilo; productos azoicos, por ejemplo, 1,1'-azodisisobutilo-nitrilo, ácido 4,4'-azobis-4-cianopenanoico, 1,1'-azobis-1-cianociclohexano, 1,1'-azobis-1-ciclopropil propionitrilo, 1,1'-azobis-1,3-dimetilvaleronitrilo y compuestos inorgánicos tales como peróxido de hidrógeno, persulfato amónico, persul-
5.
10.
15.
20.
25.
30.

**POOR
QUALITY**



fato potásico, persulfato sódico, nitrato de cerio a monio y sulfato de cerio amonio. Otros sistemas generadores de radicales libres, adecuados, 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-amónico, ácido etileno diaminotetraacético, formaldehidos metálicos y sulfoxilatos acetaldehídicos tales como formaldehidos sulfoxilatos sódicos, sulfito sódico, bisulfito sódico, metabisulfito sódico, hidrosulfito sódico, tiosulfato sódico, sulfuro sódico, sulfuro ácido de sodio, ácido 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, 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 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,

**POOR
QUALITY**



pequeñas cantidades de activadores para dichos 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, por ejemplo compuestos diazónicos y sales diazónicas estabilizadas, complejos de cobalto tal como el cloruro de dicloroacuotriaminocobalto y trinitro triaminocobalto, ácidos sulfínicos tales como ácidos benceno y t-toluenosulfínicos, un carbonilo metálico 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, tetra bromuro de carbono, cloroformo, bromoformo y N-bromosuccinimida, N-nitrosoacilaminas tal como N-nitrosoacetanilida, N-nitrosocarbanilida, N,N'-dimetil-N, N'-dimetil-N,N'-dinitrosotetreftalamida y N-cloro-p-toluenosulfonamina.

- Si se desea y cuando sea conveniente, el empleo de un agente químico como sistema generador de radicales libres, 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.



- En un procedimiento de tinción utilizando los colorantes de este invento, el catalizador de polimerización puede añadirse al baño de tinte en cualquier etapa conveniente. Así, puede añadirse al iniciarse el proceso de tinción, o 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 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 poliámidas naturales o sintéticas, se prefiere generalmente aplicar el catalizador como tratamiento ulterior. En el caso de proceso de fulardeo, el material puede fulardarse con una solución o dispersión que contenga el tinte y el catalizador de polimerización,
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.



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.

10. 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 un catalizador de polimerización, sometiendo 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.
- 15.
- 20.
- 25.

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 comunmente conocidos de aplicar pastas de estampado a materiales textiles, por ejemplo por

30.



- 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
5. también los auxiliares comunmente 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 -
10. sodio y líquidos orgánicos, por ejemplo etanol.

La cantidad más adecuada de catalizador de polimerización a usar en el tejido, fular deo y estampado, es corrientemente del orden de 1 a 500% sobre la base del peso del colorante usado. La

15. cantidad más adecuada para usarse en cualquier caso especial depende de varios factores tales como la na turalaleza precisa del catalizador, la estructura del tinte, el proceso de coloración que se emplea, y la intensidad del tono que se desee.

20. Aplicados a materiales textiles jun to 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 -
25. correspondientes exentos 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
30. puede demostrarse mediante la extracción por disol-



5. vente 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.

10. 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.

15. 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 cíclicas, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno; compuestos N-vinílicos, por ejemplo vinil carbazol y vinil pirrolidona, ácidos dicarboxílicos insaturados, por ejemplo ácidos fumárico y maleíco y ésteres y amidas de los mismos, y dienos.
20. Otros compuestos útiles que contienen uno o más grupos polimerizables, olefinicamente insaturados, incluyen trisacrilato hexahidro-s-triacina, diacrilatos de 1,4-butanodiol, N-acrilato urea, alcohol alílico, cianurato acrílico y compuestos derivados de ferrocenos y aminas aromáticas opcionalmente conteniendo
- 25.
- 30.

30 SEP



- uno o más grupos de solubilización en agua. Los ejemplos de dichos compuestos incluyen los ácidos 4-acrilamidobenzoico, 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, 1-acrilamido-8-naftol-3,6-disulfónico; 1-(4'-acrilamidofenil)-3-metil-5-pirazolona, 1-(3'-acrilamido-2'-metil-5'-sulfofenil)-3-metil-5-pirazolona, 4-acrilamidofenol y los acrilamido, sustituido, pentadienoilamino, pentadienoilamino 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.

- Los tintes de este invento pueden polimerizarse en ausencia de sustratos o cuerpos de base para perfeccionar homopolimeros 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 catalizadores 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

30 SET.



emulsionadores, coloides protectores, espesadores, agentes anti-espuma, compensadores y agentes de transferencia de cadenas, tales como tetracloruro de carbono, n-butil mercaptan y dodecil mercaptan.

5. La cantidad más adecuada de iniciador de polimerización a emplear cuando se usan estos métodos es, generalmente del 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
10. obtenerse pulverizados, en gránulos o terrones, y pueden emplearse para la obtención de pigmentos y de artículos de distintas conformaciones.

- Los nuevos materiales colorantes polímeros, solos o en mezclas, en forma de polvos se
15. cos, 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.

- Moliendo los nuevos materiales co
25. lorantes 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 para paredes, para el estampado de tejidos, para la coloración
- 30.

30 SEP



ción de laminados de papel, para unir a vehiculos 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

5. 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

10. 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
15. pH entre 7 y 8 por la adición de una solución acuosa de carbonato sódico. La mezcla resultante, se agita luego a 20°C 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-eto
20. xietanol. Los cristales amarillos resultantes de 4-pentadienoilamino-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,
25. se usan 23 partes de cloruro de 4-cloropentadienoilo, o 20 partes de cloruro de soboilo, y se obtienen, respectivamente, 4-(4'-cloropentadienoilamino)-2"-hidroxi-5"-metilazobenceno, de un punto de fusión de 174-
30. 176°C, a 4-sorboilamino-2'-hidroxi-5'-metilazobence-

30 SEP. 1968



no, 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, 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.

- 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 nonilfenol y 8 moles de óxido de etileno en 1000 partes de agua. La tela se aclara y se seca. Se obtiene un tinte amarillo brillante de excelente resistencia al calor seco en la estabilización y a los tratamientos en húmedo.

- 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 partes) durante 30 minutos a 90°C. El tejido se aclara en agua caliente.

**POOR
QUALITY**



te y se lava a 50°C durante 10 minutos en una solución de 2 partes del condensado de nonilo fenol con 8 moles de óxido de etileno, en 1000 partes de agua. El tejido se aclara y se seca. Se obtiene un tejido -

5. en amarillo brillante de excelente resistencia al plegado, y a los tratamientos en húmedo.

En lugar de las cuatro partes de tejido de acetato de celulosa, pueden emplearse las aminas partes de tela de triacetato de celulosa, en cuyo caso el tejido se realiza a 100°C. El triacetato de celulosa en tejido, tejido y tratado, tiene una tonalidad amarillo brillante, de excelente resistencia al plegado enérgico a vapor, y al lavado enérgico.

10.

15. 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 diluído al 36% en agua, seguido por una solución de 0,6 partes de nitrito sódico en 5 partes de agua. -

20. La solución diazotica así obtenida, se añade durante 10 minutos a una solución agitada de 2,2 partes de - N-etil-N(6 -N'-metil-N'-sorboilaminoetil)anilina en una mezcla de 60 partes de agua y 5 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 -

25. después de agitar durante otras doce horas, el pH -

30. 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. 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)-7-amino-2'-cloro-4'-cianoazobenceno en acetona acuosa de un pH de 7 a 8.

15. 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)-7-amino-2'-cloro-4'-cianoazobenceno.

20. 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 tinte escarlata de excelente resistencia a la extracción con piridina, a la estabilización con calor seco y al lavado enérgico.

25. 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

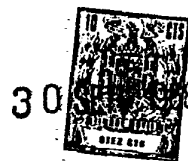


- ga 150 partes de agua, 0,3 partes de sulfato de sodio oleilo y 0,04 partes de tintes. La tinción se realiza a 100°C durante 30 minutos, y luego se lleva a cabo una adición al baño de tinción, de persulfato de potasio, (0,1 partes) y 0,05 partes de disulfito sódico. El baño de tinción se mantiene a 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.

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

15: EJEMPLO 3

- Se diazota a una temperatura inferior a 5°C, una solución de 3,64 partes de 4-amino-2,5-diclorobencenosulfon-N-(2-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 partes de nitrato sódico en 5 partes de agua. 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%, 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 2 horas, el producto se separa por filtra-



ción y se lava con agua que contenga un poco de carbonato sódico.

5. La 4-amino-2,4-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.

10. 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.

15. 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 y al lavado.

20. 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.

EJEMPLO 4

25. 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 clo-

30.

ruro 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.

5.

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.

10.

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'-hidroxi-etil)amino-4-(4'-aminoanilino)antraquinona y se obtiene 1-(2'-hidroxi-etil)amino-4-(4'-pentadienoilaminoanilino)antraquinona.

15.

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 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 una solución de 2 partes del condensado de nonilfenol con 9 moles de óxido de etileno -

20.

25.

30.



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.

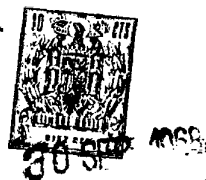
5. La 1-(2'-hidroxietil)amino-4-(4'-pentadienoilaminoanilino)antraquinona, puede aplicarse al nylon por el método del ejemplo 2. Se obtiene un tinte azul verdoso de excelente resistencia a la transpiración y al lavado.

10. EJEMPLO 5

- Se agita a 0,10°C una solución de 3,8 partes de 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 pentadienoilo, mientras se conserva el pH entre 7 y 8, por adición de una solución acuosa de carbonato sódico. Después de permitir la evaporación de la mayor parte de la acetona, el producto se separa por filtración y se seca.

En lugar de las 4,7 partes de cloruro de pentadienoilo utilizadas en el ejemplo anterior, se emplean 5,2 partes de cloruro de sorboilo y se obtiene un colorante análogo.

25. El colorante de pentadienoilamino o de sorboilamino así obtenido, puede aplicarse a tejidos de nylon 6 (conocido comercialmente con el nombre de "Celon" de Courtaulls Ltd). El colorante (0,04 partes) se disuelve en 150 partes de agua junto con 0,12 partes de acetato amónico. Las 4 partes de te-



tido de nylon 6 se trata en esta bñ de tñción, du-
rante 30 minutos y el baño se agota con 0,04 partes
de ácido fórmico.

- A continuación se añden al baño
5. de tñción 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
10. óxido de etileno, y se seca. El tejido se tñe en -
un tono rojo brillante de muy buena resistencia a la
transpiración y al lavado enérgico.

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

EJEMPLO 6

- Se agita a 0-10°C una solución de
4,31 partes de la sal sódica del ácido 1-amino-4-(3'-
20. -aminoanilino)antraquinona-2-sulfónico en una mezcla
de 200 partes de acetona y 75 partes de agua, y lue-
go durante 10 minutos se añden 4,7 partes de cloru-
ro de pentadienoilo, mientras se mantiene el pH entre
7 y 8, por la adición de una solución acuosa de car-
25. bonato sódico. La acetona se deja evaporar y el áci-
do 1-amino-4-(3'-pentadienoilaminoanilino)antraqui-
nona-2-sulfónico se separa por filtración y se seca.

En lugar de las 4,31 partes de la
sal sódica del ácido 1-amino-4-(3'-aminoanilino)antra-
30. quinona-2-sulfónico usadas en el ejemplo anterior, -

**POOR
QUALITY**

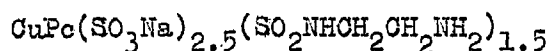


se emplean 4,73 partes de la sal sódica del ácido, -1-amino-4-(3'-amino-2',4',6'-dimetilanilino)antraqui nona-2-sulfónico y se obtiene un colorante análogo.

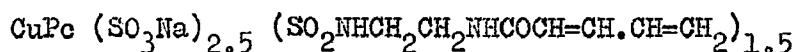
5. Cualquiera de los tintes pentadienolamino así preparados, pueden aplicarse a tejidos de nylon 6, por el método descrito en el ejemplo 5. Se obtiene un teñido en azul brillante de muy buena resistencia a la transpiración y al lavado.

EJEMPLO 7

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



15. (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 pentadienol, 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,



20. Se separa por filtración y se seca.

25. El tinte (0,2 partes) puede aplicarse a un tejido de algodón blanqueado "Indian Head" mediante un baño de estampado que contiene además 0,04 partes de carbonato sódico anhidro, 4 partes de úrea, 0,025 partes de diperftalato de butilo dterciario, y 20 partes de agua. Después de estampar el tejido



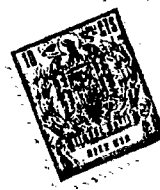
- se seca en aire caliente y luego se somete a la acción del vapor a 110°C, durante 20 minutos. El tejido se lava a continuación durante 10 minutos a 100°C en una solución de 2 partes de carbonato sódico anhidro y 5 partes de escamas de jabón, por 1000 partes, y finalmente se aclara y se seca.
- 5.

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

10. EJEMPLO 8

- En 150 partes de agua, se disuelven 0,04 partes del colorante ácido 1-amino-4-(3'-pentadienilaminosulfonil)antraquinona-2-sulfónico, en forma de su sal sódica 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 teñido se continua durante 30 minutos a 100°C. Luego se realiza una adición de 0,01 partes de persulfato amónico 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 teñido en azul brillante de excelente resistencia al lavado.
- 15.
- 20.

- El tinte del ejemplo anterior se obtiene como sigue: se agita de 0 a 10°C una solución de 2,5 partes de la sal sódica del ácido 1-amino-4-(3'-sulfanil)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
- 25.
- 30.



5. pentadienoilo, mientras se conserva el pH entre 9 y 10 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.

EJEMPLO 9

10. 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 con propiedades analógicas.
15. gas.

EJEMPLO 10

20. 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-pentadienilamino-2'-hidroxi-5'-metilazobenceno (preparado como se describe en el ejemplo 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
25. aísla luego por adición de 75 partes de éter de petróleo 60-80. El producto obscuro resultante se trata con 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 disolventes en molino de bolas, es adecuada
- 30.



para la incorporación a materiales plásticos, tales como el polietileno.

EJEMPLO 11

Una solución análoga a la del -
5. 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.

La conversión a copolímero es del
10. 60% aproximadamente.

Se agregan otras 0,05 partes del
iniciador y la solución se calienta a 55°C durante -
24 horas, después de lo cual la conversión a políme-
ro es esencialmente completa. El polímero se aísla
15. cómo en el ejemplo 10 y se obtienen 0,1 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-penta-
20. dienoilamino-2'-hidroxi-5-metilazobenceno en 8,9 par-
tes de metacrilato de metilo redestilado y conteni-
endo 0,05 partes de α - α' -azobisisobutironitrilo. Se
añaden a la mezcla viscosa 50 partes de cloroformo -
para disolver el copolímero, y el producto se preci-
25. pita vertiendo en 250 partes de metanol. Después de
la filtración, lavado y secado, se obtienen 7,6 par-
tes del copolímero amarillo. La ausencia de coloran-
te monómero se confirma por "1" extracción con meta-
30. nol 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 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 15 partes del tinte pentadienoi lo preparado como se describe en el ejemplo 5, y la
- 5.
10. 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. La agitación a 70°C se continúa durante una hora y se añaden otras
- 15.
20. 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 durante otras 17 horas se hace pasar lentamente nitrógeno a través de la solución durante todo el periodo de caldeo, la solución se deja enfriar a 20°C. El colorante polímero se precipita
- 25.
30. vertiendo la mezcla de reacción en 1200 partes de acetona, se separa por filtración y se purifica de nuevo por disolución en una mezcla de 180 partes de agua y 90 partes de dioxano y reprecipitándolo vertiendo la solución en 1200 partes de acetona. Después de separar por filtración el colorante se obtie

**POOR
QUALITY**



nen 11,9 partes de polvo rojo.

EJEMPLO 14

5. 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). 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:

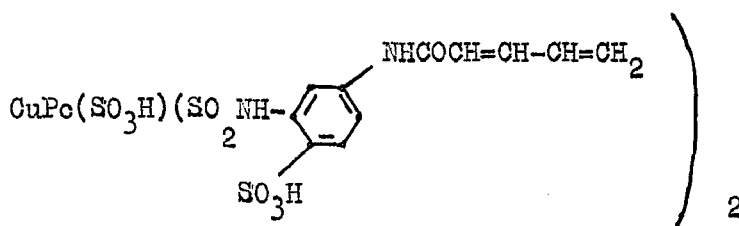
EJEMPLO 15

15. Como se describe en el ejemplo 1 de la memoria británica nº 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 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 carbonato sódico, y luego se añaden a la mezcla 2,1 partes de dicarbonato 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

POOR
QUALITY



- luego a 1,5 por debajo de 10°C, con una solución acuosa de ácido sulfúrico. Se agregan 10 partes de cloruro sódico para precipitar el tinte que se separa - por filtración, se lava para eliminar el ácido en la
5. prueba con Rojo Congo con 10% de salmuera y secarlo a 40°C. Se obtiene un colorante cuya fórmula corresponde aproximadamente a



(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-amino-propilsulfamilanilino)antraquinona-2-sulfónico, en una mezcla 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, mientras se mantiene el
- 15.
20. 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-pentadienoilamino-



propilsulfamilanilino)antraquinona-2-sulfónico, que se precipita neutralizando la solución con ácido acético, se filtra y se seca.

5. Si en lugar de las 11,7 partes de cloruro de pentadienilo, utilizado en el ejemplo anterior, se utilizan 13,1 partes de cloruro de sorbilo; se obtiene un tinte análogo.

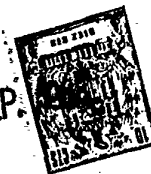
10. La sal sódica del ácido 1-amino-4-(3'- β -aminopropilsulfamilanilino)antraquinona-2-sulfónico usado en el ejemplo anterior, se obtiene haciendo reaccionar ácido 1-amino-4-(3'-clorosulfonilamino)antraquinona-2-sulfónico, con 1,2-propilendiamina y el modo descrito en la Memoria de la Patente Británica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

15. 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.

20. EJEMPLO 17

25. 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
- 30.

30 SEP.



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'-sulfato etil)amino-4-(4'-pentadienoilaminoanilino)antraquinona- se separa por filtración, se lava con solución diluida de cloruro sódico, y se seca.

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

30 SEP



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 2 N 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.

20. EJEMPLO 19

Una solución de 2,52 partes de la sal sódica 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 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'-pentadie

POOR
QUALITY



noilmetilaminoanilino)antraquinona-2'-sulfónico) se precipita añadiendo 10 partes de cloruro sódico, se filtra, se lava con solución acuosa de cloruro sódico al 5%, y se seca.

5. 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:

una mezcla de 19 partes de 1-amino-2,4-dibromo-

10. 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 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.
- 15.

Durante 90 minutos, a 20-25°C se

20. 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 por filtración, se lava para separar el ácido, con una solución acuosa diluida de cloruro sódico, y se seca.
- 25.

- Una solución de 15 partes del ácido 1-amino-2-bromo-4-(4'-N-acetil-N-metilaminoanilino)antraquinona-2'-sulfónico así obtenido, en 300 par
- 30.



- tes de agua, se hierve a reflujo y se añaden 300 partes de una solución acuosa 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 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 30°C. Se añaden 60 partes de cloruro sódico y el precipitado se separa por filtración, se lava con una solución acuosa diluida de cloruro sódico, y se seca para dar la sal sódica del ácido 1-amino-2-bromo-4-(4'-metilaminoanilino)antraquinona-2'-sulfónico.
- 5.
- 20.
- 15.

Si en lugar de 2,62 partes de la sal sódica del ácido 1-amino-2-bromo-4-(4'-metilaminoanilino)antraquinona-2'-sulfónico utilizado en el ejemplo anterior se usan 2,3 partes de la sal sódica del ácido 1-amino-2-metil-4-(4'-metilaminoanilino)antraquinona-2-sulfónico, se obtiene un colorante análogo.

20.

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 contenga 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.

25.

30.



tes de ácido acético.

A continuación se añaden una parte de peróxido de hidrógeno de 20 volúmenes y 0,04 partes de tiourea, y el tratamiento se continua 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 pentadienoilo 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'-pentadienoilaminoetil-2',4',6'-trimetilnilino)-antraquinona-2-sulfónico) se precipita añadiendo 15 partes de cloruro sódico, se separa por filtración y se seca.

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:

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



5. y durante 10 minutos, se añaden 13,7 partes de N-hidroxi metil 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 7-7,5 con carbonato sódico, y el producto se separa por filtración y se seca.

10. Una mezcla de 20 partes de la sal sódica del ácido 1-amino-4-(2',4',6'-dimetil-3'-ftalimido-metilani lino)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 -
15. 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 clor
20. hídrico, 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'-trimetilani lino)antraquinona-2-sulfónico.

25. 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.

EJEMPLO 21

30. Se agita a 0-5°C una solución de 9 partes de ácido 1-amino-4-(2',4',6'-trimetilamino)



5. 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 y se vierte en agua helada. El precipitado se separa por 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
10. seca para proporcionar la sal sódica del ácido 1-amino-4(2',4',6'-trimetil-3'-sorbamiloetilamolino)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.

15. EJEMPLO 22

20. Se hacen reaccionar 7 partes de sal disódica del ácido 1-amino-4-(4'-aminobencenosulfonil)-4'-metilaminoanilino/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'-pentadienilaminobencenosulfonil)4'-metilaminoanilino/antraquinona-2,2'-disulfónico.

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

30. 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 aña-



- den 0,5 partes de cianuro metálico sulfatado y 18 partes de cloruro de 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 redisuelve en 500 partes de agua, a ebullición bajo reflujo. Se añaden 500 partes de ácido clorhídrico 2N y la mezcla se hierve con agua 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.
15. El colorante puede aplicarse a tejidos de lana, por el método del ejemplo 5. Se obtiene un tinte en azul de buena resistencia al lavado.

EJEMPLO 23

20. Se hacen reaccionar 6,5 partes de la sal disódica del ácido 1-amino-4-(3'-aminobenzilamino)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'-pentadienilaminobenzilamino)anilino/antraquinona-2,4'-disulfónico.

EJEMPLO 24

30. 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

**POOR
QUALITY**



tes 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.

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.

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 -aminoetilsulfonilfenilazo)-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.

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.

30. EJEMPLO 26

308



5. Se agita de 0 a 5°C una solución de 6,1 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-3-naftol-6-sulfónico en 100 partes de agua. Después de agitar durante otras 2 - 10. 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 2N. El colorante amino insoluble se separa por filtración y se seca.

20. 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 25. de cloruro sódico y después de dejar que la acetona se evapore, el producto se separa por filtración y se seca.

30. Al aplicarse a tejido "locknit de nylon 6", por el método del ejemplo 5, se obtiene un


**POOR
QUALITY**



colorante Rojo que acusa muy buena resistencia para la extracción por disolventes así como para la transpiración y el lavado.

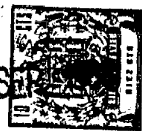
- La Tabla siguiente proporciona -
5. nuevos ejemplos de colorantes de este invento obtenidos haciendo reaccionar los colorantes que contienen grupos aminos, indicados en la 2ª columna, con el cloruro de ácido que figura en la 3ª columna, por métodos análogos a los descritos en los ejemplos anteriores 4 a 8, 16, 18, 24, 25 y 26.
- 10.

- 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.
- 15.

Ej.27	1-(2'-clorofenil)- 3-metil-4(3'-amino- 6'-sulfofenilazo)- 5-pirazolona	cloruro de pentadie- noilo	Amarillo - verdoso - brillante.	Nylon 66	Método del ejemplo 5
28	"	Cloruro - de sorboi lo	"		"
29	1-(2'-clorofenil)- 3-metil-4(4'-amino- 2'-sulfofenilazo)- 5-pirazolona.	cloruro de pentadieno ilo.	Amarillo rojizo	"	"
30	1-(2'-clorofenil)- 3-metil-4(3'-amino- 6'-sulfofenilazo)- 5-pirazolona	cloruro de 2-cianoso boilo.	Amarillo	"	"
31	ácido 2-(2'-metil- 4'-aminofenilazo)- naftaleno-4,8-disul fónico.	cloruro de pentadieno ilo.	Amarillo	Algodón	Método del ejemplo 7
32	ácido 4-hidroxi-5(3' aminofenilazo)-6-ami no naftaleno-2-sulfo nico	"	Rojo Ama- rillante	Nylon 6	Como ejem- plo 5
33	ácido 4-hidroxi-5(2'- cloro-4'-aminofenila zo)-6-aminonaftaleno -2-sulfónico	"	Rojo azu- lado	" 66	"
34	ácido 4-hidroxi-5(2'- fenilsulfamil)4'-ami nofenilazo)-6-amino- naftaleno-2-sulfónico	"	Violáceo	" "	"
35	ácido 4-hidroxi-5(3'- β-aminoetil-sulfamil fenilazo)-6-amino-naf taleno-2-sulfónico.	"	Rojo	" 6	"
36	ácido 4-hidroxi-5-(4' cloro-3'-β-aminoe- til-sulfamilfenilazo) -6-aminonaftaleno-2- sulfónico,	"	Rojo	lana	Como ejem- plo 19
37	ácido 4-hidroxi-5- [3'-(4"-N-metilamino- fenilsulfamil)fenila- zo]-6-aminonaftaleno- 2-sulfónico.	"	Rojo amae rillante	"	Como ejem- plo 5
38	ácido 4-hidroxi-5- [3'-(3"-aminofenil- sulfamil)fenilazo]- 6-aminonaftaleno-2- sulfónico	"	"	"	"
39	ácido 4-hidroxi-5- (4'-clorofenilazo)- 6-β-aminoetilamino naftaleno-2-sulfónico	"	Rojo azu- lado	"	"



Ej.40	ácido 4-hidroxí-5-(4'-aminometilfenilazo)-6-amino naftaleno-2-sulfónico	cloruro de pentadienoilo	Rojo azulado apagado.	lana	Como ejemplo 5
41	ácido 4,4'-bis(3'-metil-4''(3''-amino-5''-sulfofenilazo)-5''-pirazolona-1''-ilo) bencidina-2,2'-disulfónico	"	Amarillo	Algodón	como Ejemplo 7
42	ácido 4-hidroxí-5-(4'-amino-2'-sulfofenilazo)-6-amino naftaleno-2-sulfónico	"	Rojo azulado	Lana	como ejemplo 5
43	ácido 1-(4'-amino-2'-sulfofenilazo)-2-amino-8-naftol-5-sulfónico	"	Rojo	"	"
44	ácido 4-hidroxí-5-(2'-metil-3'-amino-5'-dimetilsulfamifenilazo)-6-amino naftaleno-2-sulfónico.	"	Rojo amarillento.	"	como ejemplo 19
45	ácido 4-hidroxí-5-(4'-aminofenilazo)-6-amino naftaleno-2-sulfónico	Cloruro de 2-cianosorbóilo	Rojo	"	como ejemplo 5
46	1-(4'-aminofenil)-3-metil-4-(4'-N-metil-N-β-cianoetil-amino)-bencilideno-5-pirazolona.	cloruro de pentadienoilo	Amarillo	Nylon	"
47	1-(4'-aminofenil)-3-metil-4-(2'-sulfofenilazo)-5-pirazolona	"	"	Lana	como ejemplo 19
48	1-(3'-aminofenil)-3-metil-4-(3'-sulfofenilazo)-5-pirazolona	"	"	"	como ejemplo 5
49	1-(3'-amino-4'-sulfofenil)-3-metil-4-(2'-sulfofenilazo)-5-pirazolona	"	"	Algodón	como ejemplo 7
50	1-(2'-metil-3'-amino-5'-sulfofenil)-3-metil-4-fenilazo-5-pirazolona	"	"	Lana	como ejemplo 19
51	ácido complejo de cobre de 6-amino-1-hidroxí-2-(2'-hidroxí-5'-sulfofenilazo) naftaleno-3-sulfónico	cloruro de sorboilo	"rubine"	Algodón	como ejemplo 7



Ej:52	complejo de cromo - 1:2 de ácido 6-amino-1-hidroxi-2-(2'-carboxilfenilazo)-naftaleno-3-sulfónico.	cloruro de pentadecanoilo	Castaño	Algodón	como ejemplo 7
53	1:2 complejo de cobalto de 1-(4'-amino fenil)-3-metil-4-(2'-carboxi-5-sulfofenilazo-5-pirazolona	"	Amarillo - apagado	"	"
54	ácido 1-amino-4-(3'-amino-2',4',6'-trimetil-anilino)antraquinona-2-sulfónico	cloruro de sorboilo	Azul rojizo	Nylon 6	como ejemplo 5
55	ácido 1-amino-4-(4'-aminoanilino)-antraquinona-2-sulfónico	cloruro de pentadecanoilo	Azul verdoso	"	"
56	id.	cloruro de sorboilo	"	"	"
57	ácido 1-amino-4-(4'-metilaminoanilino)antraquinona-2-sulfónico	cloruro de pentadecanoilo	Azul rojizo	Rayón - viscosa	como ejemplo 7
58	id.	cloruro de 2-cianosorboilo	"	Nylon	como ejemplo 5
59	id.	cloruro de sorboilo	"	"	"
60	ácido 1-amino-4-(3'-metilaminoanilino)antraquinona 2-sulfónico	cloruro de pentadecanoilo	"	"	"
61	ácido 1-amino-4-(4'-aminoanilino)-antraquinona-2,2'-disulfónico	"	Azul verdoso	Lana	"
62	ácido 1-amino-4-(4'-aminoanilino)antraquinona-2,2'-disulfónico	cloruro de sorboilo	"	"	"
63	ácido 1-amino-4-(4'-metilaminoanilino)-antraquinona-2,2'-disulfónico	cloruro de pentadecanoilo	Azul	"	"
64	id.	cloruro de sorboilo	"	"	"
65	ácido 1-amino-4-(3'-amino-2',4',6'-trimetil-anilino)antraquinona-2,3-disulfónico.	cloruro de pentadecanoilo	Azul rojizo	"	como ejemplo 19

Ej.66	ácido 1-amino-4-(4'-aminometilanilino)antraquinona-2-sulfónico.	cloruro de pentadienoilo	Azul rojizo	Nylon	como ejemplo 5
67	ácido 1-amino-4-(4'- β -aminoetilanolino)antraquinona-2-sulfónico.	"	"	"	"
68	ácido 1-amino-4-(4'- β -aminoetoxianilino)antraquinona-2-sulfónico	"	"	Lana	como ejemplo 19
69	ácido 1-amino-4-(3'- β -metilaminoetilsulfonilanolino)antraquinona-2-sulfónico	"	"	"	"
70	ácido 1-amino-4-(3'- β -aminoetilsulfonilanolino)antraquinona-2-sulfónico	"	"	"	"
71	ácido 1-amino-4-(3'- β -aminoetilsulfonilmetil)anolino/antraquinona-2-sulfónico	"	"	"	"
72	ácido 1-amino-4-(3'- β -aminoetilsulfonilmetil)-4'-metilanolino/antraquinona-2-sulfónico.	"	"	"	"
73	ácido 1-amino-4-(3'- β -aminoetilsulfonilmetil)-4'-metoxianilino/antraquinona-2-sulfónico.	"	"	"	"
74	ácido 1-amino-4-(4'-bencilaminoanolino)antraquinona-2,3'-disulfónico	"	"	"	"
75	ácido 1-amino-4-(4'- β -hidroxi-etilaminoanolino)antraquinona-2,3'-disulfónico.	"	"	"	"
76	Mezcla de ácido 1-amino-4-(4'-aminoanolino)-antraquinona-2,5-(y 8)-disulfónico.	"	Azul "verdoso"	"	como ejemplo 5
77	Mezcla de ácido 1-amino-4-(4'- β -aminobencil)anolino/antraquinona-2,5 (y 8)-disulfónico.	"	"	Algodón	como ejemplo 7





Ej.78	Mezcla ácido 1-amino-4- $\sqrt{4}$ '-(4"-aminofenilsulfonil)anilino/antraquinona-2,5 (y 8)disulfónico	"	"	"	"
79	Mezcla ácido 1-amino-4- $\sqrt{4}$ '(4"-aminofenoxi)anilino/antraquinona-2,5-(y 8) (disulfónico)	cloruro de pentadienoilo	Azul verde	Algodón	Como ejemplo 7
80	Mezcla ácido 1-amino-4- $\sqrt{4}$ '-(4"-aminofeniltio)-anilino/antraquinona-2,5 (y 8)-disulfónico	"	"	"	"
81	Mezcla ácido 1-amino-4-(4"-aminodifenilamino)antraquinona-2,3", 5(y 8) trisulfónico.	"	"	"	"
82	Mezcla ácido 1-amino-4-(4"-aminodifenilamino)-antraquinona-2,2", 3',5(y 8)-tetrasulfónico	"	"	"	"
83	ácido 1-amino-4- $\sqrt{4}$ '-(4"-aminoestiril)anilino/antraquinona-2,2", 3'-trisulfónico	"	"	"	"
84	ácido 1-amino-4-(4"-aminodifenilamino)antraquinona-2,2",3'-trisulfónico	"	Azul rojizo	"	"
85	ácido 1-amino-4- $\sqrt{4}$ '-(4"-aminofenilazo)-anilino/antraquinona-2,2"-disulfónico	"	Verde	"	"

EJEMPLO 86

Por el método del Ejemplo 3, se diazotaron 3,64 partes de 4-amino-2,5-diclorobencenosulfon-N(φ-pentadienoilamino)etilamida. A la solución diazoica así obtenida, se le añade, durante 10 minutos y a 0-5°C, una solución de 2,39 partes de ácido 2-amino-8-naftol-6-sulfónico, en 35 partes de



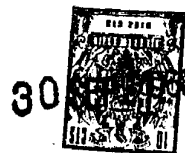
agua con 1,6 partes de carbonato sódico. Después -
de agitar durante 15 minutos, el pH de la mezcla se
eleva a 5 por la adición de una solución acuosa de
acetato sódico, y después de agitar durante otras -
5. 2 horas, el producto se separa por filtración, se
lava con salmuera al 2,5% y se purifica por disolu-
ción en una mezcla de 600 partes de agua y 120 par-
tes de acetona y precipitación con 20 partes de clo-
ruro sódico. El producto se recoge y se seca en un
10. desecador de vacío.

En lugar de las 3,64 partes de -
4-amino-2,5-diclorobencenosulfon-N(ϕ-pentadienoil)
etilamida usadas en el Ejemplo anterior, pueden em-
plearse 3,78 partes de 4-amino-2,5-diclorobenceno-
15. sulfon-N(ϕ-sorboilamino)etilamida.

Los colorantes pentadienoilamino
o sorboilamino así obtenidos, pueden aplicarse a te-
jidos de nylon 6 o de lana de Australia asargados,
por el método descrito en el Ejemplo 5, obteniéndose
20. se coloraciones de buena resistencia a la transpira-
ción y allavado enérgico.

EJEMPLO 87

Por el método del Ejemplo 3, se
diazotan 3,64 partes de 4-amino-2,5-diclorobenceno-
25. sulfon-N-(ϕ-pentadienoilaminoetil)amida. La solu-
ción diazoica así obtenida se agrega, durante 15 mi-
nutos, a una solución agitada de 2,59 partes de N-
ϕ-sulfatoetil-N-etil-m-toluidina en una mezcla de
25 partes de agua y 3,5 partes de ácido clorhídrico
30. 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 salmuestra al 5% que contenga 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 enérgico.

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.

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 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 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.

5. El ácido 3-pentadiencilamino-anilina-6-sulfónico empleado en el Ejemplo anterior, se
obtiene acilando ácido 2,4-diaminobenceno sulfónico,
con cloruro de pentadiencilo en solución en acetona
acuosa.

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

EJEMPLO 89

15. Se agita, de 0 a 5°C, una solución
de 3,7 partes de ácido 3-pentadiencilaminoanilino-6-
sulfónico en 100 partes de agua y 3 partes de ácido
clorhídrico acuoso al 36%, y se diazota por la adi-
ción de una solución de 0,7 partes de nitrito sódico
en 5 partes de agua.

20. A la solución diazoica agitada -
se le agrega, durante 20 minutos y a 0-5°C, una so-
lución de 2,8 partes de la sal sódica del ácido 2-ami-
no-8-naftol-6-sulfónico, en 100 partes de agua. Des-
pués 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.

25. El producto se aplica a tejido de
30. lana, por el método del Ejemplo 19. Se obtiene un -

**POOR
QUALITY**



teñido rojo de buena resistencia a la transpiración y al lavado.

EJEMPLO 90

5. 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.
10. 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
15. cloruro sódico. El producto se separa por filtración, se lava con solución de salmuera al 10%, y se seca.
20. 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 nitroben
25. ceno-2-sulfón(4'-acetil-N-metilamino)anilida, seguida por acilación de la nitroben
30. ceno-2-sulfón(4'-N-metil-amino)anilida resultante, con cloruro de penta dienoilo en solución acuosa de acetona a un pH de 7-8 y reducción mediante hierro de la nitroben
30. ceno-2-sulfon(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

**POOR
QUALITY**



transpiración y al lavado.

EJEMPLO 91 .

5. 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.

10. 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 nitrobenzeno-2-sulfón(4'-pentadienoil-N-metilamino)anilida, con sulfato de dimetilo en solución acuosa de hidróxido sódico, y
15. reducción mediante hierro de la nitrobenzeno-2-sulfón(4'-pentadienoil-N-metilamino)-N-metil-anilida resultante.

20. 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.

EJEMPLO 92

25. Una solución de 1,96 partes de ácido 3-acetilaminoanilina-6-sulfónico y 0,7 partes de nitrilo sódico en 100 partes de agua, se añade a una mezcla 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-pentadienoilo-8-naftol-3,6-disulfónico en 100 partes de agua,
30.



por debajo de 5°C. El pH de la mezcla se eleva -
lentamente a 6-7 por adición de solución acuosa de
hidróxido sódico. Después de agitar durante 2 ho-
ras, el producto se precipita por la adición de 20
5. 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 adi-
ción de 20 partes de cloruro sódico, filtración y la
vado con salmuera. El producto se seca a la tempe-
ratura ambiente, en vacío. El ácido 1-H-pentadieno
10. ilamino-8-naftol-3,6-disulfónico, se obtiene del mo
do siguiente:

se disuelven 7,22 partes de ácido 1-amina-
8-naftol-3,6-disulfónico, en una mezcla de 114 par-
tes de agua y 80 partes de acetona, que contenga 5 -
15. 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 -
20. hasta que la mayor parte de la acetona se ha evapo-
rado, y el producto se precipita por la adición de
20 partes de cloruro potásico. El producto se agi-
ta luego durante 2 horas a 20°C, se separa por fil-
tración y se seca a 40°C.

25. El colorante se aplica a tejido de
lan, por el método del ejemplo, 5. Se obtiene un te-
ñido en Rojo Brillante, de muy buena resistencia al
lavado y al envasado.

La Tabla siguiente proporciona nue
30. vos ejemplos de tintes azoicos de este invento, que

30 SEP



se obtienen diazotando las aminas aromáticas primarias que figuran en 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.



Ej.93	ácido 3-sorboila minoanilina-6- sulfónico	1-(2'-clorofe nil)-3metil-5 -pirazolona	Amarillo - verdoso - brillante	Mylon 6	Mét. Ejem- plo 5
94	ácido 3-pentadie noilamino-anilina -6-sulfónico	ácido 2-N-me- tilamino-8-naf- tol-6-sulfóni- co.	Rojo	Lana	"
95	id.	ácido-1-aceti- lamino-8-naf- tol-3,6-disul- fónico	Rojo azula do.	"	"
96	id.	ácido 1-penta- dienoila-amino-8- naftol-3,6-disul- fónico	Rojo	Algodón	" 7
97	anilina	"	"	Lana	" 5
98	4-pentadienoila- mino-2,6-dicloro nilina	ácido 2-amino-8- naftol-6-sulfóni- co.	"	Nylon 6	"
99	3-fenil-5-amino- 1,2,4-tiadiazol	N-etil-N(2'-N'- metil-N'-sorboi- laminoetil)anili- na	"	"	" 1
100	2-aminobenzotiazol	"	Rojo azula do	"	"
101	ácido 3-pentadie- noilamino-anilina -6-sulfónico	1-(2',5'-dicloro -4'-sulfo)fenil- 3-metil-5-pirazo- lona	Amarillo	Lana	" 19
102	id.	1-fenil-3-metil- 5-pirazolona	"	"	" 5
103	id.	ácido 2-naftila- mina-6-sulfónico.	Naranja	"	"
104	id.	2-acetilamino-5- naftol-7-sulfóni- co	"	Algodón	" 7

EJEMPLO 105

El colorante pentadienoil del -
ejemplo 57 se incorpora a una pasta para el estam-
pado de acuerdo con la fórmula:



Colorante 0,4 partes

Agua 37,4 partes

Sulfato amónico 2,4 partes

espesador de emulsión 18 partes

5. espesador de goma de algarroba modificada (denominado Indalca PA3), en solución al 9% 12 partes.

dipereftalato de butilo dterciario 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 50°C, en una solución de 2 partes de un detergente aniónico 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

25. Un tejido de algodón blanqueado, se hace pasar a través de una solución de 1 parte de dipereftalato de butil dterciario 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 úrea 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 -

**POOR
QUALITY**



solución de 2 partes de detergente aniónico en 1000 partes de agua.

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

5. EJEMPLO 107

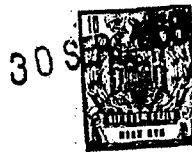
El colorante pentadiencilo, producido del ejemplo 1, se aplica a hebra de poli-propileno ("comercialmente llamada "Ulstron") por un método de coloración análogo al del ejemplo 1 para el tejido de triacetato de celulosa. Se obtiene un tejido amarillo, y una proporción apreciable del colorante permanece 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 pentadiencilo, producto del ejemplo 1, en un baño de tinción 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 tiñen 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.

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 du-

**POOR
QUALITY**



5. rante 10 minutos a 60°C en una solución de 2 partes de detergente sintético aniónico en 1000 partes de agua, se aclara y se seca. Se tñe en un tono Amari llo Brillante de excelente resistencia a la extracción con piridina y a un ensayo de estabilización mediante calor seco realizado a 210°C, 30 segundos.

10. 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

15. 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 pentadiencilo 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
20. 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 hylón se tñe en un tono rojo azulado y se aclara en agua a 60°C y se seca.

25. 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 azubada y se comprueba que tiene una resistencia muy superior a la
30. extracción en el punto de ebullición, con una solu-



ción que contenga 50 partes de piridina y 150 partes de agua, en comparación con la superficie no radiada.

EJEMPLO 110

5. El tejido de nylon tejido 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 2,5 V, un voltaje de aceleración de 60 kV y una corriente del haz de 50 μ A durante 20 segundos.
10. 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.
15. EJEMPLO 111
20. 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 pentadienoilaminofenilazoacetanilida (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 dietileno glicoldimetílico, destilado. La polimerización se -
25. sigue eficazmente por cromatografía y acusa la conversión casi completa a polímero. El polímero se - aisla a continuación por la adición de 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 in-
30. corporación en materiales plásticos tales como polie



tileno, proporcionando tonalidades amarillas de buenas propiedades de resistencia.

EJEMPLO 112

Un tejido en bruto de tereftalato

5. de polietileno se estampa con una pasta de estampado preparada de acuerdo con la fórmula siguiente:

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

(Las dispersiones acuosas se preparan moviendo con gravilla las cantidades adecuadas de sólido y agua junto con 4 partes de la sal disódica de ácido metileno dinaftaleho sulfónico).

20. 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.

25. 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.

30.

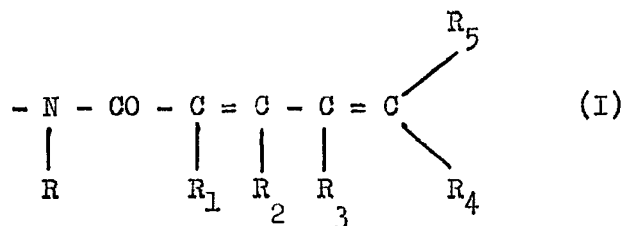


30 SEP 1968

N O T A

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 patentes presentadas en Inglaterra con fechas 19 de abril de 1.967 y 27 de septiembre de 1.967, bajo los números 18006/67 y 43932/67, acogiéndose por 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 solicita Patente de Invencción por 20 años en España sobre: "PROCEDIMIENTO PARA TERNIR MATERIALES FIBROSOS"; caracterizándose por lo siguiente:

1ª.- Procedimiento para tener materiales fibrosos, o películas polímeras, caracterizado porque comprende aplicar a dichos materiales fibrosos o películas polímeras, un colorante que contiene, por lo menos, un grupo de fórmula I,



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, indepe



5. dientemente, representa 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; cada uno de dichos grupos está directamente acoplado a un átomo de carbono presente en el colorante, y por lo menos, un grupo solubilizante en agua en presencia de un agente susceptible de inducir la polimerización de compuestos etilénicamente insaturados.

10. 2ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho agente inductor de polimerización comprende un compuesto generador de radicales libres o los componentes de un sistema generador con radicales libres.

15. 3ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque el material fibroso o película polimérica, se expone a un haz electrónico o a la radiación de un generador de rayos ultravioletas, X o Gamma, después de la coloración.

20. 4ª.- Procedimiento, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el agente inductor de polimerización se utiliza en una proporción de 1 a 500% sobre la base del peso de tinte usado.

25. 5ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el colorante se usa junto con uno o más compuestos distintos que contengan por lo menos un grupo olefínico polimerizable.

30. 6ª.- Procedimiento, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque com-



prende aplicar al material fibroso o a la película -
polímera, un agente susceptible de inducir la polime-
rización de compuestos polimerizables etilénicamente
insaturados.

5. 7ª.- Procedimiento, según las rei-
vindicações anteriores, caracterizado porque com-
prende el polimerizar un colorante que contiene por
lo menos un grupo de fórmula I por tratamiento con -
uno o más compuestos susceptibles de producir radica-
les libres.

10. 8ª.- Procedimiento, según las rei-
vindicación 7, caracterizado porque la polimeriza-
ción se realiza en ausencia de un material fibroso o
película polímera.

15. 9ª.- Procedimiento para teñir ma-
teriales fibrosos; tal y como queda sustancialmente
descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de ochenta y
cinco hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 30 SEP. 1968
IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES
LIMITED,
J. GOMEZ ACEBO Y MODEI
E. P. Firmado: F. Hernández Rula

**POOR
QUALITY**