

25



PATENTE DE INVENCION

ICI CASE Dd.26073/26519-SPAIN.

Int. Cl.² C09B 4/16, 27/00; 425682
D06P 1/12, 1/24

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA TEÑIR FIBRAS TEXTILES

=====

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

=====

Esta invención se relaciona con un procedimiento de teñido de fibras textiles que comprenden celulosa o mezclas de celulosa con fibras de poliéster. En toda esta memoria y reivindicaciones de la misma, tales fibras textiles son designadas "fibras textiles como anteriormente se han

5

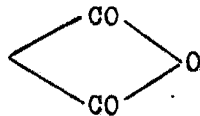


definido".

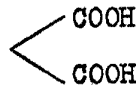
La invención proporciona un procedimiento para teñir
 fibras textiles como anteriormente se han definido, que com-
 prende aplicar a las mismas un colorante no sulfonado que con-
 tiene una agrupación de anhídrido dicarboxílico cíclico, o una
 agrupación de ácido dicarboxílico tal que puede presentarse la
 formación de anhídrido cíclico por pérdida de agua de la misma,
 o un semi-éster o semi-amida de dicha agrupación de ácido di-
 carboxílico, estando presente cualquier grupo ácido carboxíli-
 co en dicho colorante en forma del ácido libre o en forma de
 una sal con amoníaco o una amina volátil, y calentar la fibra
 textil hasta que tiene lugar la fijación del colorante.

El término semi-amida incluye semi-amidas derivadas
 de amoníaco o de aminas de fórmula -NHR'R'' en donde R' es hi-
 drógeno o un grupo alquilo, alquilo sustituido o arilo y R''
 es un grupo alquilo o alquilo sustituido.

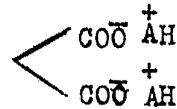
Por lo tanto, la agrupación que debe estar presente
 en el colorante a utilizar en la invención, se representa gra-
 ficamente según una de las siguientes alternativas:



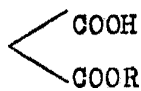
anhídrido cíclico



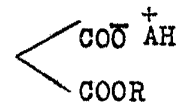
ácido dicarboxílico



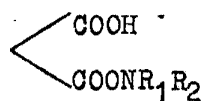
Sal de ácido dicarboxílico



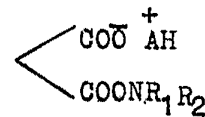
semi-éster



Sal de semi-éster



semi-amida



Sal de semi-amida

5

10

15

20



5 en donde A representa una molécula de amoníaco o una amina volátil, particularmente una amina alifática o cicloalifática, por ejemplo metilamina, etilamina, ciclohexilamina, dietilamina o trietilamina, R₁ es hidrógeno o un grupo alquilo o alquilo sustituido (por ejemplo, de 1 a 5 átomos de carbono) o un grupo arilo y R es hidrógeno o un grupo alquilo o alquilo sustituido (por ejemplo, de 1 a 5 átomos de carbono).

10 Debe entenderse que los dos grupos CO de cada una de las representaciones anteriores, deberá estar en tales posiciones relativas que se presente o sea posible la formación del anhídrido. Por ejemplo, los grupos CO pueden estar:

(a) en posiciones adyacentes sobre un anillo aromático carbocíclico, por ejemplo en posición orto en un anillo benzenico;

15 (b) en posiciones formadoras de anhídridos sobre una cadena alquilo, por ejemplo las posiciones 1,3 ó preferiblemente 1,2;

(c) uno de ellos situado en un anillo aromático carbocíclico y el otro en una posición formadora de anhídrido sobre una cadena lateral, tal como, por ejemplo, en el ácido homofáltico.

20 Igualmente, debe entenderse que puede estar presente más de una de las agrupaciones anteriores y que cuando este es el caso las agrupaciones no tienen porque ser idénticas.

25 Los colorantes a utilizar en el proceso de la invención son más particularmente de las series azóica o antraquinónica.

30 En función de sus solubilidades, los colorantes pueden aplicarse a la fibra textil bien a partir de soluciones o



bien como dispersiones.

Así, se pueden disolver sales solubles en agua (por ejemplo, sales con amoniaco, aminas volátiles o metales alcalinos) de los ácidos dicarboxílicos, semi-ésteres o semi-amidas, para formar baños de tñido en solución o licores de impregnación. Cuando se emplea una sal de metal alcalino, o bien antes o bien después de la aplicación a la fibra, se puede liberar el ácido carboxílico libre por medio de ácido mineral u orgánico o una sustancia que genere un ácido tras el calentamiento, por ejemplo tiocianato amónico. Cuando se emplea una sal con amoniaco o amina volátil, no es necesario entonces liberar el ácido libre.

Alternativamente, los colorantes, en forma del ácido libre o de anhídrido, pueden aplicarse a la fibra textil en forma de finas dispersiones en líquidos acuosos u orgánicos, o mezclas de los mismos, o en forma de soluciones en líquidos orgánicos.

Los colorantes pueden aplicarse también a las fibras textiles como pastas de estampación que contienen los agentes espesantes convencionales, por ejemplo éteres de goma de algarroba, alginato sódico, goma de tragacanto, éteres y ésteres de almidón, o mezclas de los anteriores con emulsiones de aceite-en-agua estables.

Las pastas de estampación o licores de aplicación pueden contener también los aditivos conocidos, tales como agentes dispersantes, electrolitos, agentes humectantes, adyuvantes de la solubilización, agentes oxidantes suaves, urea u otros aditivos de un tipo que faciliten la fijación del tinte.

La etapa de calentamiento del proceso se realiza



5 hasta que tiene lugar la fijación del colorante sobre la fibra, por lo cual se quiere dar a entender que por lo menos parte del colorante llegue a asociarse más firmemente con la fibra a través de una interacción química y/o física y que, por lo tanto, sea más difícil de separar que con anterioridad al tratamiento térmico.

10 Más particularmente, los colorantes pueden aplicarse a las fibras textiles a partir de un licor acuoso o no acuoso o mediante técnicas de estampación y someterse a continuación a cocción o tratamiento con vapor de agua, convenientemente a temperaturas superiores a 125°C y con preferencia a 180 - 210°C.

15 Después de realizar el proceso de la invención, puede ser conveniente tratar la fibra textil con un álcali diluido, por ejemplo carbonato sódico 0,05N, para separar el colorante suelto de la fibra. Alternativamente, el colorante suelto puede ser separado, por ejemplo a partir de fibra de fibra de poliéster mezclada con celulosa, por medio de un disolvente para el colorante, tal como acetona, a temperaturas moderadas.

20 Es probable que los colorantes se fijen a las fibras de celulosa, en algún grado, por reacción química con la fibra, posiblemente mediante enlaces éster, puesto que los colorantes son solamente eliminados de forma parcial de la celulosa por tratamiento con disolventes de los tintes, tal como piridina hirviendo, piridina acuosa y dimetilformamida. A este respecto, los colorantes parecen comportarse de forma similar a los colorantes reactivos conocidos, tales como aquellos que contienen agrupaciones clorotriazina. Sin embargo, los tipos de colorantes reactivos anteriormente conocidos re-



quieren todos ellos la presencia de álcali para que pueda tener lugar la reacción con la fibra. En el proceso de la presente invención, no es necesario el empleo de álcali. Otra ventaja de la invención reside en que los colorantes empleados no experimentan la hidrólisis irreversible a compuestos no reactivos, bien durante el almacenamiento o bien durante el proceso mismo.

Se cree que en el proceso de la invención, la fibra de celulosa reacciona con los colorantes de anhídrido los cuales si no estuvieran originalmente presentes, son producidos termicamente a partir de las agrupaciones presentes en los colorantes originales.

Parece ser que las fibras de poliéster no reaccionan con el colorante en ningún grado significativo. Sin embargo, la formación de anhídridos mejora la absorción del tinte.

Constituye un mérito particular de la invención el que pueda utilizarse para el teñido de fibras de celulosa y poliéster, en forma de una mezcla, por el mismo colorante. Hasta el presente, el teñido de tales mezclas ha necesitado el empleo de mezclas de colorantes. Independientemente de si los dos colorantes son aplicados por separado o a partir del mismo baño de teñido o licor de impregnación, los procesos empleados hasta ahora son complejos, debido a que son necesarias distintas condiciones de teñido en las fibras. En la presente invención, se puede emplear el mismo colorante para teñir ambas fibras de la mezcla a partir de un solo baño de teñido, licor de impregnación o pasta de estampación, empleando una técnica simple que proporciona una buena reproducibilidad.

A continuación se ejemplifican algunos de los tipos

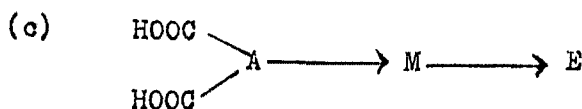
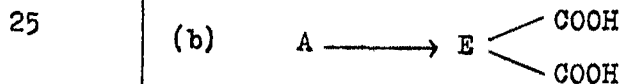
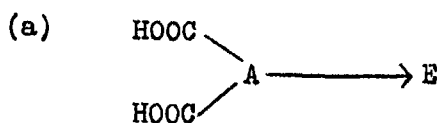


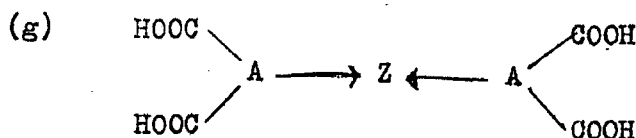
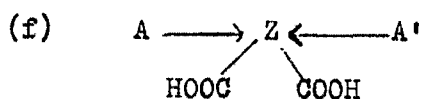
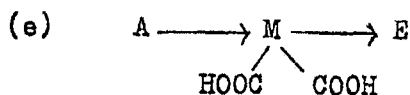
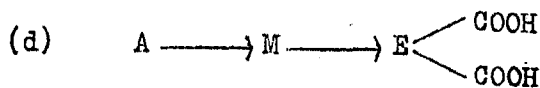
5 de colorantes que son utilizados en el proceso de la invención. En esta ejemplificación, y al objeto de resumir, se hace referencia brevemente a las agrupaciones de ácidos dicarboxílicos. Deberá entenderse que en la presente invención se pueden utilizar los mismos colorantes en los cuales las agrupaciones de ácidos dicarboxílicos están reemplazadas por cualquiera de las agrupaciones representadas graficamente más arriba.

COLORANTES AZOICOS

10 En los colorantes azóicos adecuados para emplearse en el proceso de la invención, las agrupaciones de ácidos dicarboxílicos pueden estar en el residuo de un componente diazótico (A) un componente de copulación (o final) (E), un componente medio (M) que significa un componente que puede ser
 15 copulado con un componente azóico diazotado y diazotarse a continuación para una posterior copulación, o un componente (Z) que copula con dos moléculas de componente azóico diazotado (idénticas o distintas).

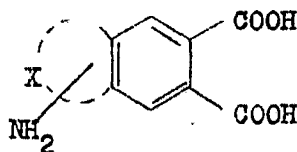
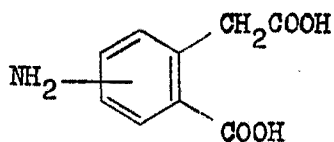
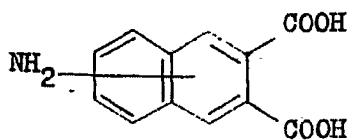
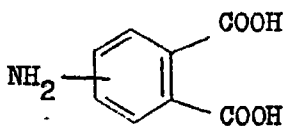
20 De este modo, y adoptando las representaciones convencionales de los colorantes azóicos, empleando una flecha para indicar "diazotado y copulado con", los colorantes adecuados para utilizarse en el proceso de la invención son, por ejemplo:





5

Los componentes diazóticos (A) pueden ser, por ejemplo, los de fórmulas:



en donde X representa los átomos necesarios para completar un anillo aromático heterocíclico (sustituído o no).

10

Ejemplos específicos de tales componentes diazóticos son:

ácidos 3 y 4-aminoftálico,

ácido aminohomoftálico,

ácido 3-amino-4-ciano-5-metilftálico,

15

2-amino-5,6-dicarboxibenzotiazol.

Los siguientes semi-ésteres de ácido 4-aminoftálico:



metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, β -hidroxietilo, β -metoxietilo, β -etoxietilo, ciclohexilo y fenilo.

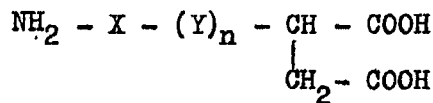
La semi-amida de ácido 4-aminoftálico y los siguientes derivados N-sustituídos de la semi-amida de ácido 4-aminoftálico:

5

metilo, n-butilo, iso-propilo, ciclohexilo, fenilo, totilo, p-clorofenilo, dietilo, di- β -hidroxietilo, metilfenilo.

Los componentes diazóticos A pueden también ser de fórmula:

10



en la que X representa un residuo arileno, n es cero o 1 e Y es un átomo o grupo de enlace, por ejemplo de fórmula -O-, -S-, -SO₂-, -CO-, -CH₂-, -CONH-, -NHCO-, -NHCO(CH₂)_mZ- (siendo m un entero de 1 a 6 y Z un enlace directo, -S-, -SO₂-, -NH-, -N acil- ó -N alquil-), -NH-, -N(COalquil)-, -N(COaril)-, -SO₂NH-, -NHSO₂-, -CH₂NH-, -CH₂N(COalquil)- ó -CH₂N(COaril)-.

15

Ejemplos específicos de tales componentes diazóticos

son:

ácido 4-aminofenilsuccínico

20

ácido 4-aminofeniltiosuccínico

ácido 3- y 4-aminobencenosulfonilsuccínico

ácido 4-aminofenoxisuccínico

ácido 3-aminobenzoilsuccínico

ácido 3- y 4-aminobenzoilaminosuccínico

25

ácido 4-aminofenilaminocarbonilsuccínico

ácido 4-aminoanilinosuccínico

ácido N-acetil(4-aminofenil)aminosuccínico

ácido 3-aminobencenosulfonilaminosuccínico

ácido 4-aminofenilaminosulfonilsuccínico



ácido 4-aminobencilaminosuccínico

ácido N-benzoil(4-aminobencil)aminosuccínico

ácido 4-aminobencilsuccínico

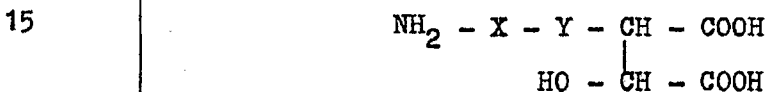
ácido 3- y 4-aminofenilaminoacetiltiosuccínico

5 ácido 3- y 4-aminofenilaminoacetilsuccínico.

Los siguientes semi-ésteres de ácido 4-aminofenil-succínico: metilo, etilo, n-butilo, (β-hidroxi)etilo, (β-etoxi)etilo, ciclohexilo, fenilo.

10 Las semi-amidas de ácido 4-aminofenilsuccínico y los siguientes derivados N-sustituídos de la semi-amida de ácido 4-aminofenilsuccínico: metilo, n-butilo, iso-propilo, ciclohexilo, fenilo, toluilo, p-clorofenilo, metilfenilo.

Los componentes diazódicos (A) pueden también ser de fórmula:

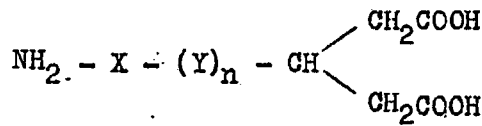


en la que X representa un residuo arileno, Y representa un átomo o grupo de enlace de fórmula -O-, -S-, -SO₂-, -NH-, -Nacil-, -Nalquil-.

20 Ejemplos específicos de tales componentes diazódicos son:

- ácido α-(4-aminofenoxi)β-hidroxisuccínico,
- ácido α-(4-aminobenciloxi)β-hidroxisuccínico,
- ácido α-(4-aminoanilino)β-hidroxisuccínico,
- ácido α-(4-aminofeniltio)-β-hidroxisuccínico,
- 25 ácido α-(4-aminofenilsulfonil)-β-hidroxisuccínico.

Los componentes diazódicos (A) pueden también ser de fórmula:





en la que X representa un residuo arileno, n es cero ó 1, Y representa un átomo o grupo de enlace de fórmula -O-, -S-, -SO₂-, -NH-, -NHCO-, -NH-, -N(COalquil)-, -N(COaril)-, -SO₂NH-, -NH₂SO₂-, -CH₂NH-, -CH₂NR-, -CH₂N(COalquil)-, -CH₂N(COaril)-, -CONH-.

5

Ejemplos específicos de tales componentes diazócicos

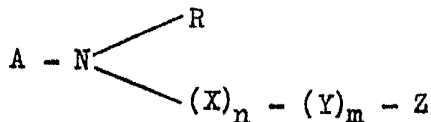
son:

- ácido 2-(3-aminofenil)glutárico
- ácido 2-(3-amino-4-metoxifenil)glutárico
- 10 ácido 2-(4-aminofenil)glutárico
- ácido 2-(4-aminofenoxi)glutárico
- ácido 2-(4-aminofenilamino)glutárico
- ácido 2- \overline{N} -(4-aminofenil)acetilamino/glutárico
- ácido 2-(4-aminofeniltio)glutárico
- 15 ácido 2-(4-aminobencil)glutárico
- ácido 2-(3-aminobencenosulfonilamino)glutárico.

15

Componentes de copulación (E)

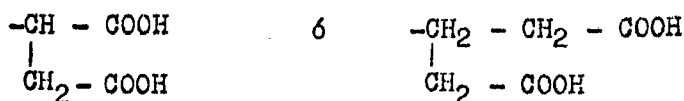
(1) Pueden ser por ejemplo de fórmula:

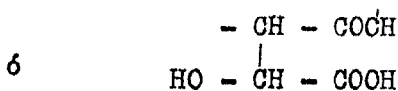
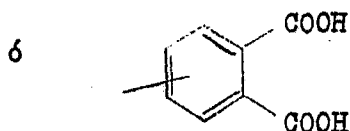


20

en la que A representa un radical arilo, teniendo por ejemplo como sustituyentes -NHCOalquilo, -NHCOarilo, -Oalquilo, alquilo, R representa hidrógeno o un radical alquilo o alquilo sustituido, X representa un radical alquilenó o alquilenó sustituido, n es cero ó 1, m es 1 ó es cero si n es cero, Y representa -O-, -S-, -SO-, -NH-, -N(alquil)-, -CONH-, -NHCO-, y Z representa una agrupación de fórmula:

25

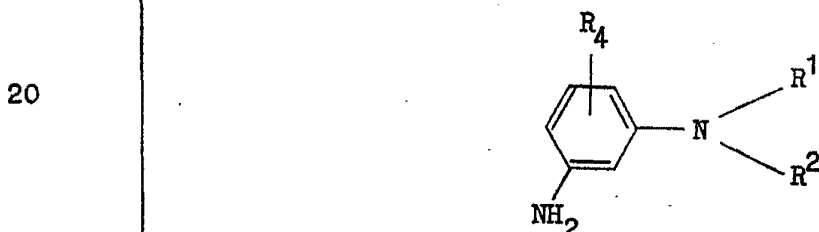




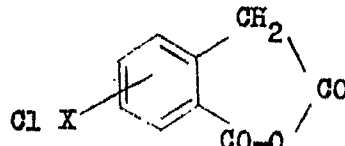
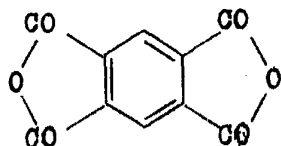
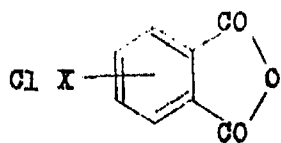
Ejemplos específicos de tales componentes de copulación son:

- 5 N-etil-N- β -(α , β -dicarboxietiltio)etil/anilina
- N-etil-N- β -(α , β -dicarboxietiltio)etil/3-toluidina
- N-etil-N- β -(α , β -dicarboxietiltio)etil/3-acetilaminoanilina
- N-etil-N- β -(α , β -dicarboxietilsulfonil)etil/anilina
- N- β -(α , β -dicarboxietilaminocarbonil)etil/anilina
- 10 ácido anilinosuccínico
- ácido o-anisidinosuccínico
- ácido m-toluidinosuccínico
- ácido m-acetilaminoanilinosuccínico
- ácido α -(N-metilanelino)- β -hidroxisuccínico
- 15 N- β -cianoetil-N- β -(α , β -dicarboxietiltio)etil/anilina
- N-etil-N- β -(3,4-dicarboxibenzoilamino)etil/anilina
- N- β -(α , γ -dicarboxi-n-propilaminocarbonil)etil/anilina.

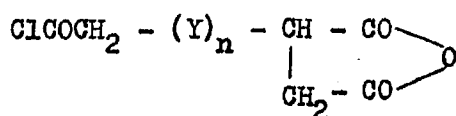
(2) Otros componentes de copulación son los derivados acilo obtenidos haciendo reaccionar una amina de fórmula:



en la que R_1 y R_2 son grupos alquilo o alquilo sustituidos y R_1 puede representar adicionalmente hidrógeno, y R_4 es hidrógeno, alquilo ó alcoxi, con un compuesto de fórmula:

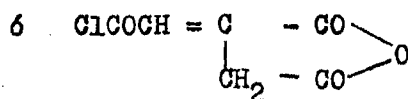


en donde X = CO, SO₂, CH₂,



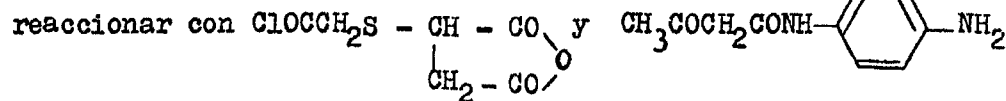
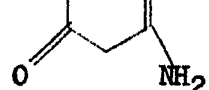
en donde Y = S, CH₂; n = 0, 1.

5

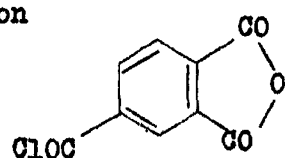


10

(3) Los componentes de copulación conocidos que contienen grupos hidroxilo o amino, por ejemplo pirazolonas, pirimidinas, indol, 6-hidroxipiridonas, acilacetamidas, naftoles y naftilaminas, pueden convertirse en componentes de copulación del tipo requerido, mediante acilación con derivados apropiados de ácidos dicarboxílicos. Así Ph - N - N se puede hacer



se puede hacer reaccionar con



Alternativamente, los componentes de copulación que

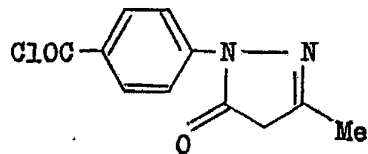
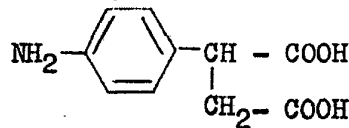
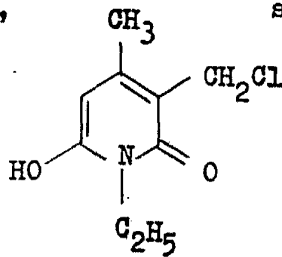


contienen un grupo acilo o halógeno reactivo, se pueden hacer reaccionar con uno de los compuestos anteriormente indicados como componentes diazóticos o con las aminas indicadas a continuación.

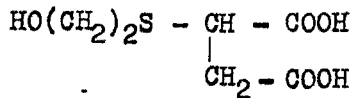
5

Así,

se puede hacer reaccionar con



se puede hacer reaccionar con



y 2,4-bis-dietilamino-6-cloropirimidina se puede hacer reaccionar con ácido tiosuccínico.

10

Ejemplos específicos de componentes de copulación heterocíclicos son:

2-metil-5,6-dicarboxilindol

ácido 1-fenil-2-metilindolil-5-tiosuccínico

15

1-(3,4-dicarboxifenil)-3-metil-5-pirazolona.

OTRA PRODUCCION DE COLORANTES AZOICOS.

Los colorantes adecuados para emplearse en la invención se pueden preparar también a partir de tipos conocidos de colorantes azóicos, por condensación con un compuesto que contiene una agrupación de ácido dicarboxílico.

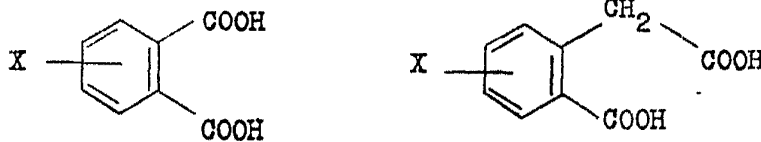
20

Así, por ejemplo, pueden condensarse colorantes azói-

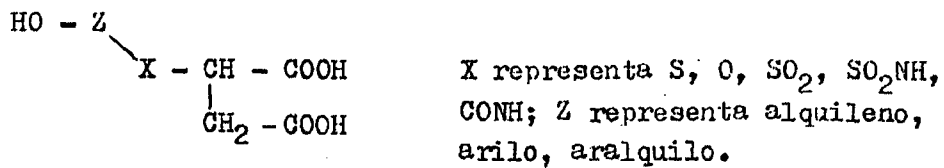
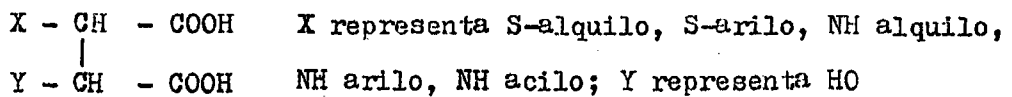
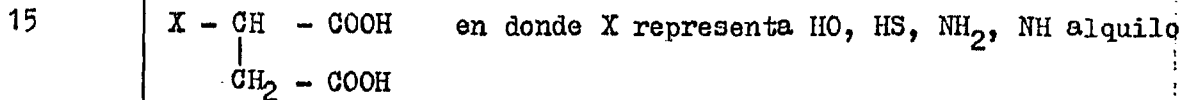


5 cos que contienen grupos hidroxilo, amino o alquilamino con un agente acilante, que contiene una agrupación de ácido dicarboxílico, por ejemplo con anhídrido epoxisuccínico o uno de los agentes acilantes indicados en el subpárrafo anterior (2) bajo el encabezamiento "Componentes de copulación".

10 Alternativamente, los colorantes azóicos que contienen grupos haluro de carboxilo o grupos de "anhídridos mixtos", en los cuales un grupo ácido carboxílico pendiente es capaz de formar anhídridos con un ácido simple, tal como ácido acético o ácido benzoico, se pueden condensar con las aminas indicadas anteriormente como componentes diazóicos (A) o con intermediarios tales como:



en donde X representa OH, NH₂, NH alquilo,



COLORANTES ANTRAQUINONICOS

20 Los colorantes antraquinónicos adecuados para emplearse en la invención, se obtienen generalmente por condensación de compuestos antraquinónicos conocidos con compuestos que contienen una agrupación de ácido dicarboxílico.

Así, por ejemplo, los compuestos antraquinónicos que



contienen radicales hidroxilo o amino en grupos pendientes, pueden ser acilados por medio de los agentes acilantes indicados en el anterior subpárrafo (2) bajo el encabezamiento "Componentes de copulación". Ejemplos de tales compuestos antraquinónicos son:

1-amino-4-hidroxi-2-(4-hidroxifenoxi)antraquinona

1-hidroxi-4-(4-aminofenilamino)antraquinona

1-amino-4-(fenilamino)-2-hidroximetil-antraquinona.

Se pueden emplear los mismos agentes acilantes para acilar antraquinonas que contienen grupos amino nucleares, por ejemplo todas aquellas antraquinonas que se indican en la Patente Británica No. 1.087.673 desde la línea 5 de la página 8 hasta la primera fórmula de la página 12.

Alternativamente, se pueden condensar las antraquinonas que contienen grupos acilo reactivos, con las aminas indicadas como componentes diazócicos (A) indicados anteriormente, o con los compuestos amino o hidroxilos indicados como intermediarios en el pasaje anterior titulado "Otra producción de colorantes azócicos".

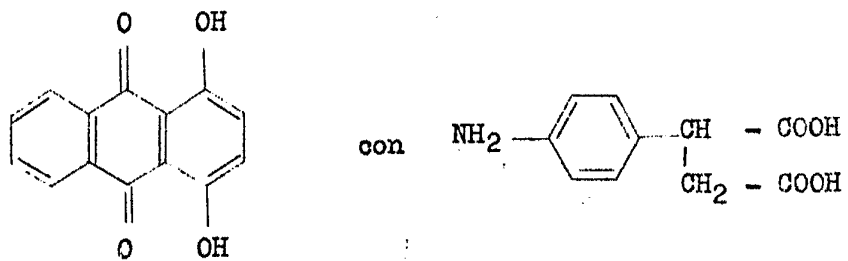
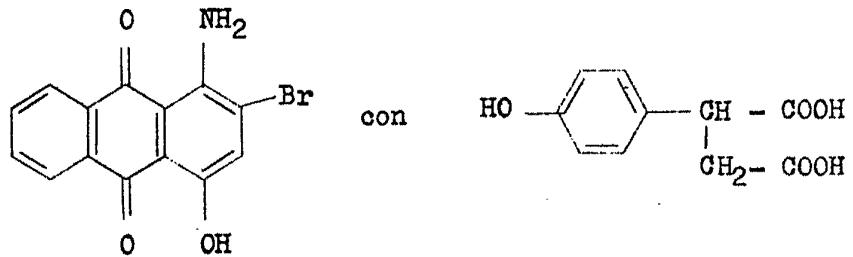
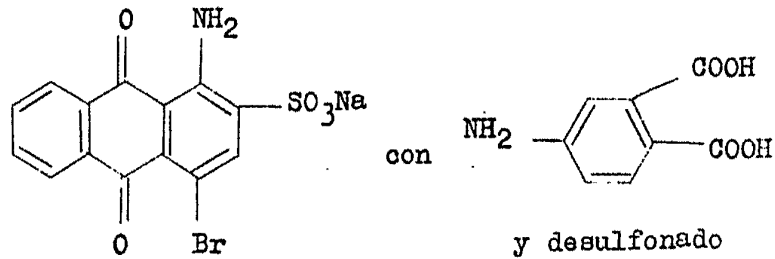
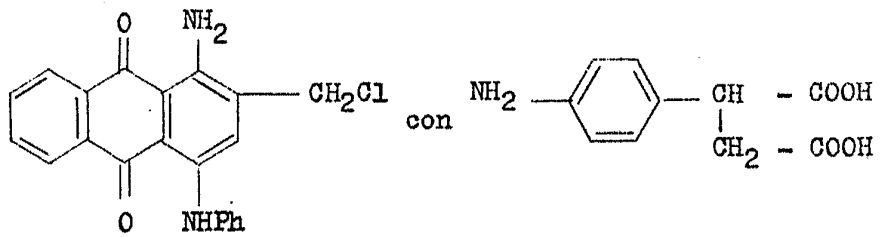
De este modo, por ejemplo, se puede condensar cloruro de 1-amino-4-fenilamino-antraquinona-2-carboxilo con ácido 4-aminoftálico.

Según otra alternativa, se pueden condensar antraquinonas que contienen átomos de halógeno o grupos hidroxilo, reactivos, con compuestos nucleofílicos que contienen una agrupación de ácido dicarboxílico, por ejemplo con los componentes diazócicos (A) indicados anteriormente o con los compuestos amino o hidroxilo indicados como intermediarios en el párrafo anterior de "otra producción de colorantes azócicos".

Así, por ejemplo, se pueden condensar los siguientes:



compuestos:



5

MÉTODOS DE APLICACION

En muchos de los siguientes ejemplos se hace referencia a los métodos de aplicación A hasta F, que a continuación se describen.

10

Método de Aplicación A

Una pieza de material textil tejido, de algodón, se



impregna con una solución acuosa de la sal disódica del colorante, y se seca el material. El género se pasa entonces a través de un baño de ácido sulfúrico diluido, se lava entonces hasta liberarlo de ácido mineral y se seca. El material es sometido entonces a cocción a 210°C, durante 2 minutos, y el tinte suelto se separa del género tratado por inmersión en un baño de carbonato sódico 0,1 N durante 10 minutos a 90°C. Después de aclarar para eliminar el álcali, el género teñido se seca a 70°C. El género teñido así obtenido muestra excelente solidez al lavado.

Método de Aplicación B

Una pieza de material textil tejido de algodón se estampa mediante aplicación con rodillos con una dispersión acuosa molturada del colorante y se seca el material a 70°C. El material se calienta entonces a 200°C durante 2 minutos y se elimina el tinte superficial suelto del género tratado por calentamiento en una solución al 0,2 % de carbonato sódico que contiene 0,2 % de un detergente orgánico sintético, durante 5 - 10 minutos, a 70°C. El estampado así obtenido muestra buenas propiedades de solidez al calor.

Del mismo modo se estampa material textil que comprende mezclas de algodón/poliéster. Se obtienen estampados de buena solidez al mojado.

Método de Aplicación C

Una pieza de material textil mixto, tejido, de poliéster/algodón 67:33, se impregna con una solución acuosa del colorante en forma de su sal disódica y se seca el material. A continuación se pasa a través de un baño de ácido sulfúrico diluido, se lava luego hasta liberarlo de ácido mineral y se seca. El material se somete entonces a cocción a 210°C durante



2 minutos y el tinte suelto se elimina del género tratado por inmersión en un baño de carbonato sódico 0,1N durante 10 minutos a 90°C. Después de aclarar para eliminar el álcali, el género teñido se seca a 70°C. El género se tiñe en un color sólido de excelente solidez al lavado y al tratamiento térmico.

Método de Aplicación D

Se prepara una pasta de estampación según la siguiente receta:

	Colorante como dispersión acuosa al 10 %	18,6 g
10	Agua	7,1 ml
	Urea	12,0 g
	Solución de amoníaco, densidad 0,880	0,5 ml
	Solución al 9 % de espesante Indalca PA3 (éter de goma de algarroba)	50 g
	Tiocianato amónico	3,3 g
15	Polietilenglicol (350)	8,5 g
		<hr/>
		100 g

La pasta se aplica por estampación a géneros de algodón y a géneros mixtos de poliéster/algodón. Después de secar, los estampados son fijados mediante un tratamiento con aire caliente durante 2 minutos a 200°C. Los estampados se aclaran entonces en agua fría, se tratan durante 10 minutos a 100°C en una solución que contiene 2 g/litro de ceniza de sosa y 3 g/litro de dodecibencenosulfonato de sodio, se aclara de nuevo en agua fría y se seca.

Se obtienen estampados que muestran un buen nivel de fijación. Los estampados tienen buenas propiedades de solidez.

Alternativamente, la fijación del colorante puede realizarse por tratamiento con vapor de agua en vapor de agua



supercalentado, durante 8 minutos, a 180°C, en lugar de emplear el proceso de aire caliente antes descrito.

Asímismo, el polietilenglicol (350) empleado en la receta anterior puede reemplazarse por una cantidad igual de caprolactama, dietilenglicoldimetiléter, tiodiglicol o butiro-lactona.

Método de Aplicación E

Una pieza de material textil tejido de algodón o de poliéster/algodón, se impregna con una solución del colorante en acetona o acetona acuosa. Después de secar, el material se cuece durante 2 minutos a 200 - 210°C. El material se trata durante 10 minutos a 100°C en una solución que contiene 2 g/litro de ceniza de sosa y 3 g/litro de dodecilbencenosulfonato de sodio, se aclara de nuevo en agua fría y se seca. Los géneros teñidos así obtenidos muestran buenos niveles de fijación y tienen buenas propiedades de solidez.

Método de Aplicación F

A 10 g de material textil tejido de algodón o de poliéster/algodón, se aplica una solución de 0,1 partes del colorante en 25 partes de acetona acuosa al 50 % que contiene 1 parte de una amina seleccionada entre amoníaco, metilamina, etilamina, dietilamina, trietilamina, etanolamina o trietanolamina. Después de secar, el material textil se cuece durante 2 minutos a 200 - 210°C. El material se trata entonces durante 10 minutos, a 100°C, en una solución que contiene 2 g/litro de ceniza de sosa y 3 g/litro de dodecilbencenosulfonato de sodio, se aclara de nuevo en agua fría y se seca. Los géneros obtenidos, teñidos, muestran buenos niveles de fijación y tienen buenas propiedades de solidez.



EJEMPLOS

La invención se ilustra, pero no se limita, por los siguientes ejemplos en los cuales todas las partes y porcentajes son en peso. La preparación de colorantes empleados en los ejemplos se describen en un apéndice que sigue a los mismos.

EJEMPLO 1

Se tiñe una pieza de material textil tejido de algodón empleando la sal disódica de 1-fenil-3-metil-4(3,4-dicarboxifenilazo)-5-pirazolona (Colorante 1) según el Método de Aplicación A. El género teñido en color amarillo brillante, así obtenido, muestra excelentes propiedades de solidez al lavado. El tinte no es extraído por hervidos sucesivos de 10 minutos en dimetilformamida, piridina y piridina acuosa.

EJEMPLO 2

Se estampa una pieza de material textil tejido de algodón con una dispersión acuosa molida de 1-fenil-3-metil-4-(3,4-dicarboxifenilazo)-5-pirazolona (Colorante 1) según el Método de Aplicación B. El teñido amarillo brillante así obtenido muestra buenas propiedades de solidez.

Al mismo tiempo, se tiñe un material textil que comprende mezclas de algodón/poliéster. Se obtienen estampados amarillos de buena solidez al calor y al lavado.

EJEMPLO 3

Con el Colorante 1, y según el método de aplicación C, se tiñe una pieza de género tejido de poliéster/algodón 67:33. El teñido de tonalidad sólida amarillo brillante tiene excelentes propiedades de solidez al calor y al lavado.

EJEMPLO 4

Se disuelven 0,5 partes de N-etil-N- β -(α , β -dicarboxietiltio)etil-4-(4-nitrofenilazo)-3-toluidina (Colorante 2)



5 en 30 partes de agua por la adición de 2 partes de una solu-
ción de hidróxido sódico 2N. Se añaden 0,5 partes de un agen-
te dispersante de alcohol cetílico/óxido de etileno seguido
por 70 partes de white spirit y se emulsiona la mezcla median-
te un agitador de alta velocidad. Una vez emulsionada finamen-
te, la mezcla se acidifica por adición de 0,46 partes de ácido
maléico disueltas en 2 partes de agua. La emulsión así obteni-
da tiene un pH de 4,61. La emulsión se utiliza para estampar
10 materiales textiles de algodón y poliéster/algodón, los cuales
son entonces secados y cocidos a 200°C durante 2 minutos. El
tinte suelto se elimina de los géneros por tratamiento en un
baño de carbonato sódico 0,5N, durante 5 - 10 minutos, a 70°C.
En el género de algodón se obtiene una tonalidad rojo parduz-
ca que tiene excelente solidez al lavado. En los géneros de
15 poliéster y poliéster/algodón se obtienen tonalidades rojas que
muestran excelentes propiedades de solidez al calor y al lava-
do.

Se obtienen resultados similares cuando se añaden
a la emulsión, antes de la estampación, 20 partes de una solu-
ción al 10 % de Manutex F (un alginato sódico).

EJEMPLO 5

Una dispersión molida del colorante rojo que compren-
de el anhídrido de N,N-dietil-4(3,4-dicarboxifenilazo)anilina
(Colorante 3) se impregna sobre un género teñido de poliéster/
25 algodón el cual se seca y se somete a cocción a 190°C durante
2 minutos. El tinte superficial se elimina por calentamiento a
70°C en un baño que contiene 0,2 % de carbonato sódico y 0,2 %
de un detergente orgánico sintético. Se obtiene una tonalidad
roja brillante que muestra buenas propiedades de solidez al
30 calor y al lavado.



Cuando la dispersión anterior se aplica a género de poliéster a partir de un baño acuoso, a 125°C, durante media hora, se obtiene un tñido amarillo del colorante N,N-di-
etil-4(3,4-dicarboxifenilazo)anilina que demuestra que la hi-
drólisis del anhídrido se presenta bajo estas condiciones acuo-
sas de tñido.

5

EJEMPLO 6

En lugar del colorante empleado en el ejemplo 2, se
usa N,N-di-etil-4-(3-carboxi-4-carbometoxifenilazo)anilina
(Colorante 4).

10

El estampado de color naranja rojizo así obtenido,
sobre género de algodón, muestra buenas propiedades de solidez
al lavado.

Cuando el colorante se aplica a mezclas de poliés-
ter/algodón, como se indica en el ejemplo 2, se obtiene un
tñido de color naranja rojizo que muestra excelentes propie-
dades de solidez al lavado.

15

EJEMPLO 7

Se disuelven 2 partes del colorante 1 en 29,7 partes
de agua por la adición de 0,8 partes de carbonato sódico y
a esta solución se añaden, con buena agitación, 50 partes de
una solución acuosa al 9 % de éter de goma de algarroba, 2 par-
tes de una solución acuosa al 35 % de un condensado de ácido
naftaleno-2-sulfónico/formaldehído y 10 partes de urea, se-
guido por 5 partes de ácido cítrico.

20

25

La pasta así obtenida se aplica por estampación con
rodillo a un género de algodón mercerizado, se seca y se tra-
ta termicamente en aire a 200°C durante 2 minutos, se lava en-
tonces con agua fría y se trata a ebullición en un baño que
contiene 0,2 % de carbonato sódico y 0,3 % de dodecibenceno-

30



sulfonato de sodio, durante 10 minutos, tras lo cual se aclara y se seca.

Se obtiene un estampado amarillo de buena solidez a los tratamientos en húmedo.

5 Si en lugar de algodón mercerizado, la pasta se aplica a una mezcla de poliéster y algodón, empleándose el mismo procedimiento, se obtienen estampados de solidez igualmente buena.

EJEMPLO 8

10 La pasta de estampación del ejemplo 7 se aplica a los mismos sustratos. Los estampados se fijan por exposición a vapor de agua supercalentado, durante 8 minutos, a 180°C, en lugar de la exposición al aire caliente. Se obtienen resultados igualmente buenos.

EJEMPLO 9

15 Se prepara una pasta de estampación de la siguiente composición:

Colorante 1	2 partes
Agua	20,7 partes
20 Carbonato sódico	0,8 partes
Urea	20 partes
Alginato sódico (solución al 10%)	50 partes
Agente dispersante aniónico que comprende un condensado de ácido naftaleno-2-sulfónico/formaldehído	1 parte
25 Tiocianato amónico	4 partes

30 La pasta de estampación se aplica por estampado con estarcido a un género de algodón, se seca con aire caliente a 70°C, se trata con vapor de agua en vapor de agua supercalentado a 180°C durante 8 minutos, se aclara y se trata a ebullición en un baño que contiene 0,2 % de carbonato só



dico y 0,3 % de dodecibencenosulfonato de sodio, se aclara y se seca.

Se obtiene un estampado amarillo de buena solidez en húmedo.

5

Alternativamente, la fijación se realiza mediante un tratamiento en aire caliente a 200°C, durante 2 minutos, en lugar de tratar con vapor de agua en vapor supercalentado.

10

Se pueden emplear también géneros de algodón/poliéster en lugar del género de algodón. En todos los casos se producen teñidos amarillos de buena solidez en húmedo.

15

En los ejemplos 10-30 se aplican los colorantes indicados en la Tabla I a algodón y mezcla de poliéster/algodón (67:33) mediante el método descrito en el ejemplo 9. Los colorantes son tratados a continuación, a ebullición, en un baño que contiene 0,2 % de carbonato sódico y 0,3 % de dodecibencenosulfonato de sodio, se aclara y se seca.

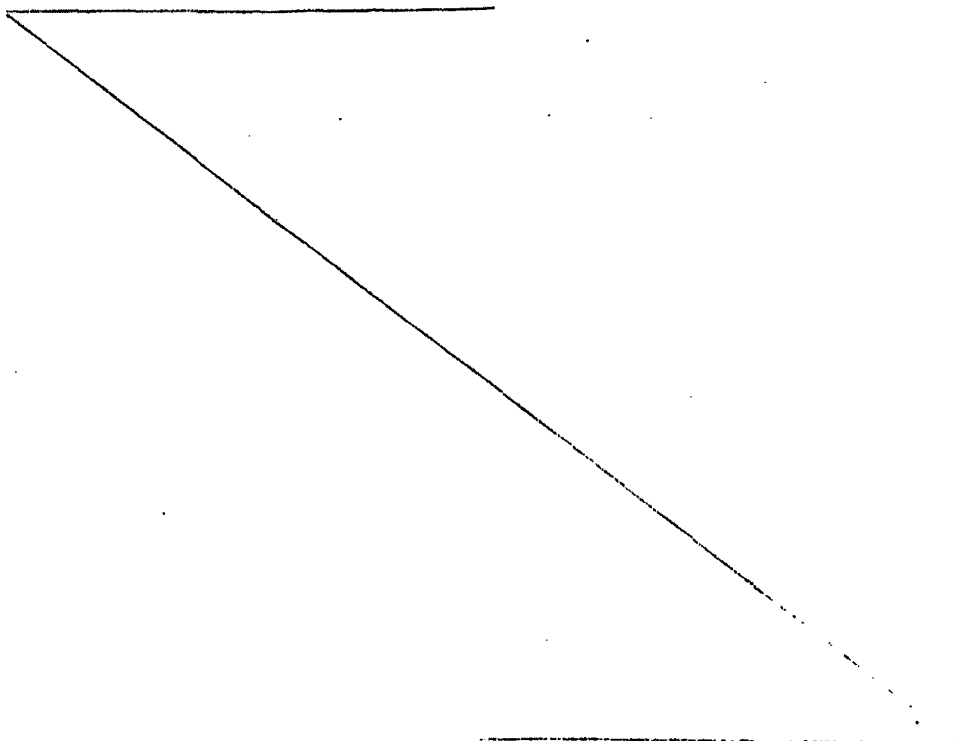




TABLA I

Ejemplo	Colorante	Colorante No.	TONALIDAD SOBRE LA FIBRA	
			Algodón	Poliéster Algodón
10		5	Amarillo	Amarillo
11		6	Amarillo	Amarillo
12		7	Amarillo	Amarillo



TABLE I (Continuación)

Ejemplo	COLORANTE	Colorante No.	TONALIDAD SOBRE LA FIBRA	
			Algodón	Poliéster Algodón
13		8	Amarillo	Amarillo
14		9	Amarillo	Amarillo-verdoso
15		10	Violeta	Violeta

TABLA I (Continuación)



Ejemplo	COLORANTE	Colorante No.	TONALIDAD SOBRE LA FIBRA	
			Algodón	Poliéster Algodón
16		11	Amarillo rojizo	Amarillo rojizo
17		12	Rojo-parduzco	Rojo
18		13	Amarillo	Amarillo



TABLA I (Continuación)

Ejemplo	COLORANTE	Colorante No.	TONALIDAD SOBRE LA FIBRA	
			Algodón	Poliéster Algodón
19		14	Amarillo	Amarillo
20		15	Marrón naranja	Marrón naranja
21		16	Marrón naranja	Marrón naranja
22		17	Marrón naranja	Marrón naranja
23		18	Amarillo	Amarillo

TABLA I (Continuación)

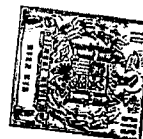


Ejem plo No.	COLORANTE	Colo rante No.	TONALIDAD SOBRE LA FIBRA	
			Algodón	Poliéster algodón
24		19	Rojo	Rojo
25		20	Rojo	Rojo
26		21	Marrón naranja	Rojo parduzco
27		22	Rojo	Rojo



TABLA I (Continuación)

Ejemplo	COLORANTE	Colorante No.	TONALIDAD SOBRE LA FIBRA	
			Algodón	Poliéster Algodón
28		23	Azul-rojizo	Azul-rojizo
29		24	Rojo sangre mate	Rojo sangre mate
30	<p>condensado con ácido epoxisuccínico</p>	25	Azul marino	Azul marino



EJEMPLOS 31-50

Se aplican colorantes a los géneros indicados en la Tabla II. En cada caso, se obtienen teñidos de color amarillo brillante que poseen buenas propiedades de solidez.

5 Cuando se utiliza el género de algodón, el tinte no es extraído mediante hervores sucesivos de 10 minutos en dimetilformamida, piridina y piridina acuosa.

TABLA II

Ejemplo	Colorante No.	Género	Método de aplicación
31	26	Algodón	A
32	27	"	A
33	28	"	A
34	29	"	A
35	30	"	A
36	26	Mezcla poliéster/algodón	B
37	27	"	B
38	28	"	B
39	29	"	B
40	30	"	B
41	26	Algodón	B
42	27	"	B
43	28	"	B
44	29	"	B
45	30	"	B
46	26	Poliéster/algodón	C
47	27	"	C
48	28	"	C
49	29	"	C
50	30	"	C

EJEMPLOS 51-78

10 Se aplican los colorantes a los géneros textiles mediante el Método de Aplicación D, indicándose los resultados en la Tabla III.



TABLA III

Ejemplo	COLORANTE	Colorante No.	TONALIDAD SOBRE LA FIBRA	
			Algodón	Poliéster Algodón
51		28	Amarillo	Amarillo
52		29	Amarillo	Amarillo
53		30	Amarillo	Amarillo



TABLA III (Continuación)

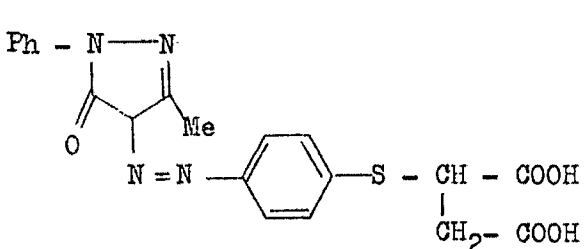
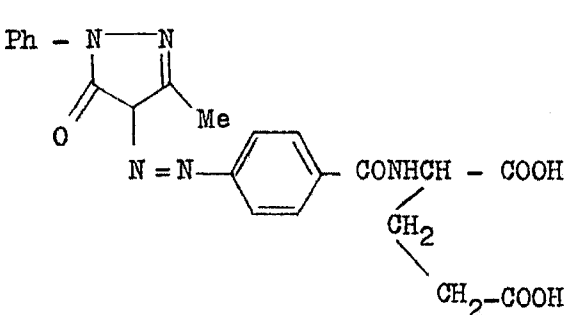
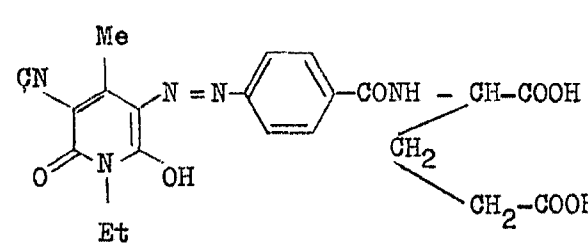
Ejemplo	COLORANTE	Colorante No.	TONALIDAD SOBRE LA FIBRA	
			Algodón	Foliéster Algodón
54		5	Amarillo	Amarillo
55		6	Amarillo	Amarillo
56		7	Amarillo	Amarillo



TABLA III (Continuación)

Ejemplo	COLORANTE	Colorante No.	TONALIDAD SOBRE LA FIBRA	
			Algodón	Poliéster Algodón
57		8	Amarillo	Amarillo
58		9	Amarillo	Amarillo verdoso
59		10	Violeta	Violeta
60		11	Amarillo rojizo	Amarillo rojizo



TABLA III (Continuación)

Ejemplo	COLORANTE	Colorante No.	TONALIDAD SOBRE LA FIBRA	
			Algodón	Foliéster Algodón
61		12	Rojo parduzco	Rojo
62		1	Amarillo	Amarillo
63		31	Amarillo	Amarillo
64		13	Amarillo	Amarillo



TABLA III (Continuación)

Ejemplo	COLORANTE	Colorante No.	TONALIDAD SOBRE LA FIBRA	
			Algodón	Poliéster Algodón
65		14	Amarillo	Amarillo
66		15	Marrón naranja	Marrón naranja
67		16	Marrón naranja	Marrón naranja
68		17	Marrón naranja	Marrón naranja



TABLA III (Continuación)

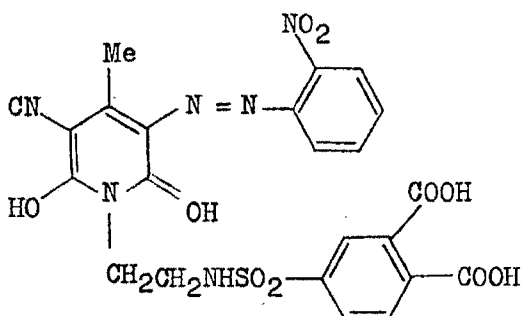
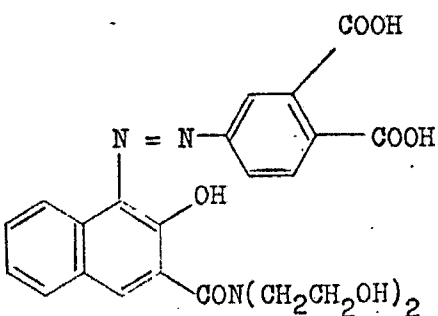
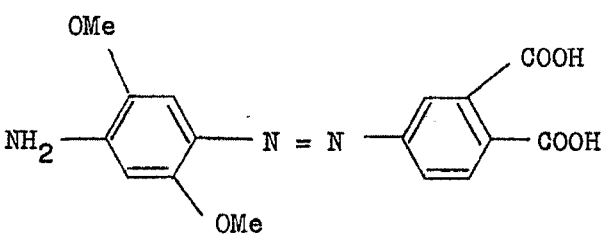
Ejemplo	COLORANTE	Colorante No.	TONALIDAD SOBRE LA FIBRA	
			Algodón	Poliéster Algodón
69		18	Amarillo	Amarillo
70		19	Rojo	Rojo
71		21	Marrón naranja	Rojo parduzco

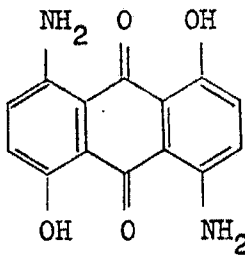
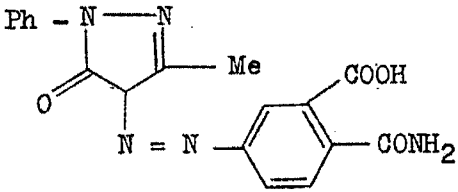
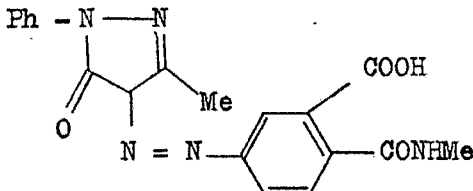


TABLA III (Continuación)

Ejemplo	COLORANTE	Colorante No.	TONALIDAD SOBRE LA FIBRA	
			Algodón	Poliéster Algodón
73		22	Rojo	Rojo
74		23	Azul rojizo	Azul rojizo
75		24	Rojo sangre mate	Rojo sangre mate



TABLA III (Continuación)

Ejemplo	COLORANTE	Colorante No.	TONALIDAD SOBRE LA FIBRA	
			Algodón	Poliéster Algodón
76	 <p>condensado con ácido epoxi-succínico</p>	25	Azul marino	Azul marino
77		26	Amarillo	Amarillo
78		27	Amarillo	Amarillo



EJEMPLOS 79-105

Los colorantes se aplican a algodón y mezclas de poliéster/algodón, tal y como se indica en la Tabla IV.

TABLA IV

Ejemplo	COLORANTE	Colorante No.	Método de aplicación	TONALIDAD SOBRE LA FIBRA	
				Algodón	Poliéster Algodón
79		32	E	Azul	Azul
80		33	E	Violeta mate	Violeta rojizo
81		34	E, F con amoniac	Amarillo	Amarillo



TABLA IV (Continuación)

Ejemplo	COLORANTE	Colorante No.	Método de aplicación	TONALIDAD SOBRE LA FIBRA	
				Algodón	Poliéster Algodón
82		35	D, E	Rojo azulado	Rojo
83		36	D E F con trietilamina	Rojo mate	Rojo mate
84		37	D E		
85	<p style="text-align: center;">R = Me</p>	38	D E F con amoniaco	Naranja	Naranja rojizo



TABLA IV (Continuación)

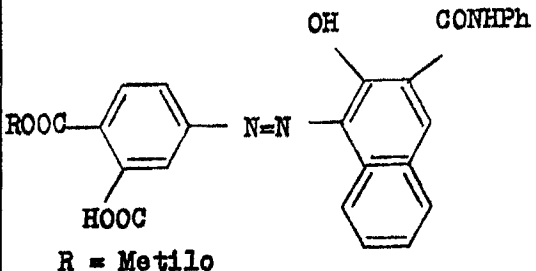
Ejemplo	COLORANTE	Colorante No.	Método de aplicación	TONALIDAD SOBRE LA FIBRA	
				Algodón	Poliéster Algodón
86	Como en el ejemplo 85 R = <u>isopropilo</u>	39	E	Naranja	Naranja rojizo
87	Como en el ejemplo 85 R = <u>ciclohexilo</u>	40	E	Naranja	Naranja rojizo
88	Como en el ejemplo 85 R = <u>tolilo</u>	41	E	Naranja	Naranja rojizo
89	 <p>R = <u>Metilo</u></p>	42	D E F con amoníaco	Rojo brillante	Rojo amarillento brillante
90	Como en el ejemplo 89 R = EtOC ₂ H ₅	43	D E	Rojo brillante	Rojo amarillento brillante
91	Como en el ejemplo 89 R = <u>n-propilo</u>	44	D E	Rojo brillante	Rojo amarillento brillante



TABLA IV (Continuación)

Ejemplo	COLORANTE	Colorante No.	Método de aplicación	TONALIDAD SOBRE LA FIBRA	
				Algodón	Poliéster Algodón
92		45	D E F con amoniaco	Violeta	Violeta
93		46	D E	Rojo azulado	Rojo
94		47	D E	Azul verdoso	Azul
95		48	D E F con trietilamina	Azul	Azul



TABLA IV (Continuación)

Ejemplo	COLORANTE	Colorante No.	Método de aplicación	TONALIDAD SOBRE LA FIBRA	
				Algodón	Poliéster Algodón
96		49	E	Rojo	Rojo
97	—	1	F con amoníaco	Amarillo	Amarillo
98	—	1	F con metilamina	Amarillo	Amarillo
99	—	1	F con trietilamina	Amarillo	Amarillo
100	—	1	F con etanolamina	Amarillo	Amarillo
101	—	13	F con dietilamina	Amarillo	Amarillo
102	—	27	F con trietilaminé	Amarillo	Amarillo
103	—	14	F con trietilamina	Amarillo	Amarillo
104	—	16	F con trietilamina	Marrón naranja	Marrón naranja
105		50	F con amoníaco	Rojo sangre	Rojo sangre



APENDICE A LOS EJEMPLOS

Preparación de Colorantes

Colorante 1

5 Una solución de la sal de diazonio, obtenida diazo-
tando 2,175 partes del hidrocioruro de ácido 4-aminoftálico en
ácido clorhídrico 2N, se añade a una solución de 1,75 partes
de 1-fenil-3-metil-5-pirazolona en 10 partes de agua y 30 par-
tes de hidróxido sódico 2N a 0°C. Una vez completa la copula-
ción, el colorante se precipita por acidificación con ácido
10 clorhídrico, se filtra, se lava con agua y se seca a 50°C,
rendimiento 3,5 g.

Colorante 2

15 Una mezcla de 3,95 partes de N-etil-N- β -cloroetil-
3-toluidina, 3,9 partes de ácido mercaptosuccínico, 2 partes
de hidróxido sódico y 40 partes de agua, se agita y calienta
bajo reflujo durante 16 horas, durante cuyo tiempo la mezcla
de reacción se mantiene a pH alcalino por la adición de una
solución de hidróxido sódico. Después de enfriar, la mezcla de
reacción se extrae tres veces con acetato de etilo y la fase
20 acuosa se evapora in vacuo hasta sequedad. El residuo así ob-
tenido consiste esencialmente en la sal disódica de N-etil-N-
 $\beta(\alpha, \beta$ -dicarboxietiltio)-3-toluidina y se disuelve en 100
partes de ácido clorhídrico 2N, copulándose a 0°C con la sal
diazónica obtenida por diazotación de 2,76 partes de 4-nitro-
25 anilina en 50 partes de ácido clorhídrico 2N. Después de copu-
lar, se añaden 20 partes de acetato sódico y el colorante se
filtra, se lava con agua y se seca para dar 7 partes de N-etil-
N- $\beta(\alpha, \beta$ -dicarboxietiltio)etil-4-(4-nitrofenilazo)-3-toluidi-
na.



Colorante 3

Una solución de la sal diazónica, preparada por diazo-
tación de 2,17 partes del hidrocioruro de ácido 4-aminoftálico
en 20 partes de ácido clorhídrico 2N, se añade a una solución
5 de 1,64 partes de N,N-dietilanilina en 25 partes de ácido clor-
hídrico 2N a 0-5°C. Después de media hora, se añade acetato
sódico para precipitar completamente el colorante el cual se
filtra y se purifica por disolución en hidróxido sódico diluí-
do seguido por precipitación con un ácido mineral diluído. Las
10 2,2 partes de N,N-dietil-4(3,4-dicarboxifenilazo)anilina pro-
porciona una solución naranja en acetona con λ_{\max} 430. El
ácido dicarboxílico se convierte al anhídrido por calentamiento
durante 1 hora bajo reflujo en anhídrido acético y posterior
evaporación in vacuo hasta sequedad de la solución obtenida.
15 El anhídrido de N,N-dietil-4(3,4-dicarboxifenilazo)anilina así
obtenido, proporciona una solución roja en acetona con λ_{\max}
494.

Colorante 4

Se disuelven 1,6 partes del anhídrido de N,N-dietil-
20 4(3,4-dicarboxifenilazo)anilina, (colorante 3), en 25 partes
de metanol y la solución se calienta bajo reflujo durante 2
horas bajo reflujo. La solución se evapora entonces in vacuo
para dar N,N-dietil-4(3-carboxi-4-carbometoxifenilazo)anilina
que proporciona una solución naranja en acetona con λ_{\max} 453.

Colorante 5

Se diazota a 0-5°C, una solución de la amina obteni-
da por reducción de 1 parte de ácido 4-nitrofeniltiosuccínico,
como más abajo se describe, en ácido clorhídrico diluído. La
sal de diazonio se añade a una solución de 0,75 partes de 1-fe-
25 nil-3-metil-5-pirazolona en 20 partes de hidróxido sódico 2N
30



y 10 partes de agua. Una vez completa la copulación, el colorante se precipita por acidificación con ácido clorhídrico, se filtra y se seca para dar 1,03 partes de 1-fenil-3-metil-4- $\sqrt{4(\alpha, \beta\text{-dicarboxietiltio)fenilazo}}/5\text{-pirazolona}$.

5 El intermediario empleado anteriormente se prepara del siguiente modo:

Una mezcla de 24,5 partes de anhídrido maléico, 10 partes de hidróxido sódico y 100 partes de agua, se calienta a ebullición, se enfría y la solución se añade a una mezcla de 10 36,25 partes de 4-nitrotiofenol, 150 partes de etanol y 2,5 partes de piperidina. La mezcla se agita entonces y se calienta bajo reflujo durante 3 horas, se enfría, se filtra y se acidifica el filtrado con ácido clorhídrico, se diluye con 250 partes de agua y 400 partes de hielo. El ácido 4-nitro-15 feniltiosuccínico precipitado se filtra, se lava con agua y se seca. Rendimiento, 38,3 partes, p.f. 166 - 167°C.

Se mezcla 1 parte del compuesto nitro así obtenido con 25 partes de agua, 1 parte de polvo de hierro y 0,5 partes de ácido clorhídrico y la mezcla se calienta bajo reflujo 20 durante 3 horas. Después de filtrar el lodo de hierro, este último se lava bien con agua y se diluye entonces con una solución de hidróxido sódico, filtrándose de nuevo el filtrado para separar sales de hierro y acidificándose entonces con ácido clorhídrico y diazotándose.

25 Colorante 6

La sal de diazonio obtenida mediante la diazotación de 5,32 partes de ácido N(4-aminobenzoil)glutárico en 20 partes de agua y 75 partes de ácido clorhídrico 2N, se añade a una solución de 3,5 partes de 1-fenil-3-metil-5-pirazolona en 30 20 partes de agua y 100 partes de hidróxido sódico 2N, mientras



5 se mantiene una reacción alcalina mediante la adición de más hidróxido sódico 2N. Después de la copulación, el colorante se precipita por acidificación, se filtra, se lava y se seca. El rendimiento de 1-fenil-3-metil-4(4- α , γ -dicarboxipropilamino-carbonilfenilazo)-5-pirazolona es de 5,6 partes.

Colorante 7

10 En lugar de la 1-fenil-3-metil-5-pirazolona empleada en el procedimiento del colorante 6, se utilizan 3,6 partes de N-etil-3-ciano-4-metil-6-hidroxi-2-piridona. Se obtienen 5,2 partes de N-etil-3-ciano-4-metil-5(4- α , γ -dicarboxipropilaminocarbonilfenilazo)-6-hidroxi-2-piridona.

Colorante 8

15 El compuesto de diazonio obtenido por diazotación de 6,6 partes de ácido 4-aminofenilsuccínico en 5 partes de ácido clorhídrico concentrado y 50 partes de agua, se añade a una solución de 3,48 partes de 1-fenil-3-metil-5-pirazolona en 20 partes de agua y 40 partes de hidróxido sódico 2N, a 0-5°C, mientras se mantiene una reacción alcalina por la adición de más solución de hidróxido sódico 2N. Después de 15 minutos, la
20 solución se acidifica y la 1-fenil-3-metil-4(α , β -dicarboxi-etilfenilazo)-5-pirazolona precipitada, se filtra, se lava con agua y se seca. Rendimiento 5,6 partes.

Colorante 9

25 La solución diazónica obtenida por diazotación de 5,9 partes de hidrocloruro de ácido 4-aminoftálico en 20 partes de agua y 40 partes de ácido clorhídrico 2N, se añade a una solución de 3,6 partes de N-etil-3-ciano-4-metil-6-hidroxi-2-piridona en 20 partes de agua, 5 partes de una solución al 32 % de hidróxido sódico y 10 partes de acetato sódico a 0°C.
30 Después de 15 minutos, el colorante se precipita por la adi-



ción de ácido clorhídrico y se aísla por filtración. El producto en bruto se disuelve en 400 partes de una solución de carbonato sódico N, se filtra y el filtrado se acidifica con ácido clorhídrico. La N-etil-3-ciano-4-metil-5-(3,4-dicarboxifenilazo)-6-hidroxi-2-piridona se filtra, se lava hasta estar libre de ácido y se seca. Rendimiento 6,4 partes.

Colorante 10

Una mezcla de 1,2 partes de leucoquinizarina, 2 partes de ácido 4-aminofenilsuccínico, 20 partes de etanol, 10 partes de agua y 0,6 partes de ácido bórico, se agita y calienta bajo reflujo durante 18 horas, se enfría, se filtra y el filtrado se acidifica con ácido clorhídrico. La 1-hidroxi-4-(α, β -dicarboxietil)anilina-antraquinona precipitada se filtra, se lava con metanol acuoso al 50 % y se seca.

Colorante 11

Se diazotan en ácido clorhídrico diluido, 2,38 partes de ácido 4-aminobencilaminosuccínico, cuya preparación se describe a continuación, y se copula con 1,75 partes de 1-fenil-3-metil-5-pirazolona en una solución diluida de hidróxido sódico, a 0-5°C. El colorante aislado por acidificación y filtración es 1-fenil-3-metil-4/4(α, β -dicarboxietilaminometileno)fenilazo/5-pirazolona.

El ácido 4-aminobencilaminosuccínico puede prepararse como sigue:

Se añaden simultáneamente, en 1 hora aproximadamente, 153 partes de 4-nitrobencilamina y 38 partes de una solución al 32 % de hidróxido sódico, a 500 partes de una solución acuosa al 24 % de bisulfito sódico y 446 partes de agua, mantenida a 95 - 100°C y un pH de 4-5. Media hora después de completarse las adiciones, la mezcla se enfría a 0-5°C y el ácido



4-aminometilfenilsulfámico precipitado se filtra, se lava con acetona y se seca. Se añaden 19 partes del derivado de ácido sulfámico disueltas en 100 partes de agua a una solución de 11,6 partes de ácido maléico en 40 partes de agua conteniendo 4 partes de hidróxido sódico y el conjunto se agita y calienta bajo reflujo durante 9 horas. La mezcla de reacción se enfría, se tamiza y el filtrado se salifica a un 20 % y se neutraliza con ácido acético. El ácido 4-aminobencilaminosuccínico precipitado se filtra, se lava con acetona y se seca.

Colorante 12

Una mezcla de 4,6 partes de N(β -hidroxi- γ -cloro-n-propil)-N-etil-3-toluidina, 3,9 partes de ácido tiosuccínico, 2 partes de hidróxido sódico y 20 partes de agua, se agita y calienta a 95°C durante 18 horas con adición periódica de hidróxido sódico 2N para mantener un pH de 8. Después de enfriar a 20°C, la mezcla de reacción se extracta con 3 x 10 partes de acetato de etilo y se retiene la fase acuosa que contiene N/ γ (α , β -dicarboxietiltio) β -hidroxi-n-propil/-N-etil-3-toluidina. La solución se enfría a 0-5°C y se añade la sal diazónica obtenida por diazotación de 2,76 partes de 4-nitroanilina en 10 partes de ácido clorhídrico concentrado y 50 partes de agua, manteniéndose en todo momento una reacción alcalina por la adición de hidróxido sódico 2N. Una vez completa la copulación, la mezcla se acidifica con ácido clorhídrico y el colorante alquitranoso precipitado se aísla por decantación. El colorante se purifica por disolución en una solución diluida de carbonato sódico, tamizado, ulterior adición de acetato sódico y acidificación con ácido acético. La sal del colorante se filtra, se trata entonces con ácido clorhídrico diluido para dar 2,1 partes de N/ γ (α , β -dicarboxietiltio) β -hidroxi-



n-propil/N-etil-4(4-nitrofenilazo)-3-toluidina.

Colorante 13

Una mezcla de 5,8 partes de colorante 1 y 80 partes de anhídrido acético, se calienta a ebullición durante 2 horas mientras se permite que ocurra una ligera destilación.

La solución resultante se enfría y el colorante de anhídrido precipitado se filtra, se calienta con una fracción de éter de petróleo (p.e. 40-60°C) y se seca. Rendimiento 4,2 partes.

Una mezcla de 1 parte de este colorante anhídrido y 75 partes de metanol, se calienta bajo reflujo durante 20 horas, se filtra entonces en caliente y el filtrado se evapora hasta sequedad. Se obtienen 0,7 partes de 1-fenil-3-metil-4(3-carboxi-4-carbometoxifenilazo)-5-pirazolona.

Colorante 14

Se calienta bajo reflujo, durante 2 horas, una mezcla de 1 parte del colorante anhídrido empleado para el colorante 13 y 25 partes de β -etoxietanol. Después de evaporar a un pequeño volumen y enfriar a 20°C, la solución se diluye con éter de petróleo (p.e. 40-60°C) y el colorante precipitado se filtra y se seca. Se obtienen 1,2 partes de 1-fenil-3-metil-4(3-carboxi-4- β -etoxietoxicarbonilfenilazo)-5-pirazolona.

Colorante 15

La sal diazónica obtenida por diazotación de 1,38 partes de 4-nitroanilina en 25 partes de ácido clorhídrico 2N, se añade a una solución de 2,1 partes de ácido anilinosuccínico en 25 partes de ácido clorhídrico 2N, a 0°C. Una vez completa la copulación, se añade acetato sódico para precipitar el colorante el cual se filtra, se disuelve en una solución diluida de carbonato sódico, se tamiza y se precipita con ácido



mineral. La N-(α , β -dicarboxietil)4-(4-nitrofenilazo)anilina así obtenida funde a 142-144°C.

Colorantes 16 y 17

5 La sal diazónica obtenida por diazotación de 1,38 partes de 4-nitroanilina en 5 partes de ácido clorhídrico concentrado y 5 partes de agua, se añade a una solución de 3 partes de éster de monometilo del ácido 2-anisidinosuccínico en 30 partes de acetona y 10 partes de agua, a 0-5°C. Una vez completa la copulación, el colorante se precipita por adición de acetato sódico y dilución con agua. El éster monometílico de 10 N(α , β -dicarboxietil)4-(4-nitrofenilazo)2-anisidina (colorante 16) se filtra, se lava con agua y luego con éter de petróleo (p.e. 40-60°C) y se seca.

15 El componente de copulación empleado en la preparación del colorante anterior, puede obtenerse como sigue:

Una solución de 19,3 partes de anhídrido maléico en 25 partes de metanol, se calienta bajo reflujo durante media hora y se evapora entonces bajo presión reducida. El residuo así obtenido se enfría a 0-5°C y se añaden, en 10 minutos, 40 20 partes de trietilamina, manteniendo la temperatura por debajo de 15°C. Se añaden entonces 36 partes de 2-anisidina y la mezcla se calienta a 100°C durante 17 horas. Se destila la trietilamina y el residuo se vierte en 1000 partes de agua, acidificándose la mezcla con ácido clorhídrico. El éster de monometilo de ácido 2-anisidinosuccínico precipitado, se filtra, 25 se lava con agua y se seca, p.f. 135 - 138°C.

30 El éster de monometilo de N(α , β -dicarboxietil)4(4-nitrofenilazo)-2-anisidina puede hidrolizarse al ácido dicarboxílico (colorante 17) calentando el colorante con hidróxido sódico 2N.



Colorante 18

Se añaden 3,5 partes de ácido 4-clorosulfonilftálico a una solución de 3 partes de N(β -aminoetil)-3-ciano-4-metil-5-(2-nitrofenilazo)-6-hidroxi-2-piridona en 100 partes de piridina, a 70°C, y la mezcla se calienta entonces bajo reflujo durante 15 minutos. La mezcla de reacción se filtra en caliente y el precipitado se vierte en un exceso de ácido clorhídrico diluido. La N(β -(3,4-dicarboxifenilsulfonilamino)etil)3-ciano-4-metil-5-(2-nitrofenilazo)6-hidroxi-2-piridona precipitada se filtra, se lava con agua y se seca a 70°C.

La N(β -aminoetil)3-ciano-4-metil-5-(2-nitrofenilazo)-6-hidroxi-2-piridona empleada en la preparación anterior, puede obtenerse del siguiente modo:

Una mezcla de 21,2 partes de cianoacetato de etilo, 104 partes de etilendiamina de 64 % de concentración y 25,6 partes de acetoacetato de etilo, se agita a 80°C durante 6 horas y se evapora entonces bajo presión reducida para separarla etilendiamina en exceso. El residuo se enfría a 20°C y se acidifica con ácido clorhídrico concentrado y la N- β -aminoetil-3-ciano-4-metil-6-hidroxi-2-piridona precipitada se filtra, se lava con agua y se seca.

La sal diazónica obtenida por diazotación de 13,8 partes de 2-nitroanilina en 200 partes de agua y 22 partes de ácido sulfúrico, se añade a una solución de 18,45 partes del componente de copulación de piridona, anterior, disueltas en 300 partes de agua, por la adición de hidróxido sódico, manteniéndose el pH en 4 - 6 y la temperatura entre 0-5°C durante la copulación. Una vez completa la copulación, el producto se filtra, se lava con agua y se seca para dar 31,8 partes de N-(β -aminoetil)3-ciano-4-metil-5-(2-nitrofenilazo)6-hidroxi-2-



piridona.

Colorante 19

5 La sal diazónica obtenida por diazotación de 2,3 partes de ácido 4-aminoftálico en 10 partes de ácido clorhídrico 2N y 20 partes de agua, se añade a 2 partes de 3-carbometoxi-2-naftol en 20 partes de hidróxido sódico 2N y 20 partes de agua, a 0-5°C. Se añaden acetona y suficiente hidróxido sódico 2N para mantener una reacción alcalina y mantener el colorante en solución. Una vez completa la copulación, la mezcla de reacción se acidifica con ácido clorhídrico y el 1-(3,4-dicarboxifenilazo)-3-carbometoxi-2-naftol precipitado se filtra, se lava con agua y se seca.

Colorante 20

15 Reemplazando el 3-carbometoxi-2-naftol en el proceso del colorante 19 por 2,75 partes de di-(β -hidroxietilamida del ácido 2-hidroxi-3-naftóico, se obtienen 3 partes de 1-(3,4-dicarboxifenilazo)-3-(N,N-di- β -hidroxiaminocarbonil)2-naftol.

Colorantes 21 y 22

20 La sal diazónica obtenida por diazotación de 2,3 partes de ácido 4-aminoftálico en 10 partes de ácido clorhídrico 2N y 20 partes de agua, se añade a una solución de 1,53 partes de 2,5-dimetoxianilina en 20 partes de ácido clorhídrico 2N y 20 partes de agua a 0-5°C. Una vez completa la copulación, la solución se diluye con agua y la 2,5-dimetoxi-4-(3,4-dicarboxifenilazo)anilina (colorante 21) precipitada se filtra, se lava con agua y se seca.

25 El colorante se disuelve en 20 partes de ácido clorhídrico 2N y 20 partes de agua y se diazota a 0-5°C, añadiéndose la sal diazónica así obtenida a una solución de 1,74 partes de 1-fenil-3-metil-5-pirazolona en 20 partes de hidróxido

30



sódico 2N y 20 partes de agua a 0-5°C, añadiéndose más hidróxido sódico 2N, según sea necesario, para mantener una reacción alcalina. Tras completarse la copulación, la mezcla se acidifica y la 1-fenil-3-metil-4/4(3,4-dicarboxifenilazo)-2,5-dimetoxifenilazo/5-pirazolona (colorante 22) precipitada se filtra, se lava con agua y se purifica entonces mediante disolución en una solución diluida de carbonato sódico, separación del material insoluble y precipitación con ácido mineral.

Colorante 23

Se añade 1 parte de ácido 4-clorosulfonil-ftálico a una solución de 0,5 partes de 1-hidroxi-4-(4-aminoanilino)-antraquinona (obtenida asimismo por reacción de leucoquinizarina con 4-fenilendiamina) en 25 partes de dioxano. La mezcla se calienta bajo reflujo durante 5 horas y media, se filtra en caliente y el filtrado se vierte en agua. El producto precipitado se filtra, se disuelve en una solución diluida de carbonato sódico a 20°C, se tamiza y el filtrado se acidifica con ácido mineral, para dar 0,4 partes de 1-hidroxi-4-/4-(3,4-dicarboxifenilsulfonilamino)anilino/antraquinona.

Colorante 24

Este se prepara siguiendo el procedimiento descrito a continuación para el colorante 25, empleando 1,25 partes de 1-hidroxi-4-aminoantraquinona en lugar de 4,8-diaminoantraquinona.

Colorante 25

Se calienta bajo reflujo, durante 24 horas, una mezcla de 1,25 partes de 4,8-diaminoantraquinona, 1,6 partes de ácido epoxisuccínico y 15 partes de 1,2-diclorobenceno. El disolvente se separa por destilación con vapor de agua a partir



de una solución diluida de carbonato sódico. La mezcla se filtra entonces de la diaminoantrarrufina sin cargar y el filtrado se acidifica con ácido mineral. El colorante precipitado consiste esencialmente en una mezcla de 4(α , β -dicarboxi- β -hidroxietilamino)8-aminoantrarrufina y 4,8-di(α , β -dicarboxi- β -hidroxietilamino)antrarrufina.

Colorantes 26 a 29

Estos colorantes se preparan molturando con grava una mezcla de 3,88 partes del anhídrido de 1-fenil-3-metil-4-(3,4-dicarboxifenilazo)-5-pirazolona (colorante 1), 40 partes de agua y 3 partes de solución concentrada de amoniaco ó 2 partes de solución al 40 % de metilamina, ó 1,5 partes de dietilamina ó 1,5 partes de ciclohexilamina. Después de 24 horas, la mezcla de reacción se acidifica con ácido clorhídrico y el colorante precipitado se filtra, se lava con agua y se seca.

Colorante 30

Este colorante se prepara por reacción de una solución de 3,88 partes de anhídrido de 1-fenil-3-metil-4(3,4-dicarboxifenilazo)-5-pirazolona en 40 partes de tetrahidrofurano con 3 partes de anilina a 20°C durante 3 horas, evaporándose entonces el disolvente bajo presión reducida. El residuo se tritura con ácido clorhídrico diluido, se filtra y se lava hasta estar libre de ácido con agua y se seca para dar el colorante 30.

Colorante 31

Este colorante se prepara de forma análoga al colorante 1, empleando ácido 3-aminoftálico en lugar de ácido 4-aminoftálico.



Colorante 32

Este colorante se prepara por reacción de 4(4-amino-anilino)-5-aminocrisazina con ácido epoxisuccínico.

Colorante 33

5 Este colorante se prepara por condensación de ácido 1-amino-2-bromo-4-hidroxisuccínico con ácido 4-mercaptoftálico. El ácido 4-mercaptoftálico se prepara por reducción de ácido 4-clorosulfonilftálico con zinc en ácido sulfúrico diluido.

10 Colorante 34

Se diazota el ácido 4-amino-homoftálico y se copula con 1-fenil-3-metil-4-pirazolona. El ácido 4-aminohomoftálico se separa por nitración de ácido homoftálico seguido por reducción con estaño y ácido clorhídrico.

15 Colorantes 36, 42, 43, 44, 49 y 50

Estos colorantes se preparan del modo usual por diazotación de la amina adecuada y ulterior copulación con el componente copulante apropiado.

Colorante 35

20 Este colorante se prepara por condensación de 3-metil-6-bromoantrapiridona con ácido 3-aminoftálico.

Colorante 37

25 Se diazota el ácido 3-amino-4-ciano-5-metilftálico y se copula con m-toluidina y el producto se diazota y copula con 1-fenil-3-metil-5-pirazolona.

Colorantes 38, 39, 40 y 41

Estos colorantes se preparan por reacción del anhídrido de 4(3,4-dicarboxifenilazo)-N-etil-N-bencilanilina con la amina adecuada.

30 Colorantes 45 y 46



Estos productos se preparan por acilación de 3-amino-4(2-cloro-4-nitrofenilazo)N,N-dietilanilina y 1-amino-2-metoxi-4-aminoantraquinona con cloruro de cloroacetilo, seguido por reacción de los productos con ácido 4-mercaptóftálico.

5 Colorante 47

El producto de condensación de 4,5-dinitrocrisazina con p-fenilendiamina, se acila con anhídrido tricarbálico.

Colorante 48

10 Se condensa 1-amino-2-sulfo-4-bromoantraquinona con ácido 4-aminofenilsuccínico y el producto es desulfonado por reducción con hidrosulfito sódico.

N O T A

15 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse 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 dos solicitudes de patente presentadas en Inglaterra con los nos. y fechas siguientes: 19.580/73 de 25
20 de abril de 1.973 y 48.080/73 de 16 de octubre de 1.973, accogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA
25 TEÑIR FIBRAS TEXTILES; caracterizándose por lo siguiente:

30 1.- Procedimiento para teñir fibras textiles, caracterizado porque comprende aplicar a las mismas un colorante no sulfonado que contiene una agrupación de anhídrido dicarboxílico cíclico, o una agrupación de ácido dicarboxílico tal que pueda presentarse la formación del anhídrido cíclico por pérdida



de agua, o un semi-éster o semi-amida de dicha agrupación de ácido dicarboxílico, estando presente cualquier grupo ácido carboxílico de dicho colorante en forma del ácido libre o en forma de una sal con amoniaco o una amina volátil; y calentar la fibra textil hasta que tiene lugar la fijación del colorante.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho colorante contiene una agrupación:



en donde R₁ es hidrógeno o un grupo alquilo o alquilo sustituido de 1 a 5 átomos de carbono o un grupo arilo, R₂ es hidrógeno o un grupo alquilo o alquilo sustituido de 1 a 5 átomos de carbono y A representa una molécula de amoniaco o una amina volátil, particularmente una amina alifática o cicloalifática.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque dicho colorante contiene una agrupación dicarboxílica que tiene los dos grupos CO en posiciones adyacentes sobre un anillo aromático carbocíclico.

4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque dichos dos grupos CO están en posiciones orto sobre un anillo bencénico.

5.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque dicho colorante contiene una agrupación dicarboxílica estando los dos grupos CO de la misma en posiciones formadoras de anhídrido sobre una cadena alquílica.

6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque los dos grupos CO están en las posiciones 1,2 sobre una cadena alquílica.

7.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, ca-



racterizado porque dicho colorante contiene una agrupación dicarboxílica que tiene uno de los grupos CO sobre un anillo carbocíclico aromático y el otro en una posición formadora de anhídrido sobre una cadena lateral.

5

8.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el colorante se aplica a la fibra textil en forma de una sal soluble en agua y a continuación se libera el colorante en forma del ácido libre por medio de ácido mineral u orgánico o de una sustancia que genere un ácido tras el calentamiento.

10

9.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el colorante se aplica a la fibra textil a partir de un licor acuoso o no acuoso o mediante una técnica de estampación, y a continuación se cuece o se trata con vapor de agua a una temperatura superior a 125°C.

15

10.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque el colorante se aplica en forma de una sal con amoniaco o una amina volátil.

20

11.- Procedimiento según la reivindicación 9 ó 10, caracterizado porque la temperatura es de 180 a 210°C.

12.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el colorante es de la serie azóica.

25

13.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque el colorante es de la serie antraquinónica.

14.- Procedimiento para teñir fibras textiles, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.



Esta Memoria consta de 62 hojas escritas a máquina por una sola cara.

25 ABR. 1974

Madrid,

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

J. GÓMEZ ACEBO Y MOSER
P. P. Firmado: L. Goeta Fernández