



25

Int. Cl.: D06P

P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA TEÑIR O ESTAMPAR MATERIALES ORGÁNICOS CON COLORANTES AZOICOS DE DESARROLLO", a favor de la firma suiza CIBA-GEIGY AG., residente en BASILEA (Suiza)

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

La invención se refiere a un procedimiento para teñir y estampar materiales orgánicos, con colorantes de desarrollo, donde estos son colorantes azoicos, que contienen en calidad de componente de copulación un radical heterocíclico de seis miembros con un átomo de nitrógeno del anillo, así como los materiales orgánicos teñidos y estampados con estos colorantes de desarrollo.

5. El procedimiento para teñir y estampar con colorantes de desarrollo substantivos es conocido desde hace mucho tiempo. Los primeros ensayos [DRP 14950 (1880), patentes

10.



- británicas 2757 (1880), 1638 (1881), 2946 (1882), 2580 (1885)] condujeron a la llamada técnica del teñido en frío" que en el estampado ha jugado un papel transitorio. En este método se utilizó en calidad de componentes de copulación
5. el 2-naftol. Mediante variación del componente diazoico se puede influenciar el tono de color. En el estampado no era difícil secar la materia impregnada con solución de 2-naftol sódico, estamparla luego con la solución diazoica más espesa y eliminar por lavado el 2-naftol sódico que permanece
 10. sobre la parte no estampada. En la tintorería en cambio fue difícilmente posible secar homogéneamente los hilados impregnados con solución de 2-naftol sódico, no pudiendo migrar el 2-naftol no fijado de las posiciones humedecidas a secar, y lográndose una tinción homogénea mediante desarrollo
 15. con un componente diazoico. La solidez de las tinciones y estampados obtenidos fueron sin embargo a menudo deficientes, en especial la solidez al roce, al lavado, al cloro y a la luz. Una desventaja de aplicación es la inestabilidad de la solución de 2-naftol alcalina y la rápida oxidación
 20. al aire del género teñido. Un progreso especial conduce a la utilización de arilamidas de ácido 2,3-oxinaftoico [DRP 256.999, 261.594] en calidad de componente de copulación.

- Estas son substantivamente más significativas que el 2-naftol, y por ello se disponen en la solución alcalina
25. substantivamente sobre las fibras de algodón. Sus soluciones y los géneros con ello impregnados son estables y las tinciones son esencialmente más solidas. Los productos son insolubles y se utilizan esencialmente con los pigmentos azoicos exentos de metal. Son de color muy intenso, muy pu-

416264

- 3 -



ros en tono y se caracterizan por buena solidez a la luz.

Mediante la elección de aminas diferentes se pueden originar cuantiosas arilamidas del ácido 2-hidroxi-3-naftoico y correspondientes matices de color muy diferentes. En

5. calidad de componentes diazoicos se pueden utilizar anilinas, bendidinas, éteres aminodifenílicos, aminas aminodifenílicas y aminoazobencenos diazoados. Los compuestos de diazonio pueden estabilizarse como sales, por ejemplo como sales metálicas.
10. Para el ulterior desarrollo de esta clase de colorantes, que en su significación arrinconó los antiguos "colores en frío", fueron no solo más decisivos en su mejor solidez, sino que también resistieron la posibilidad de preparar con su ayuda tinciones de hilados. Ya el representante unitario de las arilamidas de ácido 2,3-oxinaftoico, la anilida, da una substantividad media de aproximadamente el 12%. Esta substantividad posibilitó también desarrollar con solución diazoica primeras capas no secadas del todo, sin separar las primeras capas antes de la copulación de la fibra.
15. Con ello se dió la posibilidad de teñir sin dificultades hilados así como husadas y algodón suelto. Por ello este procedimiento ha mostrado clara ventaja frente a la técnica más antigua. Además se ha encontrado una amplia utilización en la tintorería textil y ha permanecido hasta hoy como el
20. procedimiento más importante para los colorantes de desarrollo.
25. Sin embargo al procedimiento arriba descrito se le han encontrado desventajas esenciales. Para la solución de los naftoles son necesarios por lo menos 2 moles de lejía de so-

Sin embargo al procedimiento arriba descrito se le han encontrado desventajas esenciales. Para la solución de los naftoles son necesarios por lo menos 2 moles de lejía de so-



416264

- sa por mol de arilamida de ácido 2,3-oxinaftoico. Además, las sales de los naftoles hidrolizan más o menos fácilmente según la constitución, de forma que es necesaria para la solución un exceso en lejía de sosa. Además en la práctica se
5. utilizan dos o más (hasta 16) moles de lejía de sosa por mol de naftol según cada diferencia de tendencia a hidrolización. Las soluciones de los naftoles son por ello fuertemente alcalinas. Sin embargo ya que las soluciones fuertemente alcalinas dañan las fibras de lana, no se puede teñir lana
10. según el procedimiento descrito.

Otra desventaja consiste en que para preparar todos los matices doseados se debe utilizar diferentes componentes de copulación. Los componentes de copulación usuales abarcan dos tipos de compuestos:

15. (1) arilamidas de ácido o-hidroxi-carboxílico, la mayor parte de arilaminas de ácido 2,3-oxinaftoico, para todos los tonos de color además de amarillo, anaranjado y rojo, y (2) Arilamidas de ácido acilacético, que copulan en el grupo de metileno reactivo para tonos de color amarillo, anaranjado y rojo (en conexión con el procedimiento descrito se designa también estos compuestos como algunos derivados de ácido oxibencil-carboxílico del grupo (1) en la técnica en calidad de "naftoles"). En el estampado de colores, que deben contener un matiz amarillo y otro no amarillo era necesaria la utilización de dos componentes de copulación. Ya que también en macena de los matices no amarillos, como verde, azul, violeta, etc., se utilizan naftoles diferentes, se recubrieron para el estampado en varios colores eventualmente más de dos componentes de copulación diferentes, que
- 20.
- 25.

416264

- 5 -



sin embargo no se unian uno junto al otro.

Es notorio que las desventajas citadas son de gran importancia. Por una parte no se pueden teñir o bien estampar según el procedimiento los textiles de lana valiosos y

5. sus mezclas, y por otra parte no se puede preparar ningún estampado, que contenga tonos amarillos junto a no amarillos, por ejemplo azules. Sin embargo tales estampados de varios colores pueden prepararse mediante la ayuda de otras clases de colorante. Así se puede hacer una tinción amarilla (fondo amarillo) sobre género neftolado, por ejemplo
10. con ayuda de un colorante reactivo, y luego lograr los matices usuales deseados mediante componentes diazoicos correspondientes de estampado. Tal procedimiento lleva sin embargo a un gasto muy elevado en forma indeseada en el trabajo,
15. incomoda en el servicio de teñido y adicionalmente encarece el material textil teñido.

- Por consiguiente existía la necesidad de encontrar un procedimiento para teñir y estampar mediante colorantes de desarrollo, que mostrase las ventajas del procedimiento conocido, por ejemplo tinciones que diesen por lo menos igual
20. buena solidez, según las cuales pudiese teñirse igualmente bien algodón como lana y eventualmente otras fibras textiles y en que para todos los tonos de color con muy pocos componentes de copulación se cumpliera lo más posible incluso
25. con solamente uno.

Ahora se ha encontrado que al llevar sobre el material orgánico a teñir o a estampar, sucesivamente en cualquier sucesión o simultáneamente y al copular conjuntamente, donde la copulación se realiza por ello sobre el material orgá-



nico a teñir o bien al estampar mediante componentes diazoicos y componentes de copulación heterocíclicos, que contienen un radical heterocíclico de 6 miembros con un átomo de nitrógeno del anillo, se obtiene un procedimiento, que cumple

5. ampliamente los requisitos arriba previstos. De preferencia se introducen primero los componentes de copulación heterocíclicos, y sobre el material orgánico previamente preparado de tal forma actúan a continuación los componentes diazoicos.

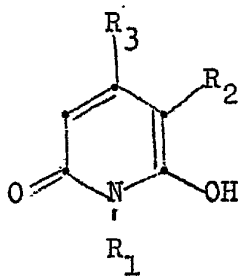
10. Representantes especialmente valiosos de los componentes de copulación específicos permiten preparar todos los tonos de color desde amarillo claro hasta negro sobre el material orgánico solo mediante variación de los componentes diazoicos, de modo que se pueden proponer sistemas tintóreos exentos

15. de lagunas, que solo contienen un único componente de copulación.

Estos componentes de copulación heterocíclicos de seis miembros específicos corresponden en especial a la fórmula

(1)

20.



(1)

25.

en la que los sustituyentes R_1 , R_2 y R_3 tienen las significaciones siguientes:

416264

- 7 -



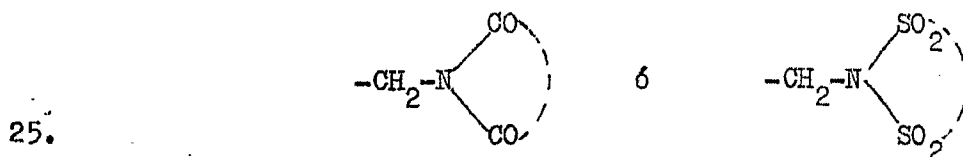
- R₁ hidrógeno, un grupo de alquilo eventualmente substituido, como metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, hidroxietilo, cianoetilo o un grupo de alquilo substituido mediante halógeno, como fluor, cloro o bromo, hidroxilo, un grupo de alcoxilo, como metoxilo, etoxilo, propiloxilo, isopropiloxilo o hidroxietoxilo, un grupo de amonio cuaternario, como el grupo de trimetilamnio o un grupo de acilamino como acetilamino, cloroacetilamino o benzoilamino, un grupo de aciloaminoalquilo, en el que el radical de acilo es fibrorreactivo, como cloroacetiloaminometilo, alfa,beta-dibromopropionilaminoetilo o 2,4-diclorotriacínil-(6)-aminoetilo, un grupo de aralquilo, como bencilo, un radical de arilo, como fenilo, 1-naftilo o 2-naftilo, 2,5-diclorofenilo o 3-sulfofenilo, un radical heterocíclico, como el radical de la 1-fenil-3-metil-pirazolona-(5) o de la piridina, un radical de alquilenno, que enlaza el radical de la fórmula (1) con otro radical heterocíclico de igual clase, un grupo amino, por ejemplo H₂N, un grupo de alquilamino, N,N-dialquilamino, N-alquil-N-arilamino, arilamino, como metilamino, N,N-dietilamino, N,N-dicianoetilamino, fenilamino, N-metil-N-fenilamino o N,N-difenilamino.
5. R₁ hidrógeno, un grupo de alquilo eventualmente substituido, como metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, hidroxietilo, cianoetilo o un grupo de alquilo substituido mediante halógeno, como fluor, cloro o bromo, hidroxilo, un grupo de alcoxilo, como metoxilo, etoxilo, propiloxilo, isopropiloxilo o hidroxietoxilo, un grupo de amonio cuaternario, como el grupo de trimetilamnio o un grupo de acilamino como acetilamino, cloroacetilamino o benzoilamino, un grupo de aciloaminoalquilo, en el que el radical de acilo es fibrorreactivo, como cloroacetiloaminometilo, alfa,beta-dibromopropionilaminoetilo o 2,4-diclorotriacínil-(6)-aminoetilo, un grupo de aralquilo, como bencilo, un radical de arilo, como fenilo, 1-naftilo o 2-naftilo, 2,5-diclorofenilo o 3-sulfofenilo, un radical heterocíclico, como el radical de la 1-fenil-3-metil-pirazolona-(5) o de la piridina, un radical de alquilenno, que enlaza el radical de la fórmula (1) con otro radical heterocíclico de igual clase, un grupo amino, por ejemplo H₂N, un grupo de alquilamino, N,N-dialquilamino, N-alquil-N-arilamino, arilamino, como metilamino, N,N-dietilamino, N,N-dicianoetilamino, fenilamino, N-metil-N-fenilamino o N,N-difenilamino.
10. R₁ hidrógeno, un grupo de alquilo eventualmente substituido, como metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, hidroxietilo, cianoetilo o un grupo de alquilo substituido mediante halógeno, como fluor, cloro o bromo, hidroxilo, un grupo de alcoxilo, como metoxilo, etoxilo, propiloxilo, isopropiloxilo o hidroxietoxilo, un grupo de amonio cuaternario, como el grupo de trimetilamnio o un grupo de acilamino como acetilamino, cloroacetilamino o benzoilamino, un grupo de aciloaminoalquilo, en el que el radical de acilo es fibrorreactivo, como cloroacetiloaminometilo, alfa,beta-dibromopropionilaminoetilo o 2,4-diclorotriacínil-(6)-aminoetilo, un grupo de aralquilo, como bencilo, un radical de arilo, como fenilo, 1-naftilo o 2-naftilo, 2,5-diclorofenilo o 3-sulfofenilo, un radical heterocíclico, como el radical de la 1-fenil-3-metil-pirazolona-(5) o de la piridina, un radical de alquilenno, que enlaza el radical de la fórmula (1) con otro radical heterocíclico de igual clase, un grupo amino, por ejemplo H₂N, un grupo de alquilamino, N,N-dialquilamino, N-alquil-N-arilamino, arilamino, como metilamino, N,N-dietilamino, N,N-dicianoetilamino, fenilamino, N-metil-N-fenilamino o N,N-difenilamino.
15. R₁ hidrógeno, un grupo de alquilo eventualmente substituido, como metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, hidroxietilo, cianoetilo o un grupo de alquilo substituido mediante halógeno, como fluor, cloro o bromo, hidroxilo, un grupo de alcoxilo, como metoxilo, etoxilo, propiloxilo, isopropiloxilo o hidroxietoxilo, un grupo de amonio cuaternario, como el grupo de trimetilamnio o un grupo de acilamino como acetilamino, cloroacetilamino o benzoilamino, un grupo de aciloaminoalquilo, en el que el radical de acilo es fibrorreactivo, como cloroacetiloaminometilo, alfa,beta-dibromopropionilaminoetilo o 2,4-diclorotriacínil-(6)-aminoetilo, un grupo de aralquilo, como bencilo, un radical de arilo, como fenilo, 1-naftilo o 2-naftilo, 2,5-diclorofenilo o 3-sulfofenilo, un radical heterocíclico, como el radical de la 1-fenil-3-metil-pirazolona-(5) o de la piridina, un radical de alquilenno, que enlaza el radical de la fórmula (1) con otro radical heterocíclico de igual clase, un grupo amino, por ejemplo H₂N, un grupo de alquilamino, N,N-dialquilamino, N-alquil-N-arilamino, arilamino, como metilamino, N,N-dietilamino, N,N-dicianoetilamino, fenilamino, N-metil-N-fenilamino o N,N-difenilamino.
20. R₁ hidrógeno, un grupo de alquilo eventualmente substituido, como metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, hidroxietilo, cianoetilo o un grupo de alquilo substituido mediante halógeno, como fluor, cloro o bromo, hidroxilo, un grupo de alcoxilo, como metoxilo, etoxilo, propiloxilo, isopropiloxilo o hidroxietoxilo, un grupo de amonio cuaternario, como el grupo de trimetilamnio o un grupo de acilamino como acetilamino, cloroacetilamino o benzoilamino, un grupo de aciloaminoalquilo, en el que el radical de acilo es fibrorreactivo, como cloroacetiloaminometilo, alfa,beta-dibromopropionilaminoetilo o 2,4-diclorotriacínil-(6)-aminoetilo, un grupo de aralquilo, como bencilo, un radical de arilo, como fenilo, 1-naftilo o 2-naftilo, 2,5-diclorofenilo o 3-sulfofenilo, un radical heterocíclico, como el radical de la 1-fenil-3-metil-pirazolona-(5) o de la piridina, un radical de alquilenno, que enlaza el radical de la fórmula (1) con otro radical heterocíclico de igual clase, un grupo amino, por ejemplo H₂N, un grupo de alquilamino, N,N-dialquilamino, N-alquil-N-arilamino, arilamino, como metilamino, N,N-dietilamino, N,N-dicianoetilamino, fenilamino, N-metil-N-fenilamino o N,N-difenilamino.
25. R₂ hidrógeno, un grupo de alquilo, como metilo, etilo, propilo o ciclohexilo, ciano, nitro, nitroso, H₂N, un grupo acilamino, como acetilamino, propionilamino o benzoilamino, y sobre todo un grupo acilamino, en el que el radical de acilo es fibrorreactivo, como cloroacetilamino, alfa-bromoacriloilamino, alfa,beta-dibromo-

416264

- 8 -



- propionilamino, 2,4,5-tricloropirimidil-(6)-amino, 2,6-difluor-5-cloro-pirimidil-(4)-amino, 2,2,3,3-tetrafluorciclobuil-(1)-carbonilamino, 2,2,3,3-tetrafluorciclobutil-(1)-acriloilamino, 2,4-diclorotriacnil-(6)-amino o 2-cloro-4-amino-triacnil-(6)-amino, un grupo de alquilcarbonilo o arilcarbonilo, como acetilo, propionilo o benzoilo, un grupo de sulfonilo, como metilsulfonilo, un grupo de aminosulfonilo, como N-metilaminosulfonilo o N,N-dietilaminosulfonilo, un radical de alcoxicarbonilo o ariloxicarbonilo, como metoxicarbonilo, etoxicarbonilo, beta-etoxietoxicarbonilo o fenoxicarbonilo, un grupo de aminocarbonilo, como aminocarbonilo, N-metilaminocarbonilo o fenilaminocarbonilo, un átomo de halógeno, como fluor, cloro o bromo, un grupo de sulfoalquilo, como sulfometilo, 1-sulfoetilo, 1-sulfometilo, un grupo de acilaminometilo, en el que el radical de acilo corresponde de preferencia a la fórmula $-CO-R-X$, en donde R es un grupo de alquileo, de preferencia un grupo de metileno, y X es un átomo de halógeno, un grupo amino cuaternizado o un grupo sulfo, como $-COCH_2Cl$, $-COCH_2N^{(+)}(R'R''R''')$ o $-COCH_2SO_3H$, un grupo de la fórmula



en donde los dos grupos $-CO-$ o bien $-SO_2$ en posición vecina

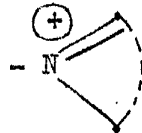
416264

- 9 -



están enlazados a un anillo aromático de preferencia de 6 miembros, el grupo sulfónico o carboxílico, un grupo amínico cuaternizado o un grupo de la fórmula

5.



10. en la que el átomo de nitrógeno es parte de un anillo de 5 o de preferencia de 6 miembros, que puede contener todavía otros heteroátomos, como átomos de nitrógeno o de oxígeno, por ejemplo el radical de piridina, piperidina y benzimidazol.

15. R_3 hidrógeno, un grupo de alquilo, como metilo, etilo, propilo, isopropilo, hidroxietilo, metoxietilo, cianoetilo o butilo, un radical de aralquilo, como bencilo, un radical de arilo, como fonilo, 3-clorofenilo, 3-sulfofenilo, 1-naftilo o 2-naftilo, un radical heterocíclico, como benzotiazolilo o tiadiazolilo, el grupo ciano, un radical de alcoxicarbonilo o ariloxicarbonilo, como metoxicarbonilo o fenoxicarbonilo, un grupo de aminocarbonilo, como aminocarbonilo, N-metilaminocarbonilo, N,N-dimetilaminocarbonilo, N-etilaminocarbonilo, N,N-dicianoetilaminocarbonilo, N,N-dihidroxietilaminocarbonilo, N-fenilaminocarbonilo o N,N-difenilaminocarbonilo, un radical de alcoxicarbonilmetilo o ariloxicarbonilmetilo, como metoxicarbonilmetilo o etoxicarbonilmetilo, el grupo cianometilo, un grupo de acilometilo, como acetilmetilo, bencilcarbonilmetilo benzoilmetilo, un grupo de aminocarbonilmetilo, como N,N-dimetilaminocarbonilmeti-

20.

25.

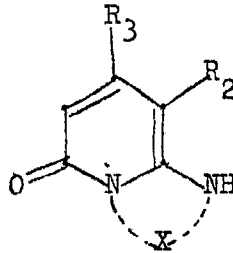


lo, el grupo de carboxilo o el grupo de hidroximetilo.

En calidad de componentes de copulación pueden además entrar en consideración sistemas bicíclicos de la fórmula

(2)

5.



(2)

10.

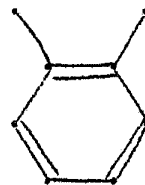
en la que

R_2 y R_3 tienen las mismas significaciones indicadas en la explicación de la fórmula (1) y

15.

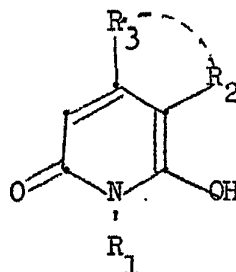
X significa un grupo $-(CH_2)_n-$, en donde n es igual a 2 ó 3, o un radical de la fórmula

20.



y de la fórmula (3)

25.



(3)

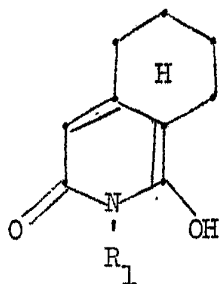


en la que

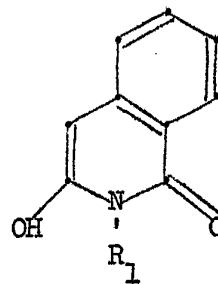
R_1 tiene la significación indicada en la explicación de la fórmula (1), y

5. R_2 y R_3 junto con el átomo de carbono del anillo de piridona, al que estén enlazados, forman un anillo de 5 ó 6 miembros, por ejemplo compuestos de las fórmulas

10.



y



15.

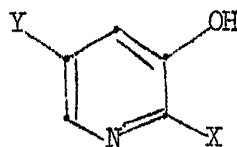
donde

R_1 tiene la significación indicada en la explicación de la fórmula (1), y

20. H indica en el anillo el estado totalmente hidrogenado del anillo respectivo.

Son además de significación los componentes de copulación de la fórmula (4)

25.



(4)

en la que

X significa un grupo de hidroxilo o amino e

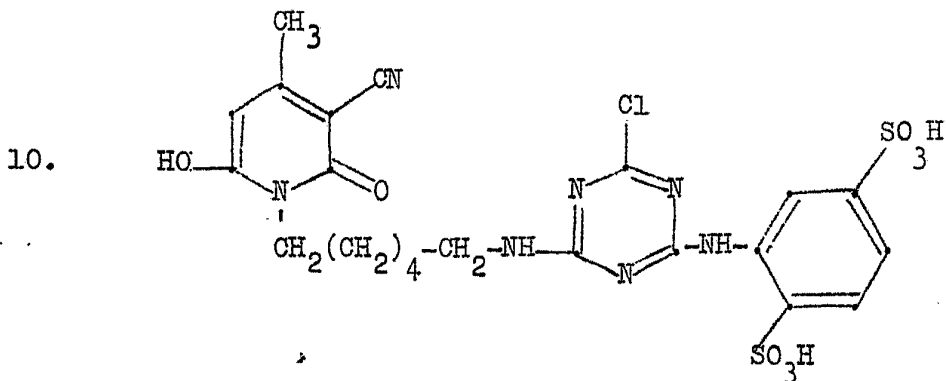
Y significa un átomo de hidrógeno o de halógeno, en



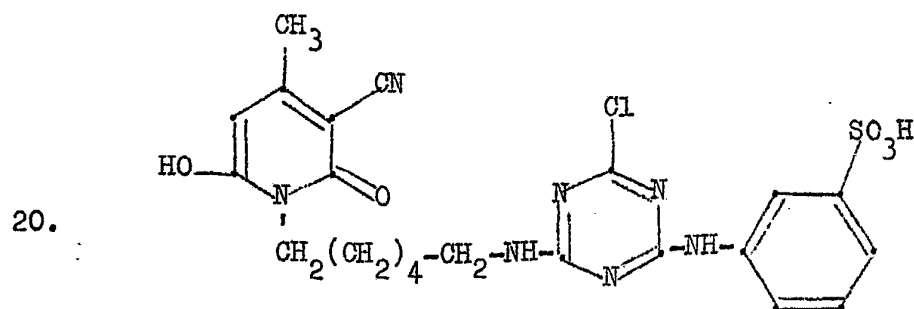
especial un átomo de bromo.

Componentes de copulación especialmente interesantes corresponden a la fórmula (1) y representan de preferencia aquellos compuestos, que contienen grupos sulfónicos, en especial se trata de los siguientes:

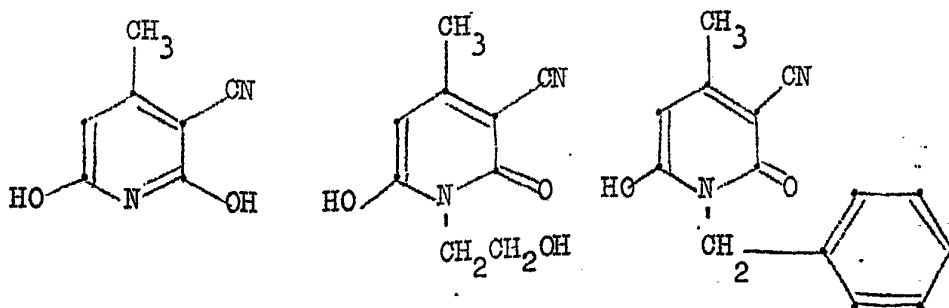
5.



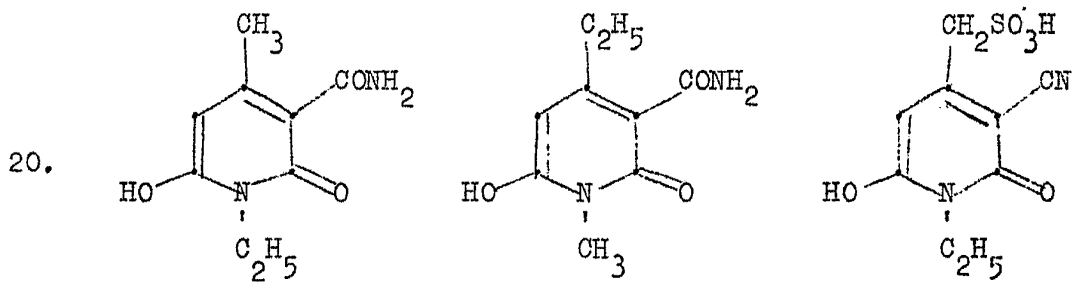
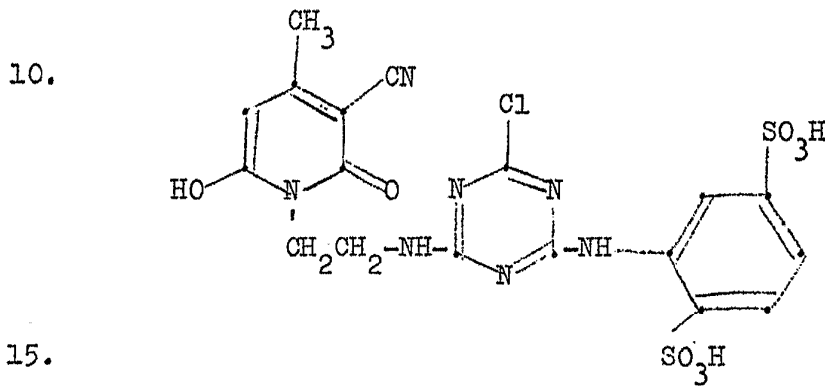
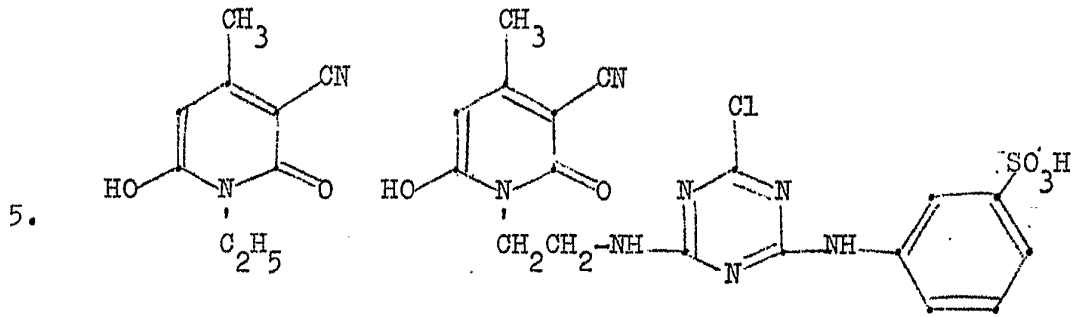
15.



25.

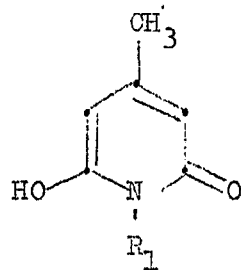


416264

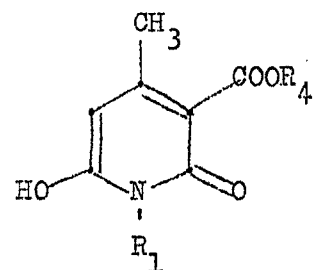


así como los compuestos de las fórmulas (5) y (6)

25.



y





donde

R_1 tiene la significación indicada en la explicación de la fórmula (1) y

R_4 significa un radical de alquilo o de arilo, como metilo, etilo, beta-etoxietilo o fenilo.

5.

Todos estos compuestos pueden existir en varias formas tautómeras. Para simplificar la descripción estos compuestos se representan solamente en una de estas formas tautómeras, Sin embargo es de subrayar explícitamente que la descripción, tanto aquí como a continuación, en especial on las reivindicaciones, se hace siempre referencia a compuestos en cualquiera de estas formas tautómeras.

10.

Estos componentes de copulación son en su gran parte conocidos o pueden obtenerse según métodos conocidos, por ejemplo como se describe en The Chemistry of Heterocyclic Compounds, Pyridine and its Derivatives, Parts I-IV Interscience Publishers Inc., Nueva York, Interscience Publishers Ltd., Londres; 1960-1964; además en Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft 29 (1896) página 655,

15.

así como en gran número de patentes, por ejemplo patentes británicas número 1.256.094 y 1.256.095; patentes holandesas números 71.06678, 71.09361, patente estadounidense n^o 3.471.506, publicaciones de las solicitudes de patentes alemanas números 1.964.690, 2.022.817, 2.118.945, 2.123.061, 2.141.449, así como las publicaciones de las solicitudes de patentes francesas números 2.025.723 y 2.027.586.

20.
25.

En calidad de componentes diazoicos, que son necesarios como segundos componentes para la síntesis de los colorantes, pueden utilizarse en especial los com-



puestos aminoarílicos conocidos por la química de los compuestos azoicos, en especial aminobencenos y amino-naftalina, especialmente son también apropiados para el procedimiento según la invención los componentes diazoicos usuales en el mercado o bien sus sales del procedimiento de naftol descrito al principio.

5.

En calidad de ejemplos se citan:

- clorhidrato de 2-cloroanilina,
- clorhidrato de 3-cloroanilina,
- 10. 2-nitroanilina,
- 3-nitroanilina,
- 4-nitroanilina,
- clorhidrato de 2-metoxianilina,
- 2,5-dicloroanilina,
- 15. 3,5-di-trifluorometilanilina,
- 2-cloro-5-trifluorometilanilina,
- clorhidrato de 2-metoxi-5-cloroanilina,
- clorhidrato de 2-metil-3-cloroanilina,
- clorhidrato de 2-metil-5-cloroanilina,
- 20. clorhidrato de 2-metil-4-cloroanilina,
- 2-nitro-4-cloroanilina,
- 2-trifluorometil-4-cloroanilina,
- 2-nitro-4-metilanilina,
- 2-nitro-4-metoxianilina,
- 25. 2-nitro-4-metoxianilina,
- 2-metil-4-nitroanilina
- 2-metil-5-nitroanilina,
- 2-metoxi-4-nitroanilina,
- 2-metoxi-5-nitroanilina,

416264

- 16 -



- 2-etilsulfonil-5-trifluorometilanilina,
3-etilsulfonil-6-metoxianilina,
3-N,N-diethylaminosulfonil-6-metoxianilina,
3-N-n-butylaminosulfonil-6-metoxianilina,
5. 1,4-diamino-2,6-diclorobenceno,
2,4-dimetil-3-nitroanilina,
2-metoxi-4-metil-5-nitroanilina,
2-cloro-4-ciano-5-metil-anilina,
clorhidrato de 2,5-dimetoxi-4-cianoanilina,
10. 4-fenilaminoanilina,
2-metoxi-4-fenilaminoanilina,
hidrosulfato de 4-(4'-metoxifenilamino)-anilina,
hidrosulfato de 4',4''-diamino-difenilamina,
2-fenilsulfonil-anilina,
15. 2-(4'-clorofenoxicarbonil)-anilina,
3-bencil-sulfonil-6-metoxianilina,
2,5-dietoxi-4-(2'-metil-fenoxiacetilamino)-anilina,
2,5-dimetoxi-4-(4'-metil-fenoxiacetilamino)-anilina,
2,5-dietoxi-4-(4'-metil-fenoxiacetilamino)-anilina,
20. 2-fenoxi-5-cloroanilina,
2-(4'-clorofenoxi)-5-cloroanilina o bien clorhidrato de
2-(4'-clorfenoxi)-5-cloroanilina,
4-aminoazobenceno,
clorhidrato de 4-aminoazobenceno,
25. 3-metoxi-aminoazobenceno,
clorhidrato de 2',3-dimetil-4-aminoazobenceno o bien
clorhidrato de 2,3'-dimetil-4-aminoazobenceno,
2,5-dimetoxi-4'-nitro-4-aminoazobenceno,
2-metil-5-metoxi-4,4'-diaminoazobenceno,



- 2-etil-5-metoxi-4-amino-4'-cloroazobenceno,
2-metil-5-metoxi-4-amino-2'-nitro-4'-metilazobenceno,
2-amino-4-metoxi-5-metil-2'-cloro-4'-nitroazobenceno,
2,5-dimetoxi-4-amino-2'-N,N-dietilaminocarbonil-4'-nitroazobenceno,
5. 2,5-dimetoxi-4-amino-2',6'-dicloro-4'-nitroazobenceno,
2-cloro-4-benzoilamino-5-metoxianilina,
2,4-dimetil-5-benzoilaminoanilina,
2-N,N-dietilaminosulfonil-4-benzoilamino-5-metoxianilina,
10. 2-metoxi-4-benzoilamino-5-metilanilina,
2,5-dimetoxi-4-benzoilaminoanilina,
2,5-dietoxi-4-benzoilaminoanilina,
bencidina, 3,3'-dimetilbencidina, 3,3'-dimetoxibencidina,
4-(1'-naftilazo)anilina,
15. 1-(2'-etoxifenilazo)-4-amino-naftalina,
2-metil-4-amino-5-etoxi-4'-(4''-aminofenilamino)-azobenceno
1-aminonaftalina,
2-aminonaftalina,
clorhidrato de 3-benzoilamino-4-metoxi-anilina y
20. 1-aminoanttaquinona.

Todos estos componentes, así como los componentes de copulación y los componentes diazoicos se utilizan en dependencia del tipo de aplicación en calidad de suspensiones o bien de soluciones.

25. El procedimiento propiamente dicho consiste en primero la "cubrición con el tinte de base", es decir la impregnación del material orgánico a teñir con uno de los dos componentes del colorante de desarrollo, por ejemplo con el componente de copulación, y segundo el

416264

- 18 -



"desarrollo" es decir la copulación con el segundo componente, por ejemplo con el componente diazoico, por tanto la "base de color" diazoada o bien la "sal de color" que se presenta ya diazoada.

5. La copulación con tales componentes de copulación según la invención es independiente del pH, es decir es realizable en un intervalo de pH de aproximadamente 2 a 12, de preferencia a temperatura ambiente, de forma que esto es posible no sólo en medio alcalino sino también en medio o bien ácido en dependencia del substrato.

10. En muchos casos es deseada una elevada substantividad de uno de los dos componentes. Esto puede alterarse en los componentes de copulación mediante variación de los substituyentes en el sistema heterocíclico, por ejemplo mediante incremento molecular o mediante instalación de un grupo fibrorreactivo. Sin embargo es en general ventajoso para el procedimiento de extracción una substantividad escasa ya que en substantividad elevada un tejido a teñir retira del baño a menudo en un tiempo de inmersión corto una dosis considerablemente más elevada del componente de copulación, que la correspondiente a la concentración en el baño. Pueden además encontrarse defectos, que luego se manifiestan en una desigualdad del acabado. En el estampado debe poderse eliminar de nuevo por lavado fácilmente el color de base en aquellos puntos, en que no se estampa con la solución diazoica expresada, por ejemplo mediante enjabonado hirviente, una propiedad, que también depen-
- 15.
- 20.
- 25.

416264

- 19 -



de de la substantividad. Aquí es asimismo requerible solubilidad más fácil y afinidad más escasa para las fibras.

5. El color de base y el desarrollo pueden realizarse simultáneamente o uno a continuación de otro en cualquier sucesión.

10. Pueden elegirse diferentes formas de realización del procedimiento de teñido o bien de estampado. Para la tinción pueden entrar en consideración por ejemplo el procedimiento de extracción en baños duraderos así como el procedimiento semicontinuo o totalmente continuo. El estampado puede realizarse como estampado directo, estampado de reserva o estampado cáustico.

15. La forma de trabajo en una tinción de extracción es por ejemplo la siguiente: impregnación con el componente de copulación, eventualmente en presencia de aditivos de baño, por ejemplo coloides protectores, como aceite rojo turco, condensado de alumina de ácido graso o lejía sulfítica, formadores de complejos metálicos
20. y sales, como sal de cocina o sal de Glauber, eventualmente un enjuague intermedio en un baño de sal común frío, luego eliminación del componente de copulación en exceso mediante centrifugado, succionado o exprimido o bien según la substantividad de un componente de
25. copulación mediante enjuagado en solución de sal común, eventualmente secado intermedio y revelado con la base de color. Las bases de color se deben diazoar primero, Esto puede realizarse según métodos usuales, por ejemplo mediante nitrito sódico o ácido mineral, por ejemplo



- ácido clorhídrico. Las aminas libres se transforman antes de la diazoación en sus sales, en caso necesario mediante calentamiento con ácido módicamente concentrado, que se diluye antes de la diazoación. Los compuestos diazoicos obtenidos se copulan luego en medio ácido, neutro o alcalino, acuoso con el componente de copulación. En lugar de las bases de color diazoadas se pueden utilizar asimismo sales de color, es decir compuestos de diazonio estabilizados. En calidad de estabilizadores y reactivos de separación para las sales de color pueden entrar en consideración: cloruros metálicos, como $ZnCl_2$, $CdCl_2$, $CoCl_2$ ó $MnCl_2$, que pueden precipitar con el compuesto diazoico en calidad de complejo a partir de la solución acuosa, ácidos sulfónicos aromáticos, que pueden utilizarse como sales libres o también como sales alcalinas y forman con los compuestos de diazonio sales verdaderas, en especial ácidos naftalindisulfónicos, ácido borofluorhídrico, que forma asimismo con compuestos diazoicos sales verdaderas, ácidos acilaminoarilsulfónicos, como ácido acetil-sulfanílico. En muchos casos se pueden recrystalizar y se utilizan asimismo los propios cloruros de diazonio o sulfatos ácidos. Las sales de diazonio estabilizadas contienen todavía inter-sales. En la utilización de sales de colorantes es necesario una adición de ligantes alcalinos, como ácido acético, ácido fórmico, acetato sódico/ácido acético, cromacetato o fosfato monosódico o disódico, cuando se copula en solución alcalina, ya que las sales de colorante se descomponen por acción de los álcalis. Es ven-
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

416264



- tajosa la adición de un dispersante. El género recubierto con el color de base con el componente de copulación según la definición no es sensible a la luz, de forma que no es necesaria una adición de estabilizador o similar al baño del color de base. Como tratamiento posterior de la tinción puede efectuarse una saponificación con jabón o con un detergente sintético o bien dispersante en sosa y un descalcificador de agua a 60-90°C. Este tratamiento posterior da mejor solidez al roco y matices más puros.
- 5.
- 10.

- En la tinción según el procedimiento continuo se fulardea, por ejemplo género al ancho con la solución del componente de copulación, que contiene un coloide de protección, eventualmente un dispersante y un espesante, por ejemplo tragacanto. El género se seca en fase intermedia y a continuación se fulardea con la solución de una base de color diazoada o una sal de color. Sigue una etapa de aireado y el revolado en baño de agua caliente, mediante secado parcial sobre un cilindro de secado o en vapor. El tratamiento posterior se efectúa en una tina de lavar a lo ancho o en clapón de lavar y blanquear. En la tinción de lana y seda natural se efectúa el revolado de preferencia en solución ácida tamponada con fosfato monosódico o bisódico o con acetato sódico/ácido acético, y para el tratamiento posterior se utiliza una solución de detergente, descalcificador de agua y amoníaco o de detergente y ácido acético a temperatura moderadamente elevada o en baño hirviente. En caso de que sea necesario, por ejemplo en la tinción de
- 15.
- 20.
- 25.



acetato de seda, puede también llevarse sobre la fibra el componente de copulación junto con la base de color no diazoada dispersada. Por último se diazoa y copula con nitrito sódico y ácido clorhídrico. Luego sigue el enjuague y tratamiento posterior.

5. El estampado directo puede efectuarse por ejemplo en la forma de que el género se fulardea con el componente de copulación, donde a causa de la eliminación posterior del componente de copulación de los lugares no estampados se requiere una escasa substantividad, se seca en un túnel calentado o sobre el cilindro de secado, se tinte con colorante de estampar, que contiene sal de colorante espesada o base de color diazoada en el color de estampar, y por último se saponifica hirviendo.
10. Sin embargo también puede realizarse el estampado al estampar el componente de copulación sobre el material, secar éste, luego fulardear con una solución del componente diazoico, tratar en un baño caliente de bisulfito sódico, y por último enjuagar y saponificar hirviendo.
15. Se puede obtener un estampado sin color de base del género a estampar cuando se estampa una mezcla de componente de copulación y antidiazotato, se seca y el antidiazotato que no copula se transforma en un compuesto de diazonio apto para copulación. Esto puede realizarse mediante tratamientos o vaporizados más largos y a continuación paso por un baño caliente conteniendo electrolito con adición de ácido orgánico, por ejemplo ácido fórmico o ácido acético.

Además puede estamparse con una mezcla de compo-

416264



5. mente de copulación y compuesto de diazonio bajo adición de un espesante y humectante. Después del secado, el compuesto de diazonio estable se transforma en un compuesto de diazonio mediante tratamiento de ácido, paso por un baño conteniendo electrolito caliente con ácido orgánico o mediante vaporizado en vapor de ácido.

10. El estampado según la presente invención también se puede realizar como estampado de reserva. Para reserva blanca se utiliza por ejemplo sulfato de aluminio espesado eventualmente con adición de ácido orgánico, como ácido tartárico, en calidad de reserva. Las reservas coloreadas son preparables por ejemplo con colorantes reactivos, colorantes de tina, indigosoles, colorantes pigmentarios o colorantes mordientes.

15. El procedimiento según la invención es utilizable asimismo en el estampado cáustico. Como caustico blanco se utiliza por ejemplo espesante, Rongalit C, potasa, antraquinona, blanco de zinc y un producto anion-activo para la elevación del rendimiento.

20. Los cáusticos de color pueden realizarse por ejemplo con colorantes de tina según el procedimiento de Rongalit-potasa con adición de antraquinona y una dosis elevada de Rongalit C.

25. En las formas de realización arriba descritas en tinción y estampado puede invertirse asimismo la sucesión de las aplicaciones de los componentes a llevar sobre las fibras en lugar del componente de copulación primero, el componente diazoico, y luego el género con la imprimación o bien estampado con el componente diazoico se



revela con el componente de copulación, por ejemplo mediante fulardec o sobre estampado. Sin embargo en muchos casos se pueden llevar sobre las fibras simultáneamente ambos componentes.

5. La forma de realización ventajosa es sin embargo aquella en que se impregna en base con el componente de copulación y después se revela con la base de color.

10. Cuando la base de color lleva en posición orto al grupo H_2N un grupo HO o un sustituyente de igual valor para la formación de complejo metálico, y el componente de copulación en posición orto a la posición de copulación contiene asimismo uno de tales grupos, se puede también llevar a tales colorantes de metal complejo.
15. Substituyentes formadores de metal complejo son por ejemplo hidroxilo, alcoxilo, carboxilo o bien grupos análogos o átomos de halógeno. Sin embargo pueden también entrar en consideración por ejemplo átomos de nitrógeno, que son componentes de un anillo heterocíclico. La formación de metal complejo puede realizarse simultáneamente con la copulación o después. Como formador de complejo pueden entrar en consideración metales pesados, en especial cobalto, níquel o cobre. La metalización puede efectuarse en el baño de revelado que luego a la mitad del tiempo de revelado se lleva de ebullición.
20. En lugar de esto se puede también metalizar en el baño de tratamiento posterior con un complejo auxiliar de la sal metálica. La metalización posterior puede realizarse en forma totalmente continua.
- 25.

Según el procedimiento se obtiene colorantes de

416264

- 25 -



- desarrollo de la serie azoica, que contienen en calidad de radical del componente de copulación el radical heterocíclico de 6 miembros según la definición con un átomo de nitrógeno de anillo, y cuyo procedimiento se caracteriza sobre todo porque el valor de pH se aplica independientemente de los materiales orgánicos más diferentes y que se puede preparar con solamente un componente de copulación según la definición la gama de color total desde el amarillo claro hasta el negro. Asimismo es posible, mediante utilización de diferentes componentes diazoicos bajo introducción de tejido previamente preparado con el componente de copulación y toberas de mando electrónico más diferentes promover, por ejemplo " efectos de tñido diferenciales ".
- 5.
- 10.
15. En calidad de materiales orgánicos a estampar o bien a tñir pueden entrar en consideración los materiales sintéticos y naturales más diferentes, como por ejemplo cuero y materiales textiles, como materiales de celulosa, por ejemplo algodón, lino, viscosa, seda natural;
20. 2 1/2-acetato y tri-acetato de celulosa, viscosa de celulosa, (seda al acetato); materiales poliamídicos como lana, lana clorada o poliamida sintética; materiales de poliéster, en especial texturados; materiales de poliacrilonitrilo; poliolefina; en especial materiales de polipropileno; así como sobre todo también tejidos mixtos, como los de por ejemplo poliéster/algodón o lana; algodón/lana o poliamida sintética; algodón/poliamida sintética o poliacrilonitrilo, en donde existe la posibilidad en tejidos mixtos de obtener tñiciones o
- 25.



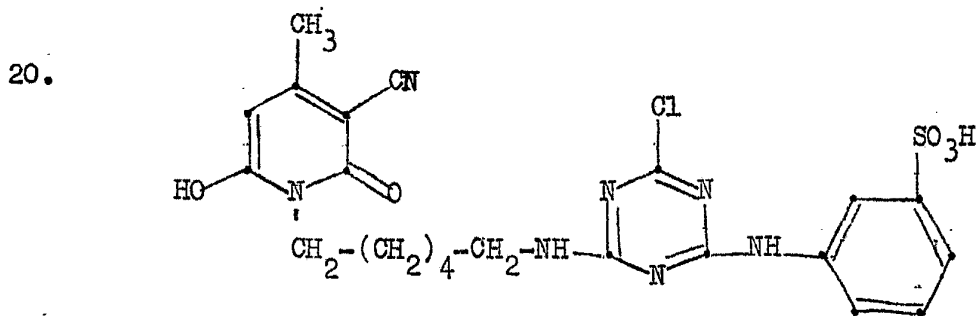
bien estampados tono-en-tno.

- Estos materiales orgánicos pueden presentarse en las formas de elaboración más diferentes, como por ejemplo material a granel, madejas, cintas de fibras (PAVENA), género peinado y bobinas cruzadas.

- Los siguientes ejemplos aclaran la invención sin limitarla. Las partes significan, a menos que no se indique lo contrario, partes en peso, los porcentajes tantos por cientos sobre el peso y las temperaturas se indican en grados celsius. Los componentes diazoicos (aminas) utilizados se usan como sales diazoicas ventajosamente en forma de sales de diazonio estabilizadas.

Ejemplo 1

- Una solución de baño de teñido se elabora a partir de 20 partes del componente de copulación de la fórmula



25.

20 partes de aceite rojo turco, 6 partes de lejía de sosa 36°Bé y 954 partes de agua caliente. Con esta solución se impregna tela de algodón mercerizado sobre un fular de 3 cilindros, se exprime del 80 al 100% del pe-

416264



5. so del género y a continuación se seca en una máquina de secado por aire caliente. El género preparado y secado se estampa luego sobre una máquina de estampar película con rodillo o de estampación de película por rotación.

10. Para lograr el colorante de estampar se prepara un espesamiento de origen a partir de 600 partes de un espesante, 50 partes de urea, 10 partes de ácido acético (80%) y 340 partes de agua. Se obtiene un colorante de estampación que según la intensidad de color deseada se mezcla de 15 a 70 partes de un compuesto diazoico en 985 a 930 partes del espesamiento de origen removido con un agitador rápido.

15. Después del estampado el género se seca y a continuación se lava.

20. Tras esta etapa de trabajo se obtiene con los compuestos diazoicos de las aminas aromáticas (bases de color) indicadas en la columna I de la siguiente tabla, los tonos de color citados en la columna II.

TABLA

I	II
Base de color	tono de color
2-cloroanilina	amarillo
3-cloroanilina	amarillo
2-nitroanilina	amarillo
3,5-bis-trifluorometil-anilina	amarillo

416264



TABLA (Continuación)

	I	II
	Base de color	tono de color
5.	2-metil-5-nitroanilina	amarillo
	2-metil-4-cloroanilina	amarillo
	2-trifluorometil-4-cloroanilina	amarillo
	2-nitr-4-metil-anilina	amarillo
10.	2-metil-4-nitroanilina	amarillo
	2-metoxi-5-nitroanilina	amarillo dorado
	Oxido 4-cloro-2-aminodifenil	amarillo dorado
	Oxido 4,4'-dicloro-2-aminodifenílico	amarillo dorado
	2-metoxi-5-cloroanilina	amarillo dorado
15.	2-metoxi-4-nitroanilina	amarillo dorado
	2,5-dimetoxi-4-cianoanilina	anaranjado
	2-nitro-4-metoxianilina	anaranjado
	2-metoxi-4-benzoilamino-5-metil-anilina	rojo
	2-metil-4-(2'-metilfenilazo)-anilina	rojo
20.	2-nitro-4'-amino-5'-metoxi-2',4-dimetilazobenceno	burdeos
	4-benzoilamino-2,5-metoxi-anilina	burdeos
	Dianisidina	burdeos
	4-benzoilamino-2,5-dietoxi-anilina	burdeos
	4-fenilaminoanilina	azul
25.	2-metoxi-4-fenilaminoanilina	azul
	4-(4'-metoxi-fenilamino)-anilina	azul
	4-amino-2,5-dimetoxi-4'-nitro-azobenceno	negro
	1-(2'-etoxi-fenilazo)-4-aminonaftalina	negro

416264

- 29 -



Se obtienen los mismos resultados al utilizar en lugar del tejido de algodón mercerizado un tejido de lana clorada.

5. Si son de interés colorantes concomitantes, por ejemplo colorantes reactivos del tipo de las halogenotriazinas, después del estampado y secado para la fijación del colorante reactivo debe vaporizarse todavía algunos minutos y a continuación lavarse.

Ejemplo 2

10.

Un tejido de lana se tiñe sobre el fular con color de base en la forma descrita en el ejemplo 1 y luego se seca. El género secado se tiñe luego en el fular con un breve paso de aire sin secado intermedio, luego se lava y se seca.

15.

El baño de teñido se prepara a partir de 820 partes de agua fría, 100 partes de un espesante, 10 partes de ácido acético (al 80%) y de 15 a 70 partes de un componente diazoico.

20.

Se utiliza los mismos componentes diazoicos que en el ejemplo 1, con lo que se obtienen iguales tonos de color que en el procedimiento de estampado del ejemplo 1.

Ejemplo 3

25.

Tejido de lana se tiñe como en el ejemplo 2. El género teñido y seco se estampa a continuación con una pasta mordiente blanca, que está compuesta como sigue: 500 partes de espesante, 150 partes de hidrosulfito R concentrado, 200 partes de blanco de zinc 1:1 50 partes



de un producto anionactivo para la elevación del rendimiento, 30 partes de carbonato potásico, 40 partes de antraquinona (al 30%) y 30 partes de agua.

5. Después del mordentado se seca el tejido, se vaporiza y lava.

Todas las tinciones obtenidas según el ejemplo 2 son blanco mordentables.

10. Si se utiliza en lugar de la pasta de mordentar blanca arriba descrita, la pasta de mordentar coloreada compuesta de la forma siguiente: 70 partes de 2,8-difenil-antraquinon-ditiazol con 80 partes de glicorina, 30 partes de un producto anionactivo para la elevación del rendimiento, 30 partes de goma británica + espesamiento de origen (véase ejemplo 1) 1:1, 200 partes de espesante de estampación, 100 partes de carbonato potásico, 125 partes de hidrosulfito R concentrado y 95 partes de agua, se obtiene un estampado mordentado amarillo.

15. Todas las tinciones obtenidas en el ejemplo 2 son colorables con la pasta de mordentado coloreada arriba descrita o con las partes correspondientes, que en lugar de 2,8-difenil-antraquinon-ditiazol contienen otros colorantes.

Ejemplo 4

25. A partir de 4,6 partes de 2,3-dihidroxi-5-bromopiridina, 6 partes de lejía de sosa 36°Bé, 20 partes de aceite rojo turco y 970 partes de agua caliente se elabora un baño de tñido. Con esta solución se impregna sobre un fular de 3 rodillos un tejido de algodón mercerizado, se exprime hasta 100% del peso del género y se seca en aire caliente.

416264



5. El tejido así tratado previamente se impregna sobre un segundo fular con una solución, que contiene por litro 4 partes de 8-aminoquinolina en forma del compuesto de diazonio obtenido en forma usual, 5 partes de un dispersante y 30 partes de un ácido acético al 50%.

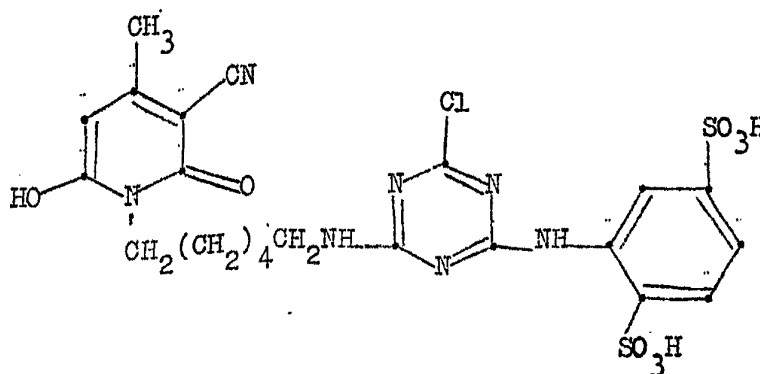
10. Tras un paso de aire sin secado intermedio se trata luego el tejido durante 15 minutos a una temperatura de 95 a 98° en una solución de 2,5 partes de sulfato de cobre cristalizado, 10 partes de lejía de sosa 38°Bé y 3 partes de ácido tartárico en 990 partes de agua. El tejido de algodón teñido luego en matiz azul oscuro intenso se saponifica por último en forma usual, se enjuaga y se seca. La tinción posee solidez a la humedad y a la luz.

15. Si se utiliza para la metalización posterior 2,5 g de sulfato de níquel cristalizado o bien 2,8 g de sulfato de cobalto cristalizado en por lo demás igual forma de trabajo, resulta una tinción en tono azul marino o bien azul verdoso.

Ejemplo 5

20. Un tejido de algodón blanqueado se sumerge en una solución acuosa, que contiene 20 g/l del componente de copulación de la fórmula

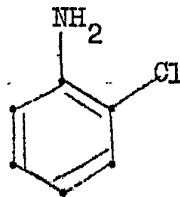
25.





- así como 30 g/l de aceite rojo turco y 2 cm³/l. de lejía de sosa 36^aBé y se exprime del 30% de humedad y a continuación se seca. El tejido así preparado se estampa sobre una máquina de estampar película plana con un dibujo de tres colores en bandas transversales. Para ello se utilizan tres pastas de estampar, que se obtienen mediante solución de a) 40 g del compuesto de la fórmula
- 5.

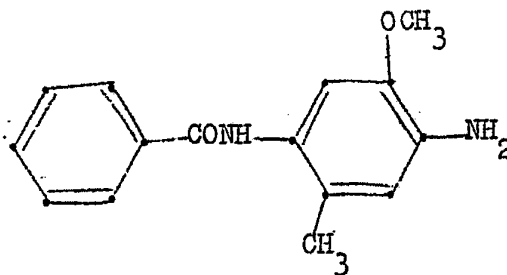
10.



15.

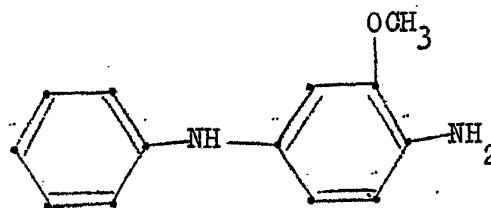
o bien b) 50 g de la amina de la fórmula

20.



25.

o bien c) 70 g de la amina de la fórmula



416264

- 33 -



y 50 g de urea en 340 g d. agua, 10 g de ácido acético al 80% y 600 g de un espesante de harina de pepitas previamente disuelto de 6% de contenido de sustancia seca.

5. A continuación del estampado se efectúa un secado a una temperatura de 120°, en el aparato de secado dispuesto usualmente a continuación de la máquina de estampar. Sin otra operación el tejido estampado sólo para la eliminación del colorante en exceso se lava, es decir primero en frío, luego en caliente de 90 a 100°
10. en una solución, que contiene 2g/l de carbonato sódico y 2 g/l de un humectante, luego una vez más en frío. Por último se seca.

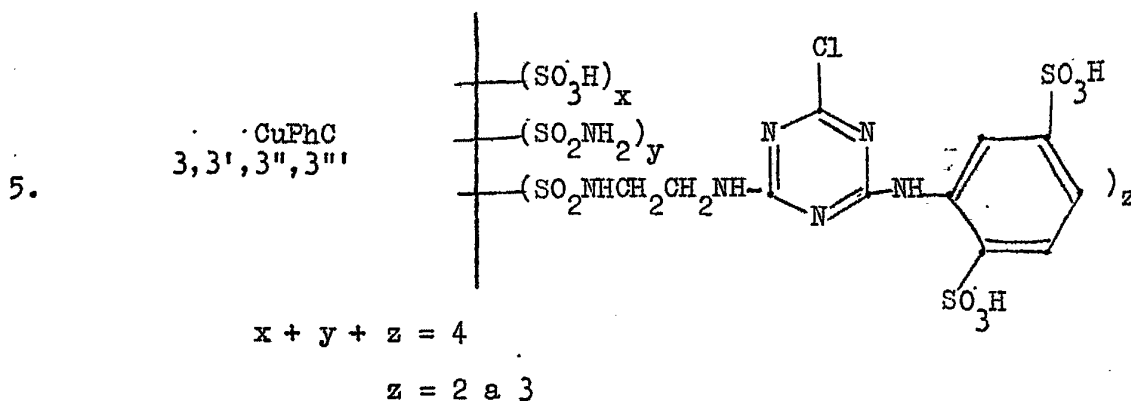
Se obtiene un estampado de color intenso, vive con franjas amarillas, rojas y azules.

15.

Ejemplo 6

- Un tejido puro, absorbente de viscosilla se estampa sobre una mesa manualmente con una plantilla, que contiene un dibujo de un color, para lo cual se utiliza una pasta de estampar, que se elabora a partir de 20 g
20. del componente de copulación según el ejemplo 1 disuelto en 30 g de aceite rojo turco, 6 cm³ de lejía de sosa de 36 °Bé, 50 g de urea y 400 g de agua. Esta solución se mezcla para la elevación de la viscosidad con 494 g de una solución al 6% de alginato sódico alcalino en agua.
25. En un agitador de un gran número de revoluciones se adiciona todavía 30 g del colorante de la fórmula

416264

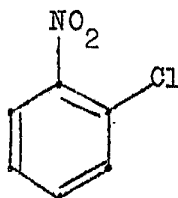


10. a esta pasta.

Tras el estampado se seca a la temperatura existente en la sala de estampar y con el fin de fijar el estampado se trata en una atmósfera de vapor de agua saturado a 100° durante 10 minutos. Antes del lavado

15. del colorante en exceso, que se efectuó como en el ejemplo 5, el tejido se sumerge en una solución que se compone de 40 g del compuesto de la fórmula

20.



25. 30 g de urea y 10 g de ácido acético al 80% disuelto en 920 g de agua.

Resulta un estampado de color verde vivo.

Ejemplo 7

Un tejido de punto bien limpio de poliéster texturado se trata previamente como en el ejemplo 5 con una

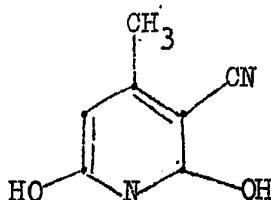
416264

- 35 -



solución acuosa, que contiene 20 g/l del componente de copulación de la fórmula .

5.



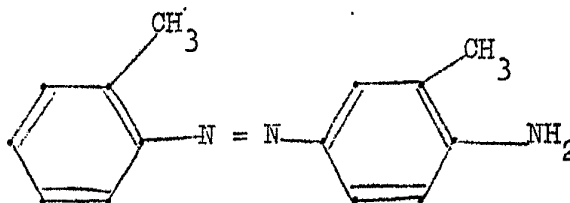
así como 30 g/l de aceite rojo turco y 8 cm³ de lejía

10. de sosa 36°Bé. Se estampa un dibujo de un sólo color sobre una máquina de estampar rotativa, para película.

Se utiliza el color de estampar siguiente:

70 g de la amina de la fórmula

15.



20.

320 g de agua, 50 g de urea, 10 g de ácido acético al 80% y 550 g de espesante de harina de pepitas.

Después del estampado y secado, con objeto de fijación del colorante formado se fija con aire caliente de 200° durante 50 segundos y para la eliminación del colorante en exceso se lava como en el ejemplo 5.

25.

Resulta un matiz rojo intenso y brillante.

Ejemplo 8

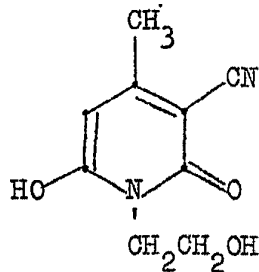
Un tejido, elaborado previamente en forma tradicional para el estampado, que consta de 2 y 1/2-acotato



de celulosa, se trata con la siguiente solución como en el ejemplo 7:

20 g del componente de copulación de la fórmula

5.



10.

30 g de aceite rojo turco y 950 g de agua.

Se estampa como se ha descrito en el ejemplo 7.

Tras el estampado y secado se trata en vapor de agua saturado de 100° durante 20 minutos, luego se enjuaga en frío, en caliente y de nuevo en frío y se seca.

15.

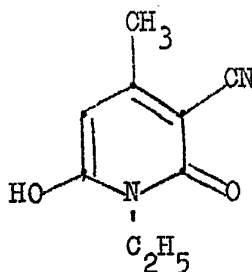
Resulta un matiz rojo intenso.

Ejemplo 9

Un tejido, que consta de triacetato de celulosa se limpia a fondo y se prepara previamente como en el ejemplo 7, sin embargo bajo utilización de la siguiente solución de tratamiento: 20 g del componente de copulación de la fórmula

20.

25.



416264

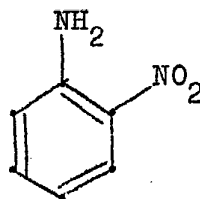
- 37 -



30 g de aceite rojo turco, 8 cc de lejía de sosa 36°Bé y 940 g de agua.

Este tejido se estampa como se describe en el ejemplo 7, sin embargo bajo utilización de 30 g/kg de la amina de la fórmula

5.



10.

en lugar de la amina utilizada en el ejemplo 7. Tras el estampado se seca y se trata durante 20 minutos en una atmósfera de vapor de agua saturado a 1,5 atmósferas.

La eliminación por lavado subsiguiente se efectúa análogamente al ejemplo 7.

15.

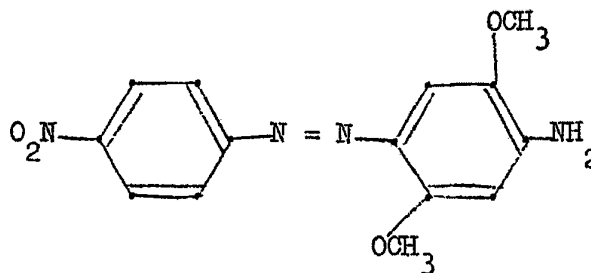
Resulta un matiz amarillo intenso.

Ejemplo 10

Un tejido de lana puro con un peso por metro cuadrado de 120 g se limpia previamente como es usual y se trata con cloro activo al 2%, calculado sobre el peso del género y luego se somete a una preparación especial y tras la correspondiente fijación sobre la llamada mesa de estampar a mano se estampa con molde para realizar una muestra de un sólo color bajo utilización del color de estampar abajo relacionado:

25.

70 g de la amina de la fórmula



5.

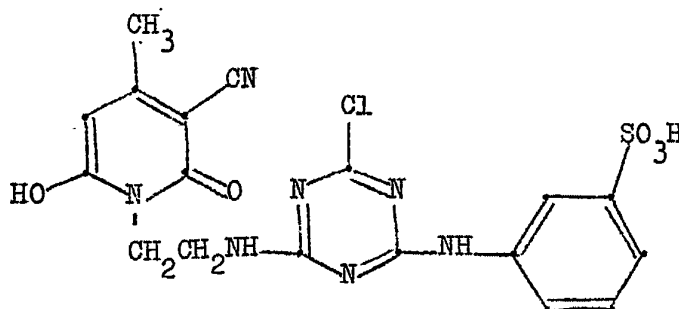
560 g de un derivado de espesante de harina de pepitas
50 g de urea, 10 g de ácido acético al 80% y 310 g de
agua.

10. Se seca a temperatura ambiente y luego se fija
en vapor saturado de 100°, se lava, primero en frío,
luego a 50° bajo utilización de 2 g/l de un humectante
y por último una vez más en frío.

Resulta un matiz pardo castaño profundo homogéneo.

15. El tratamiento especial arriba citado es: el tejido se
sumerge continuamente en una solución de 20 g/l del com-
ponente de copulación de la fórmula

20.



25.

30 g/l de aceite rojo turco, 4 cc/l de lejía de sosa
36° Bé y por último se exprime entre dos cilindros para
una retención de humedad del 100%. Aquí el valor de pH
de la solución es del 3.



Si se utiliza en lugar de lana, en el ejemplo anterior, cuero en una forma de trabajo usualmente igual sin embargo sin el tratamiento previo con cloro activo, se obtiene un resultado igualmente bueno.

5.

Ejemplo 11

Un tejido de soda natural con un peso por m² de aproximadamente 70 g se trata previamente en forma usual para el estampado y a continuación se estampa con un colorante de estampar sobre la mesa de estampar película con una plantilla mediante un dibujo de un sólo color, que consta de motivos geométricos. El colorante de estampación tiene la siguiente composición:

10.

20 g del componente de copulación según el ejemplo 4 se disuelven en 30 g de aceite rojo turco, 12 cc de lejía de sosa 36° B \acute{e} , 50 g de urea y 400 g de agua. En ello se introducen 490 g de espesante de alginato sódico.

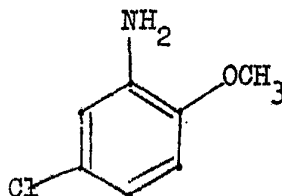
15.

La pieza estampada se seca a temperatura ambiente y luego mediante una plantilla de zinc y una pistola de pulverización convencional se sobrestampa con un segundo dibujo de un sólo color. Este color de estampado por rociado muestra la composición siguiente:

20.

40 g/kg de una amina de la fórmula

25.



416264

- 40 -



200 g de una solución espesante, 50 g de urea, 10 g de ácido acético y 700 g de agua.

5. Después de esta operación se seca de nuevo y a continuación se trata como se ha descrito en el ejemplo 10 y se acaba. Se obtiene un matiz de color burdeos.

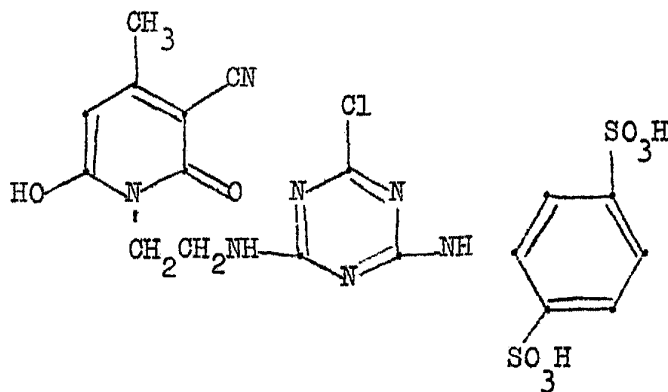
Ejemplo 12

10. Un tejido de punto de poliamida con un peso por m² de 150 g se estampa después de una limpieza previa sobre una máquina de estampar rotativa con un dibujo de dos colores bajo utilización de los colorantes de estampar descritos a continuación.

Colorante de estampar 1:

20 g del componente de copulación de la fórmula

15.



25. se disuelven 30 g de aceite rojo turco, 2 cc de lejía de sosa 36° Bé, 50 g de urea y 400 g de agua. Esta solución se espesa con una solución de alginato sódico de 490 g de peso y una viscosidad de 30.000 centipoises aproximadamente.

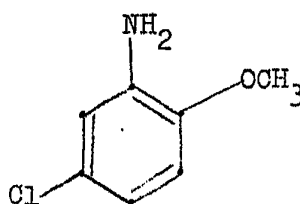
Colorante de estampar 2:



20 g del componente de copulación según el ejemplo 4 se disuelven en 30 g de aceite rojo turco, 12 cc de lejía de sosa 36°Bé, 50 g de urea y 400 g de agua. Esta solución se espesa como el colorante de estampar 1.

5. Después del secado y vaporizado con vapor saturado durante 20 minutos, el tejido de punto se trata en estado plano a temperatura ambiente en una solución de 50 g/l de la amina de la fórmula

10.



15. 50 g/l de urea, 10g/l de ácido acético durante 10 segundos, se enjuaga en frío, luego se saponifica a 50% bajo utilización de 2 g/l de un detergente no ionógeno y por último se enjuaga una vez más en frío. Resulta un estampado con motivos de maticos anaranjados y violetas.

20.

Ejemplo 13

Un tejido de punto de poliacrilonitrilo de 200 g/m² de peso se lava en forma de cuerda de 40 a 50° con un detergente no ionógeno a pH de 6 y se seca en estado tensado. Para la preelaboración del estampado subsiguiente, el tejido de punto se sumerge en una solución, que muestra la composición siguiente:

25.

20 g/l del componente de copulación según el ejemplo 7, 30 g/l de aceite rojo turco y 8cc/l de lejía de sosa 36°Bé

416264

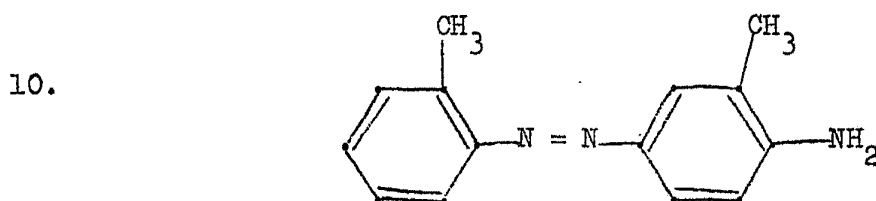
- 42 -



El tejido de punto se exprime a continuación de forma que resulta una absorción del líquido de aproximadamente el 100%. Tras el secado a 80-90° se estampa sobre una máquina de estampar rotativa para película un dibujo monocromático con un colorante de impresión de la

5. dibujo monocromático con un colorante de impresión de la composición siguiente:

70 g de la amina de la fórmula



15. 310 g de agua, 10 g de ácido acético, 50 g de urea y 560 g de espesante de harina de pepitas.

Tras el secado se trata en un vaporizador radial durante 30 minutos sin sobrepresión con vapor saturado y a continuación se leva en frío, en caliente a 50° y luego en frío. El resultado es un matiz rojo brillante.

20.

Ejemplo 14

Un tejido de polipropileno se trata análogamente a las indicaciones del ejemplo 13, en lugar del tejido de poliacrilonitrilo. Resulta un matiz de color rojo.

25.

Ejemplo 15

Un tejido mixto, que consta de 67% de poliéster y 33% de algodón se sumerge en una solución acuosa, que contiene 20 g/l del componente de copulación según el ejemplo 5, 20 g/l del componente de copulación según

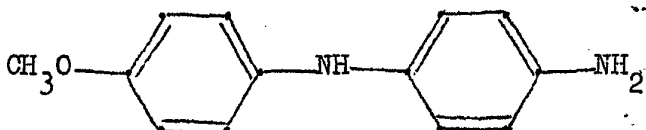


el ejemplo 7, 30 g/l de aceite rojo turco y 8cc/l de lejía de sosa 36°Bé, se exprime sobre un contenido de humedad del 80 al 100%, se seca de 100 a 120° y se estampaba sobre una máquina de estampar con rodillo con un dibujo a bandas bajo utilización de un colorante para estampación, que consta de

- 5.

30 g de la amina de la fórmula

10.



50 g de urea, 10 g de ácido acético al 80%, 330 g de agua y 580 g de espesante.

15.

Después de un proceso de secado se trata para fijación del estampado durante 60 segundos a 200°. Esto se realiza sobre un cilindro de cobre calentado y giratorio mediante contacto directo. Luego se lava como es usual, es decir en frío y caliente a 60° con un producto de óxido de etileno, y de nuevo en frío. El resultado de esta operación es un matiz azul profundo.

20.

Ejemplo 16

25. Un tejido mixto, que consta de 50% de viscosa de celulosa (viscosilla) y 50% de poliéster, se prepara previamente análogamente al ejemplo 15, bajo utilización de una solución acuosa, que contiene 20 g/l del componente de copulación según el ejemplo 5, 20 g/l del componente de copulación según el ejemplo 8, 30 g/l de aceite rojo turco y 2cc/l de lejía de sosa de 36°Bé.

416264

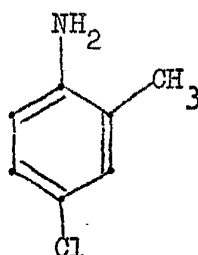
- 44 -



El estampado se efectúa en forma usual, como en el ejemplo 15, para lo cual el colorante de estampación se compone de:

50 g de la amina de la fórmula

5.



10.

50 g de urea, 10 g de ácido acético al 80%, 320 g de agua y 570 g de espesante.

Tras el secado convencional se fija durante 3 minutos en vapor recalentado bajo presión atmosférica a 190° y a continuación se lava y seca como se ha descrito en el ejemplo 15.

Resulta un matiz amarillo dorado

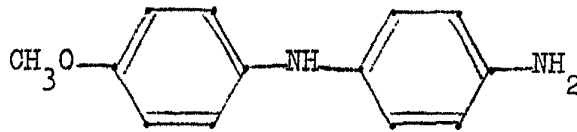
20.

Ejemplo 17

Un tejido mixto, que consta de 50% de algodón y 50% de lana se prepara previamente análogamente al ejemplo 15, bajo utilización de una solución acuosa de 20 g/l del componente de copulación según el ejemplo 5, 30 g/l de aceite rojo turco y 4 cc/l de lejía de sosa 36°Bé. El estampado se efectúa en forma usual como en el ejemplo 15, para lo cual el colorante de estampación se compone de 30 g de una amina de la fórmula

25.

416264



5. 50 g de urea, 10 g de ácido acético al 80%, 330 g de agua y 580 g de espesante. Tras el secado se fija en vapor saturado a presión atmosférica y a continuación se enjuaga en frío, luego en caliente de 40 a 50° y de nuevo en frío y se seca.

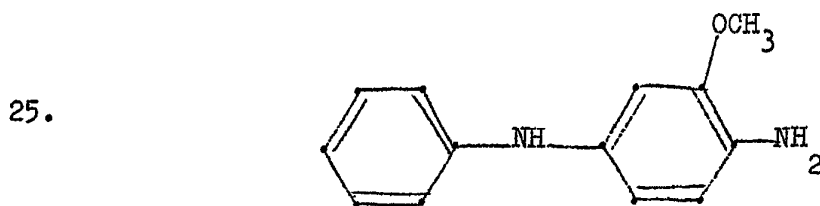
10. Resulta un estampado de color azul saturado profundo.

Ejemplo 18

Un tejido mixto, que consta de 50% de algodón y 50% de poliamida, se prepara previamente análogamente al ejemplo 15 bajo utilización de una solución acuosa que contiene 20 g/l del componente de copulación según el ejemplo 5, 30 g/l de aceite rojo turco y 4 cc/l de lejía de sosa a 36° Bé.

20. El estampado se efectúa como en el ejemplo 15, para lo cual la pasta para estampar muestra la composición siguiente:

70 g de una amina de la fórmula



4 16 2 6 4

- 46 -



50 g de urea, 10 g de ácido acético, 290 g de agua y 580 g de espesante.

El acabado se efectúa como en el ejemplo 17, con lo que resulta un estampado de matiz azul profundo.

5.

Ejemplo 19

Un tejido mixto, que consta de 50% de algodón y 50% de poliamida se prepara previamente análogamente al ejemplo 15 bajo utilización de una solución acuosa, que contiene 20 g/l del componente de copulación según el ejemplo 9, 30 g/l de aceite rojo turco y 4 cc/l de lejía de rosa de 36° Bé.

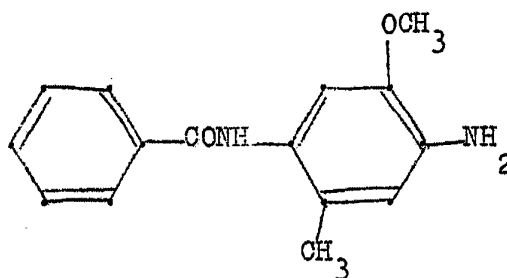
10.

El estampado se efectúa como en el ejemplo 15, para lo cual la pasta de estampar muestra la composición siguiente:

15.

50 g de una amina de la fórmula

20.



50 g de urea, 10 g de ácido acético, 310 g de agua y 580 g de espesante.

25.

El acabado se efectúa como en el ejemplo 17, con lo que resulta un estampado de matiz rojo profundo.

Ejemplo 20

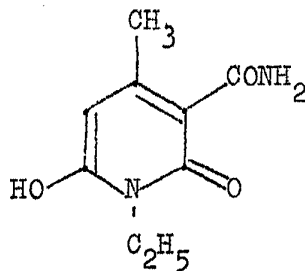
Un tejido mixto, que consta de 2/3 de poliéster



y 1/3 de lana, se prepara previamente análogamente al ejemplo 15 bajo utilización de una solución acuosa, que contiene 20 g/l del componente de copulación de la fórmula

5.

10.



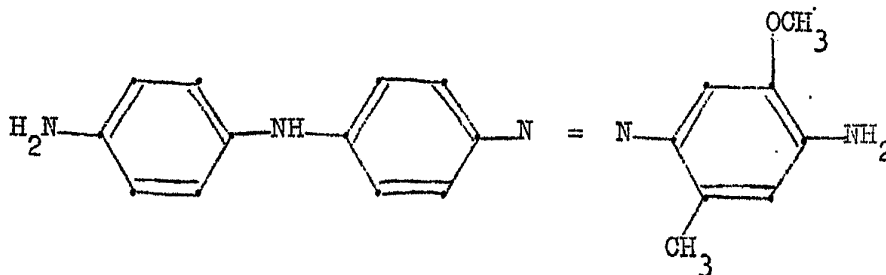
30 g/l de aceite rojo turco y 6 cc/l de lejía de sosa de 36° Bé.

15.

El estampado se efectúa como en el ejemplo 15, para lo cual la pasta de estampar muestra la composición siguiente:

40 g de una amina de la fórmula

20.



25.

50 g de urea, 10 g de ácido acético, 320 g de agua y 580 g de espesante.

El acabado se efectúa como en el ejemplo 17, con lo cual resulta un estampado de matiz pardo profundo.



416264

Ejemplo 21

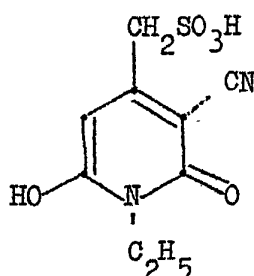
Un tejido mixto, que consta de 50% de lana y 50% de poliamida, se prepara previamente análogamente al ejemplo 15, bajo utilización de una solución acuosa, que

5.

contiene

20 g/l del componente de copulación de la fórmula

10.



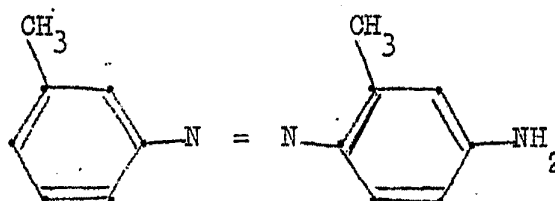
15.

30 g/l de aceite rojo turco y 6 cc/l de lejía de sosa de 36° Bé.

El estampado se efectúa como en el ejemplo 15, para lo cual la pasta de estampar muestra la composición siguiente:

60 g de una amina de la fórmula

20.



25.

50 g de urea, 10 g de ácido acético, 300 g de agua y 580 g de espesante.

El acabado se efectúa como en el ejemplo 17, con lo que resulta un estampado de matiz anaranjado profundo.



4 16 2 6 4

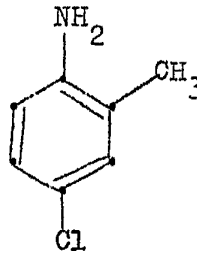
Ejemplo 22

5. Un tejido mixto, que consta de partes iguales de lana y poliacrilonitrilo, se prepara previamente análogamente al ejemplo 15 bajo utilización de una solución acuosa, que contiene 20 g/l del componente de copulación según el ejemplo 7, 30 g/l de aceite rojo turco y 6 cc/l de lejía de sosa de 36° Bé.

10. El estampado se efectuó como en el ejemplo 15, para lo cual la pasta de estampar muestra la composición siguiente:

50 g de una amina de la fórmula

15.



20. 50 g de urea, 10 g de ácido acético, 300 g de agua y 590 g de espesante.

El acabado se efectúa como en el ejemplo 17, con lo que resulta un estampado de matiz amarillo dorado brillante.

25.

REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patentes alemana número P22 31 245.4 del 26.6.72. y suiza nº 7817/73 del 29.5.73.

pe

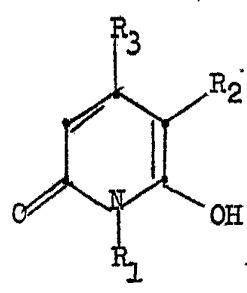


416264

25 JUN

1.- Procedimiento para teñir o estampar materiales orgánicos con colorantes azoicos de desarrollo, en los que se lleva sobre el material orgánico a teñir o estampar sucesivamente en cualquier sucesión o simultáneamente sales diazoicas y componentes de copulación y se copulan juntos, caracterizado porque en calidad de componentes de copulación para los componentes diazoicos, en la reacción formadora del colorante en el mismo material orgánico a teñir, se seleccionan por lo menos una de las fórmulas siguientes:

10.



(1)

en la que

15.

R₁ significa hidrógeno, un grupo de alquilo eventualmente sustituido, un grupo de acilaminoalquilo fibrorreactivo, un radical de arilo eventualmente sustituido, un radical heterocíclico, un radical de alquileno, que enlaza el radical de la fórmula (1) con otro radical heterocíclico de igual clase, un grupo amino eventualmente N-monosustituido o N-disustituido,

20.

R₂ significa hidrógeno, un grupo de alquilo eventualmente sustituido, cicloalquilo, ciano, nitró, nitroso, H₂N, un grupo de acilamino que muestra eventualmente grupos fibrorreactivos,

25.

Handwritten signature or initials.



5. un grupo de alquilcarbonilo, arilcarbonilo o sulfonilo, un grupo de aminosulfonilo, un radical de alcoxicarbonilo o ariloxicarbonilo, un grupo de aminocarbonilo, un átomo de halógeno, un grupo de sulfoalquilo, un grupo de acilaminometilo, en el que el radical de acilo corresponde a la fórmula $-\text{CO}-\text{R}-\text{X}$, en donde R es un grupo de alquileo y X un átomo de halógeno, un grupo amino cuaternizado o un grupo sulfo, o un grupo de las
10. fórmulas



15. en las que los dos grupos $-\text{CO}-$ o bien $-\text{SO}_2-$ están enlazados en posición vecina a un anillo aromático de 6 miembros, el grupo sulfo o carboxilo, un grupo amino cuaternizado o un grupo de la fórmula

20.



25. en la que el átomo de hidrógeno es parte de un anillo de 5 o 6 miembros, que puede contener todavía otros heteroátomos, como átomos de nitrógeno o de oxígeno,

R_3 significa hidrógeno, un grupo de alquilo eventualmente substituido, un radical de arilo eventualmente substituido, un radical heterocíclico, el grupo ciano, un radical de alcoxicarbonilo o

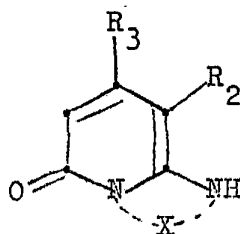
kg

416264



5. ariloxycarbonilo, un grupo de aminocarbonilo, un radical de alcoxicarbonilmetilo o ariloxycarbonilmetilo, el grupo cianometilo, un grupo de acilometilo, un grupo de aminocarbonilo, el grupo de carboxilo o el grupo de hidroximetilo, o bien a los de la fórmula (2)

10.



(2)

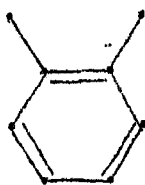
en la que

15.

R_2 y R_3 tienen las significaciones indicadas en la explicación de la fórmula (1) y

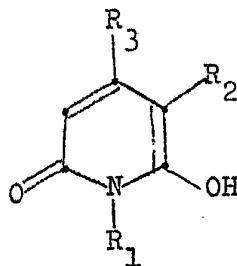
X significa un grupo $-(CH_2)_n-$, en donde n es 2 ó 3 o un radical de la fórmula

20.



y de la fórmula (3)

25.



Handwritten signature or initials.

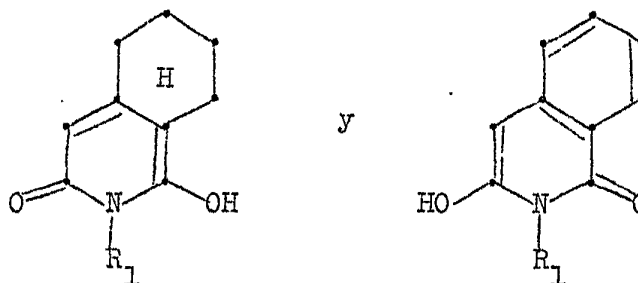


en la que

R_1 tiene la significación indicada en la explicación de la fórmula (1), y

5. R_2 y R_3 forman junto con los átomos de carbono del anillo de piridona, al que están enlazados, un anillo de 5 o 6 miembros, por ejemplo compuesto de las fórmulas

10.



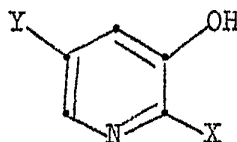
15.

en las que

R_1 tiene la significación indicada en la explicación de la fórmula (1), y

20. H indica en el anillo el estado totalmente hidrogenado del anillo respectivo, así como los de la fórmula (4)

25.



(4)

en la que

X significa el grupo de hidroxilo o amino e

Y significa un átomo de hidrógeno o de halógeno.

Handwritten signature or initials.

416264

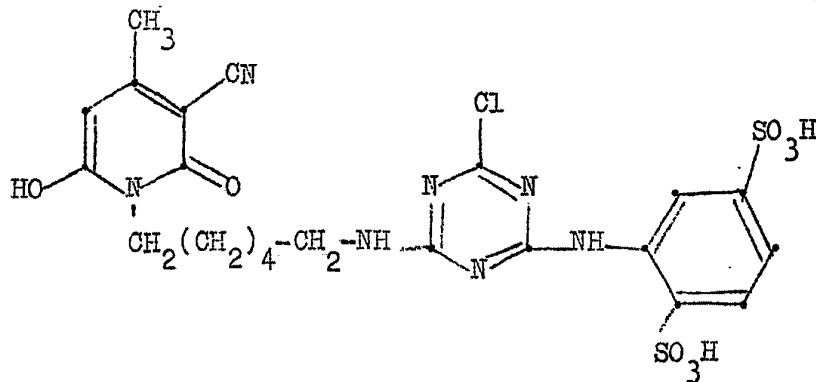


2.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque el material orgánico a teñir o a estampar está constituido por textil o cuero.

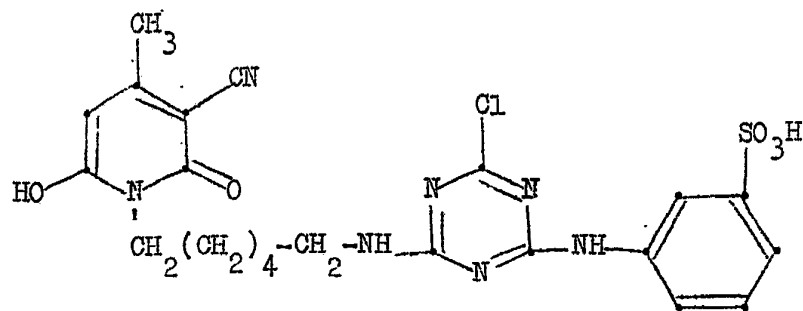
5. 3.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque en calidad de sales diazoicas formadoras del colorante en el tejido por reacción con los componentes de copulación se seleccionan compuestos de diazonio estabilizados en especial monoaminas.

10. 4.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque en calidad de componentes de copulación se seleccionan particularmente aquéllos de la fórmula (1), que responden específicamente a las fórmulas siguientes:

15.



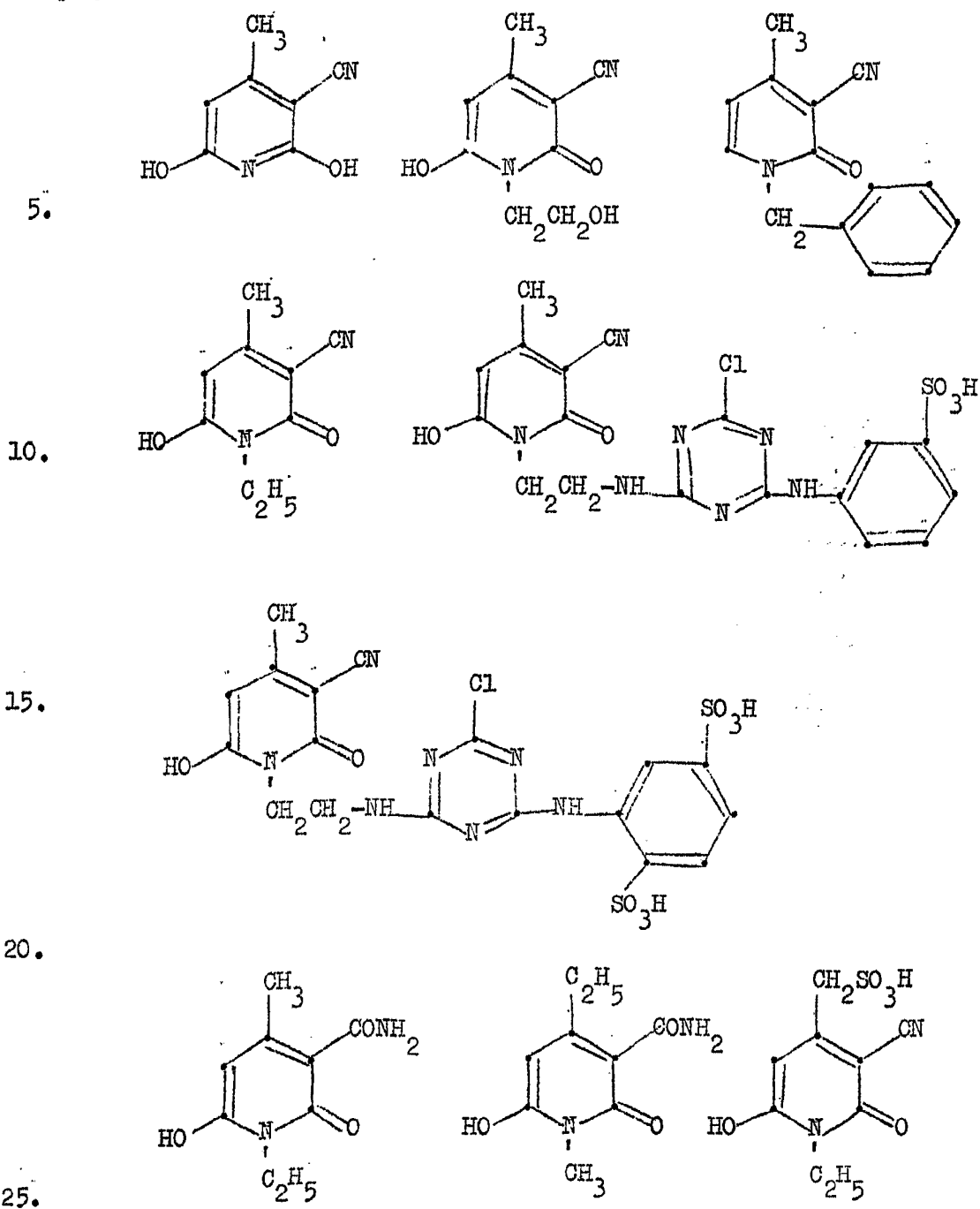
25.



[Handwritten signature]



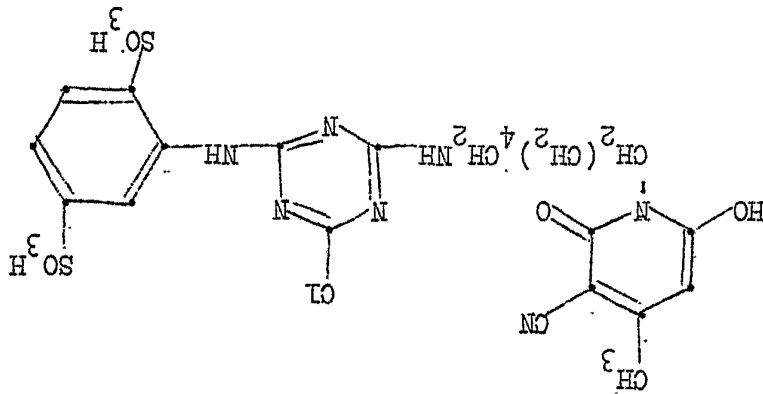
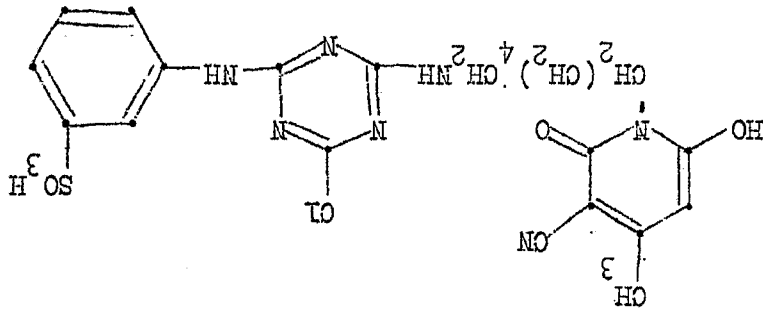
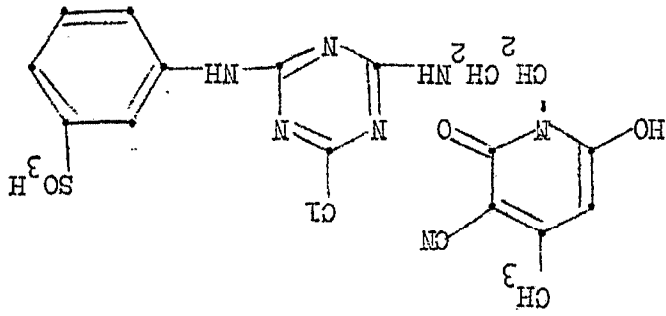
416264



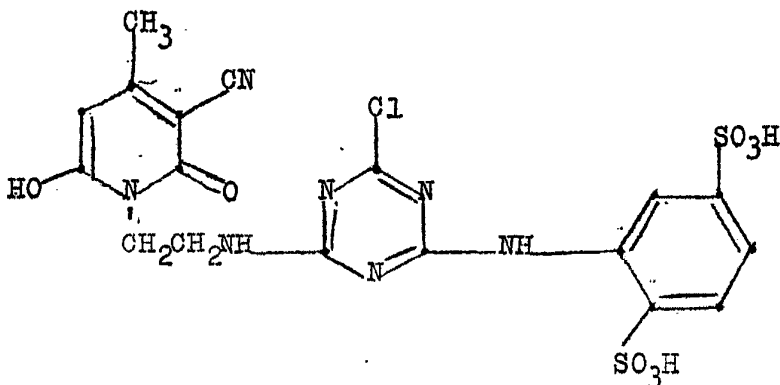
5.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque así mismo particularmente se seleccionan en calidad de componentes de copulación aquéllos que respondiendo a la fórmula (1) que conteniendo grupos sulfónicos responden a las fórmulas siguientes:

pe

60d



416264



6.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque en calidad de sales diazoicas se prefieren las de aminobencenos o aminonaftalinas.

10. 7.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque en su realización se lleva sobre el material orgánico a teñir o bien a estampar primero por lo menos un componente de copulación de las fórmulas (1) a (4) y a continuación la sal diazoica reactiva con aquel.

15. 8.- Procedimiento para teñir o estampar materiales orgánicos con colorantes azoicos de desarrollo.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 57 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 25 Junio 1973.

p. a.

JAIMÉ ISERN

p. p.

Firmado: JOSÉ L. MCRA