

PATENTE DE INVENCION

ICI CASE NO. 26073A/26519A-SPAIN.

425683

Int. Cl.:

C08F 47/04

*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

PROCEDIMIENTO PARA TEÑIR FIBRAS DE NYLON

*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 de poliamida, por ejemplo, polihexame-  
tilenadipamida (nylon 66) y policaprolactama (nylon 6).

Todas las fibras de poliamida se denominarán a continuación  
"nylon".

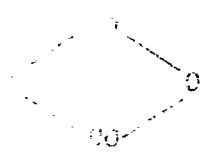
5

BAD ORIGINAL

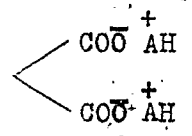
... proporciona un procedimiento para te-  
 ... puede aplicarse a las mismas un co-  
 ... agrupación de anhídrido dicarboxílico  
 ... de ácido dicarboxílico tal que puede  
 ... anhídrido cíclico por pérdida de  
 ... semi-éster o semi-amida de dicha agru-  
 ... estado presente cualquier  
 ... dicho colorante en forma del ácido  
 ... con amoníaco o una amina volátil,  
 ... hasta que tiene lugar la fijación

... incluye semi-amidas derivadas  
 ... fórmula  $-NHR'R''$  en donde  $R'$  es hi-  
 ... sustituido o arilo y  $R''$   
 ... sustituido.

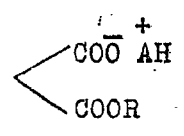
... agrupación que debe estar presente  
 ... invención, se representa gra-  
 ... siguientes alternativas:



anhídrido cíclico



Sal de ácido dicarboxílico



Sal de semi-éster



5 en donde A representa una molécula de amoniaco o una amina volátil, particularmente una amina alifática o cicloalifática, por ejemplo metilamina, etilamina, ciclohexilamina, dietilamina o trietilamina, R<sub>1</sub> es hidrógeno o un grupo alquilo o alquilo sustituido (por ejemplo, de 1 a 5 átomos de carbono) o un grupo arilo y R<sub>2</sub> es hidrógeno o un grupo alquilo o alquilo sustituido (por ejemplo, de 1 a 5 átomos de carbono).

10 Operacionalmente, los colorantes pueden contener también al menos un grupo ácido sulfónico o sal del mismo.

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:

- 15 (a) en posiciones adyacentes sobre un anillo aromático carbocíclico, por ejemplo en posición orto en un anillo bencénico;
- (b) en posiciones formadoras de anhídridos sobre una 20 cadena alquilo, por ejemplo las posiciones 1,3 o 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 25 homofúlvico.

Operacionalmente, 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 idénti-

cas.

En función de sus solubilidades, los colorantes pueden aplicarse a la fibra de nylon bien a partir de soluciones o bien como dispersiones.

5 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  
10 bien antes o bien después de la aplicación a la fibra de nylon, 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 una amina volátil, no es necesario entonces liberar el ácido libre.  
15

Alternativamente, los colorantes, en forma del ácido libre o de anhídrido, pueden aplicarse a la fibra de nylon en forma de finas dispersiones en líquidos acuosos u orgánicos, o mezclas de los mismos, o en forma de soluciones en líquidos orgánicos.  
20

Los colorantes pueden aplicarse también a las fibras de nylon 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 emulsivos.  
25

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  
30

u otros aditivos de un tipo que faciliten la fijación del tinte.

5 La etapa de calentamiento del proceso se realiza 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 de nylon 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 de nylon 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 medio de un disolvente para el colorante.

20 Es probable que los colorantes se fijen a las fibras de nylon, en algún grado, por reacción química con la fibra, posiblemente mediante enlaces amida, puesto que los colorantes son solamente eliminados de forma parcial de la fibra por tratamiento con disolventes de los tintes, tal como piridina hirviendo, piridina acuosa y dimetilformamida, ácido acético o clorobenceno. A este respecto, los colorantes parecen comportarse de forma similar a los colorantes reactivos conocidos, tales como aquellos que contienen agrupacio-

nes clorotriazina.

Sin embargo, los tipos de colorantes reactivos anteriormente conocidos a la presentación de nuestra solicitud copendiente 19.580/73 requieran todos ellos la presencia de álcali para que pueda tener lugar la reacción con la fibra. En el proceso de la presente invención y en el de la solicitud 19.580/73 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 nylon reacciona con los colorantes de anhídrido los cuales pueden producirse térmicamente a partir de la agrupación presente en el colorante original.

A continuación se ejemplifican algunos de los tipos 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 gráficamente más arriba.

#### COLORANTES AZOICOS

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 diazónico (A), un componente de copulación (o final) (E), un componente medio (M) que significa un componente que puede

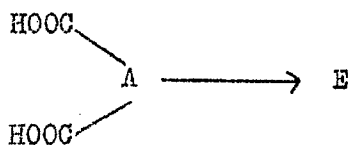
ser copulado con un componente azóico diazotado y diazotarse a continuación para una posterior copulación, o un componente (Z) que copula con dos moléculas de componente azóico diazotado (idénticas o distintas).

5

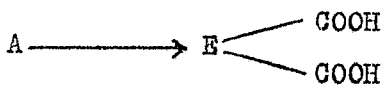
De este modo, y adoptando las representaciones convencionales de los colorantes azóicos, empleando una flecha para indicar "diazotado y copulado con", los colorantes adecuados para utilizarse en el proceso de la invención son, por ejemplo:

10

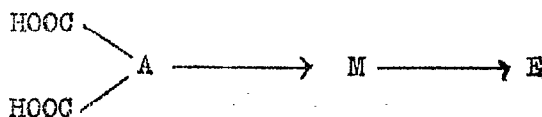
(a)



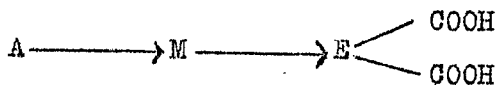
(b)



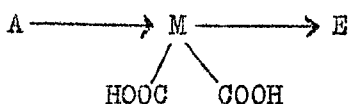
(c)



(d)

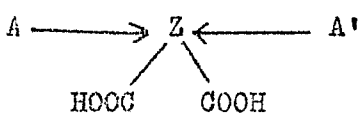


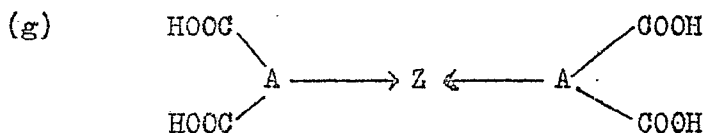
(e)



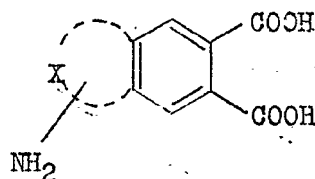
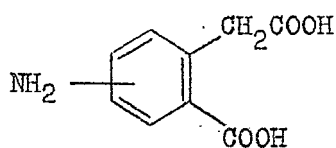
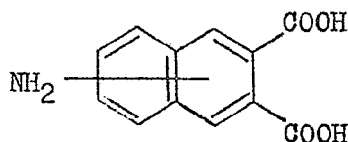
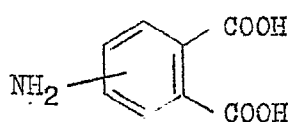
15

(f)





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).

Ejemplos específicos de tales componentes diazóticos son:

ácidos 3 y 4-aminoftálico,

ácidos aminohomoftálico,

ácido 3-amino-4-ciano-5-metilftálico,

2-amino-5,6-dicarboxibenzotiazol.

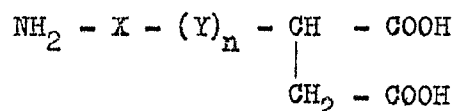
Los siguientes semi-ésteres de ácido 4-aminoftálico: metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo,  $\beta$ -hidroxi-etilo,  $\beta$ -metoxietilo,  $\beta$ -etoxietilo, ciclohexilo y fenilo.

La semi-amida de ácido 4-aminoftálico y los siguien-

tes derivados N-sustituídos de la semi-amida de ácido 4-amino-ftálico:

metilo, n-butilo, isopropilo, ciclohexilo, fenilo, toliilo, p-clorofenilo, dietilo, di- $\beta$ -hidroxietilo, metilfenilo.

5 Los componentes diazóicos A pueden también ser de fórmula:



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-,  
10 -S-, -SO<sub>2</sub>-, -CO-, -CH<sub>2</sub>-, -CONH-, -NHCO-, -NHCO(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>Z- (siendo m un entero de 1 a 6 y Z un enlace directo, -S-, -SO<sub>2</sub>-, -NH-, -N acil- ó -N alquil-), -NH-, -N(COalquil)-, -N(COaril)-, -SO<sub>2</sub>NH-, -NHSO<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>NH-, -CH<sub>2</sub>N(COalquil)- ó -CH<sub>2</sub>N(COaril)-.

15 Ejemplos específicos de tales componentes diazóicos son:

ácido 4-aminofenilsuccínico

ácido 4-aminofeniltiosuccínico

ácido 3- y 4-aminobencenosulfonilsuccínico

ácido 4-aminofenoxisuccínico

20 ácido 3-aminobenzoilsuccínico

ácido 3- y 4-aminobenzoilaminosuccínico

ácido 4-aminofenilaminocarbonilsuccínico

ácido 4-aminoanilinosuccínico

ácido N-acetil(4-aminofenil)aminosuccínico

25 ácido 3-aminobencenosulfonilaminosuccínico

ácido 4-aminofenilaminosulfonilsuccínico

ácido 4-aminobencilaminosuccínico

ácido N-benzoil(4-aminobencil)aminosuccínico

ácido 4-aminobencilsuccínico

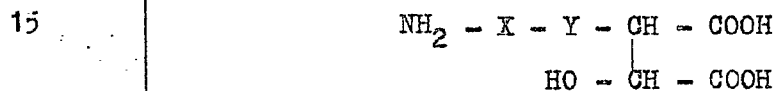
ácido 3- y 4-aminofenilaminoacetiltiosuccínico

5 ácido 3- y 4-aminofenilaminoacetilsuccínico.

Los siguientes semi-ésteres de ácido 4-aminofenil-succínico: metilo, etilo, n-butilo,  $\beta$ -hidroxietilo,  $\beta$ -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, toliilo, p-clorofenilo, metilfenilo.

Los componentes diazóicos (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-, -SO<sub>2</sub>-, -NH-, -Nacil-, -Nalquil-.

20 Ejemplos específicos de tales componentes diazóicos son:

ácido  $\alpha$ -(4-aminofenoxi) $\beta$ -hidroxisuccínico,

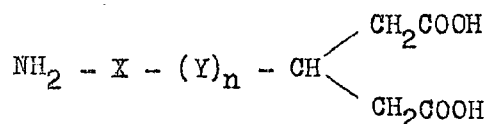
ácido  $\alpha$ -(4-aminobenciloxi) $\beta$ -hidroxisuccínico,

ácido  $\alpha$ -(4-aminoanilino) $\beta$ -hidroxisuccínico,

ácido  $\alpha$ -(4-aminofeniltio)- $\beta$ -hidroxisuccínico,

25 ácido  $\alpha$ -(4-aminofenilsulfonil)- $\beta$ -hidroxisuccínico.

Los componentes diazóicos (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-, -SO<sub>2</sub>-, -N-, -NHCO-, -NH-, -N(COalquil)-, -N(COaril)-, -SO<sub>2</sub>NH-, -NHSO<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>NH-, -CH<sub>2</sub>NR-, -CH<sub>2</sub>N(COalquil)-, -CH<sub>2</sub>N(COaril)-, -CONH-.

5

Ejemplos específicos de tales componentes diazóticos 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- $\sqrt{N}$ -(4-aminofenil)acetilamino/glutárico

ácido 2-(4-aminofeniltio)glutárico

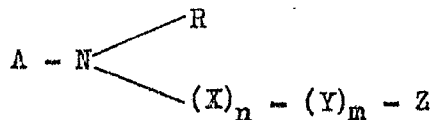
15

ácido 2-(4-aminobencil)glutárico

ácido 2-(3-aminobencenosulfonilamino)glutárico.

Componentes de copulación (E)

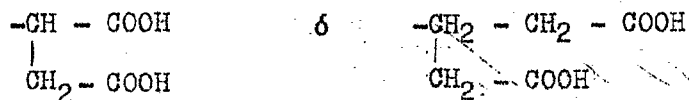
(1) Pueden ser por ejemplo de fórmula:

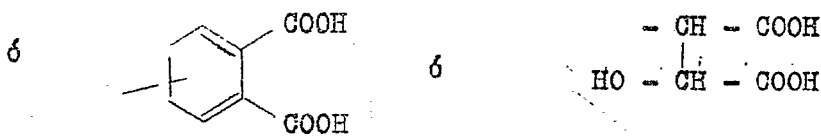


20

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 alquileno o alquileno 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

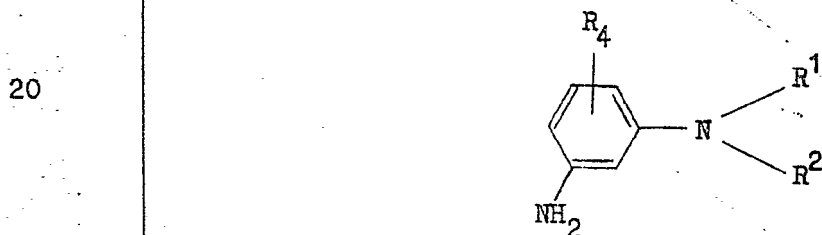




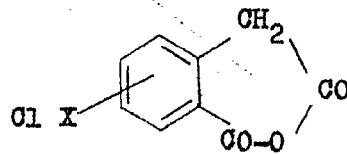
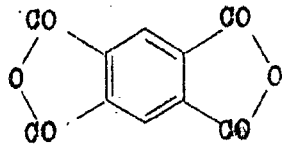
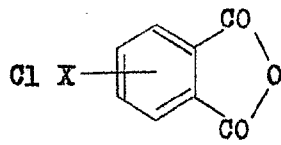
Ejemplos específicos de tales componentes de copulación son:

- 5 N-etil-N-[ $\beta$ -( $\alpha$ ,  $\beta$ -dicarboxietiltio)etil]anilina  
 N-etil-N-[ $\beta$ -( $\alpha$ ,  $\beta$ -dicarboxietiltio)etil]3-toluidina  
 N-etil-N-[ $\beta$ -( $\alpha$ ,  $\beta$ -dicarboxietiltio)etil]3-acetilaminoanilina  
 N-etil-N-[ $\beta$ -( $\alpha$ ,  $\beta$ -dicarboxietilsulfonil)etil]anilina  
 N-[ $\beta$ -( $\alpha$ ,  $\beta$ -dicarboxietilaminocarbonil)etil]anilina  
 10 ácido anilinosuccínico  
 ácido o-anisidinosuccínico  
 ácido m-toluidinosuccínico  
 ácido m-acetilaminoanilinosuccínico  
 ácido  $\alpha$ -(N-metilanilino)- $\beta$ -hidroxisuccínico  
 15 N- $\beta$ -cianoetil-N-[ $\beta$ -( $\alpha$ ,  $\beta$ -dicarboxietiltio)etil]anilina  
 N-etil-N-[ $\beta$ -(3,4-dicarboxibenzoilamino)etil]anilina  
 N-[ $\beta$ -( $\alpha$ ,  $\gamma$ -dicarboxi-n-propilaminocarbonil)etil]anilina

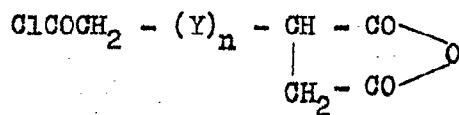
(2) Otros componentes de copulación son los derivados acilo obtenidos haciendo reaccionar una amina de fórmula:



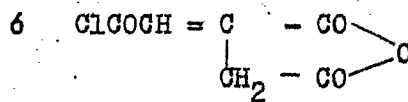
en la que  $R_1$  y  $R_2$  son grupos alquilo o alquilo sustituidos y  $R_1$  puede representar adicionalmente hidrógeno, y  $R_4$  es hidrógeno, alquilo o alcoxi, con un compuesto de fórmula:



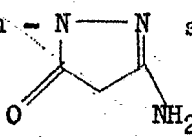
en donde X = CO, SO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>,

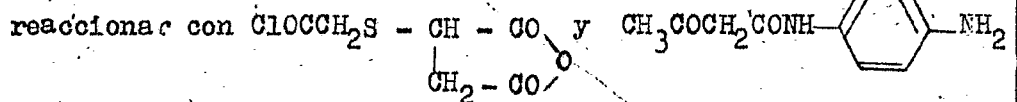


en donde Y = S, CH<sub>2</sub>; n = 0, 1.

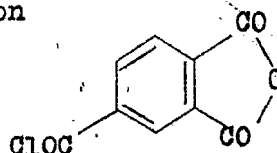


5

(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  se puede hacer



se puede hacer reaccionar con



Alternativamente, los componentes de copulación que

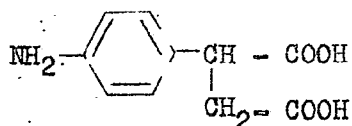
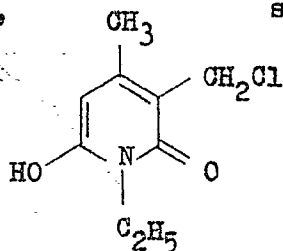
10

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.

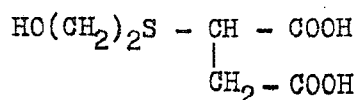
5

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-dicarboxiindol

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

15

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

#### OTRA PRODUCCION DE COLORANTES AZOICOS.

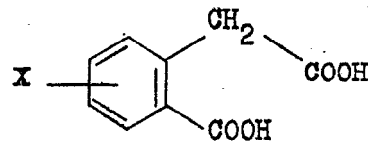
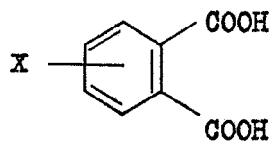
Los colorantes adecuados para emplearse en la invención se pueden preparar también a partir de tipos conocidos de colorantes azóicos, por condensación con un compuesto que contiene una agrupación de ácido dicarboxílico.

20

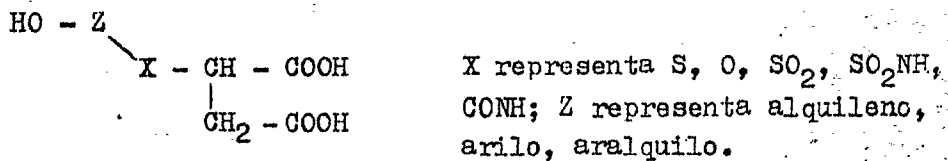
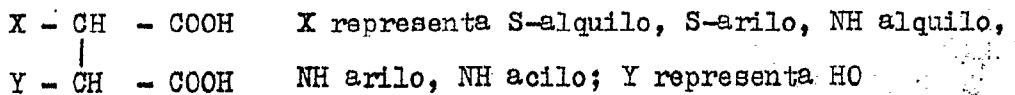
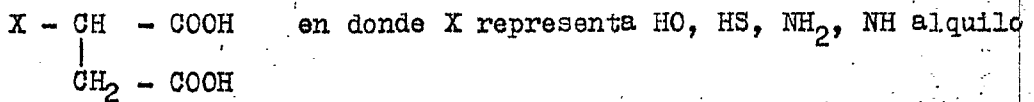
Así, por ejemplo, pueden condensarse colorantes azóicos

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".

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, NH<sub>2</sub>, NH alquilo,



COLORANTES ANTRAQUINONICOS

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.

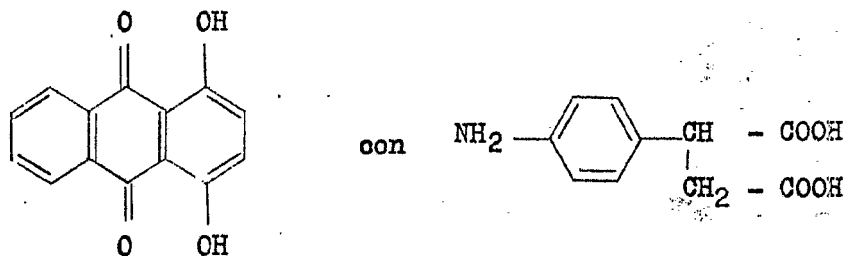
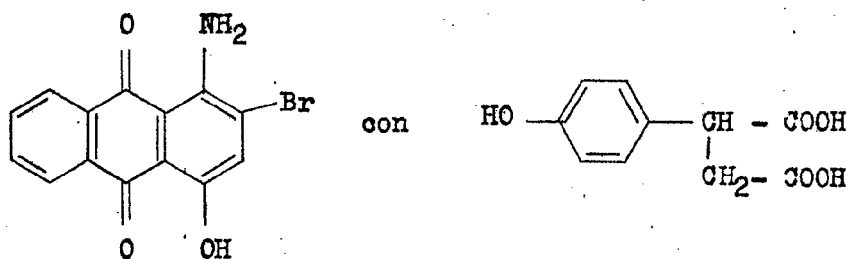
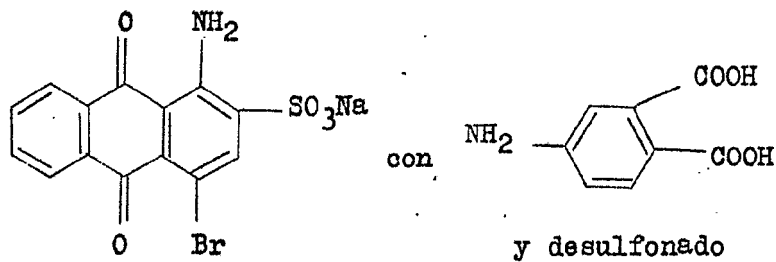
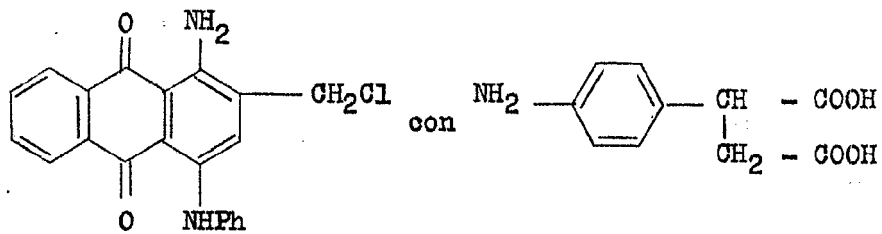
Alternativamente, se pueden condensar las antraquinonas que contienen grupos acilo reactivos, con las aminas indicadas como componentes diazócicos (A) indicados anteriormente, o con los compuestos amino o hidroxilos indicados como intermediarios en el pasaje anterior titulado "Otra producción de colorantes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



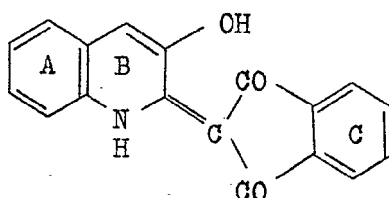
5

OTROS COLORANTES

Otros colorantes que entran en consideración para emplearse en el proceso de la invención, incluyen ftalocianinas, trifendioxazinas y triarilmetanol. Se pueden emplear:

10

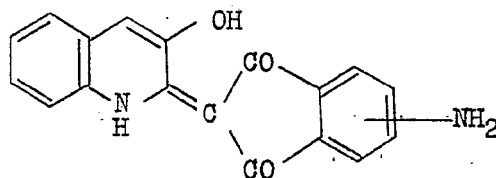
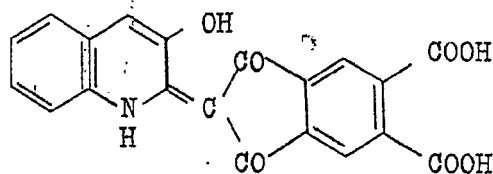
Colorantes de quinftalona, de fórmula general:



en la que los anillos A, B y C pueden llevar sustituyentes y las fabricaciones ácido dicarboxílico pueden estar situadas en cualquiera de estos anillos.

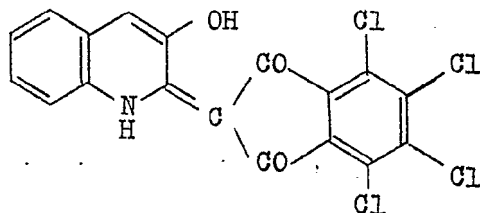
5

Ejemplos específicos son:



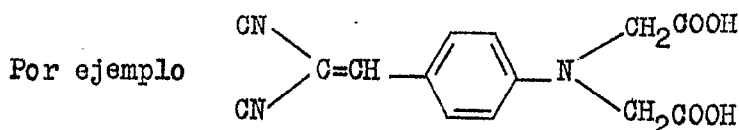
condensados con los agentes acilantes indicados anteriormente en el apartado "Componentes de copulación de colorantes azóicos" sub-párrafos (2) y (3),

10



reaccionado con los agentes nucleofílicos indicados anteriormente en el apartado "Colorantes antraquinónicos" de modo que se reemplace uno de los átomos de cloro.

Colorantes de metina y nitrometina



COLORANTES QUE CONTIENEN GRUPOS SULFONATO

5 Se pueden utilizar colorantes ácidos para nylon que contienen adicionalmente una agrupación ácido dicarboxílico (o un -semiéster, semi-amida o anhídrido de la misma). En tales colorantes pueden estar también presentes grupos reactivos adicionales.

10 Los colorantes para nylon que contienen uno o más grupos sulfonato, se pueden obtener de los siguientes modos:

Los colorantes AZOICOS de los tipos anteriormente descritos pueden estar sustituidos en los componentes A, E, M ó Z por grupos ácido sulfónico. Para preparar tales colorantes se pueden utilizar los siguientes componentes:

15 Componentes diazóticos

ácido 4-amino-2- y 3-sulfofenilsuccínico

ácido 4-amino-2- y 3-sulfofeniltiosuccínico

ácido 3-amino-5-sulfobencenosulfonilsuccínico

ácido 4-amino-5-sulfobencenosulfonilsuccínico

20 ácido 3-amino-5-sulfobencenosulfonilglutárico

ácido 4-amino-3-sulfofenoxisuccínico

ácido 3-amino-4-sulfobencilaminosuccínico

ácido 4-(4-amino-3-sulfofenilaminosulfonil)fenilsuccínico

ácido 4-(4-amino-3-sulfofenilsulfonilamino)fenilsuccínico

25 ácido 4-(4-amino-3-sulfofenilaminocarbonil)ftálico

1-(3,4-dicarboxibenzoilamino)-2-aminonaftaleno-4,8-disulfónico

ácido 2-amino-5-(3,4-dicarboxifenilaminosulfonil)naftaleno-1-

sulfónico

ácido 2-amino-5-(4- $\alpha$ ,  $\beta$ -dicarboxietilfenilaminosulfonil)naftaleno-1-sulfónico

ácido 2-amino-8-(4- $\alpha$ ,  $\beta$ -dicarboxietiltiofenilaminosulfonil)naftaleno-4-sulfónico

5 ácido 3-amino-5-sulfohomoftálico.

Componentes de copulación

(1) Aminas de p-copulación de la serie bencénica a las cuales están enlazadas agrupaciones ácido dicarboxílico y que contienen uno o más grupos sulfonato, por ejemplo:

10 ácido 4(3-aminofenilcarbonilamino)-2-sulfofenilsuccínico

ácido 4(3-amino-5-sulfofenilaminocarbonil)ftálico

ácido 3-amino-5-sulfofenilsuccínico.

(2) Naftoles y aminonaftoles que tienen una agrupación ácido dicarboxílico enlazada directa o indirectamente y que contiene uno o más grupos sulfonato, por ejemplo:

15 ácido 2-hidroxi-3(4- $\alpha$ ,  $\gamma$ -dicarboxietilfenilaminocarbonil)naftaleno-5- ó 6- ó 7-sulfónico

ácido 2-hidroxi-3(4- $\alpha$ ,  $\gamma$ -dicarboxi-n-propilfenilaminocarbonil)naftaleno-5- ó 6- ó 7-sulfónico

1-hidroxi-6-(3,4-dicarboxibenzoilamino)naftaleno-3-sulfónico,

ácido 1-hidroxi-6-(4- $\alpha$ ,  $\beta$ -dicarboxietilfenilsulfonilamino)naftaleno-3-sulfónico

20 ácido 1-hidroxi-8-(3,4-dicarboxifenilsulfonilamino)naftaleno-3,6-disulfónico

ácido 1-hidroxi-7-(3,4-dicarboxifenilsulfonilamino)naftaleno-3,6-disulfónico

(3) Componentes de copulación heterocíclicos de la serie pirazolona que pueden contener una agrupación ácido dicarboxílico y uno o más grupos sulfonato, por ejemplo:

25 1-(3-amino-4-sulfofenil)-3-(3,4-dicarboxifenilaminocarbonil)-5-pirazolona

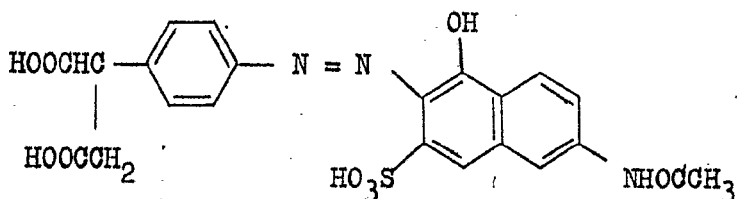
1-(3-sulfo-4-aminofenil)-3-(3,4-dicarboxifenilaminocarbonil)-5-

pirazolona

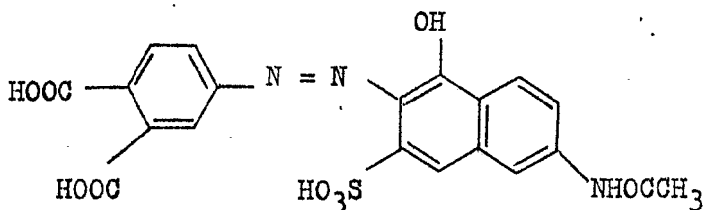
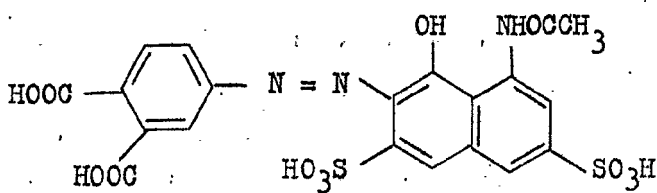
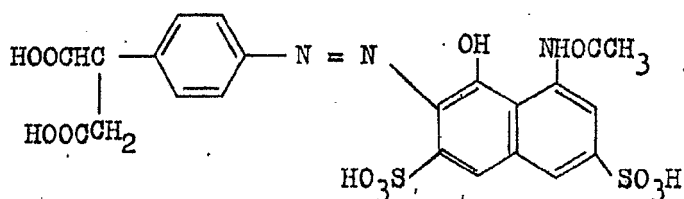
1-(3-sulfo-4-aminofenil)-3-(3,4-dicarboxibenzoilamino)-5-pirazolona.

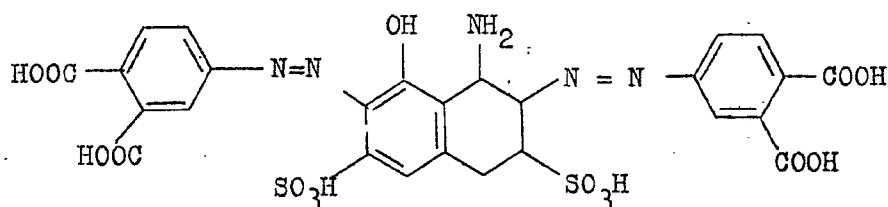
5

Los colorantes azóicos que contienen grupos ácido sulfónico pueden también obtenerse por diazotación de un componente azóico que lleva una agrupación ácido dicarboxílico pero que está sin sulfonar, y copulación con un componente copulante sulfonado. De este modo, se pueden obtener los siguientes colorantes:



10





Los COLORANTES ANTRAQUINONICOS que contienen una agrupación ácido dicarboxílico junto con grupos ácido sulfónico, se pueden obtener mediante los siguientes métodos:

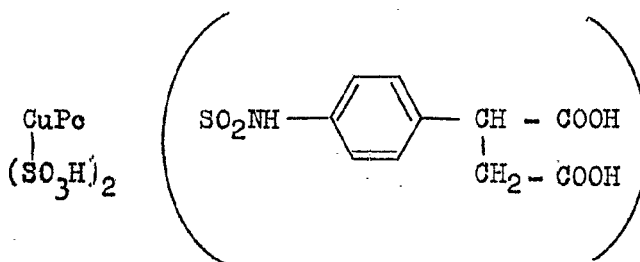
- 5 (1) Condensación de ácido haloantraquinona-sulfónico con un compuesto amino que lleva una agrupación ácido dicarboxílico, por ejemplo, condensación de ácido 4-bromo-1-aminoantraquinona-2-sulfónico con ácido  $\alpha$ -(4-aminofenil)succínico.
- 10 (2) Condensación de ácido 1,4-dihidroxiantraquinona-sulfónico con un compuesto amino que lleva una agrupación ácido dicarboxílico, por ejemplo, condensación de ácido 1,4-dihidroxiantraquinona-5-sulfónico con ácido  $\alpha$ -(4-aminofenil)succínico.
- 15 (3) Condensación de una antraquinona nuclearmente sulfonada que tiene un grupo cloruro de sulfonilo en un anillo fenilo pendiente, con un compuesto amino que lleva una agrupación ácido dicarboxílico, por ejemplo, condensación de 1-amino-4(3-clorosulfonilfenilamino)antraquinona-2-sulfonato con ácido 4-aminoftálico, ácido  $\alpha$ -(4-aminofenil)succínico o ácido
- 20  $\alpha$ -(4-aminofenil)glutárico.

Los colorantes de ftalocianina que contienen grupos sulfonato y agrupaciones ácido dicarboxílico se pueden preparar por condensación de un cloruro de sulfonilo de ftalocianina de cobre con menos de su equivalente estequiométrico de un compuesto amino que lleva una agrupación ácido dicarboxílico, por

25

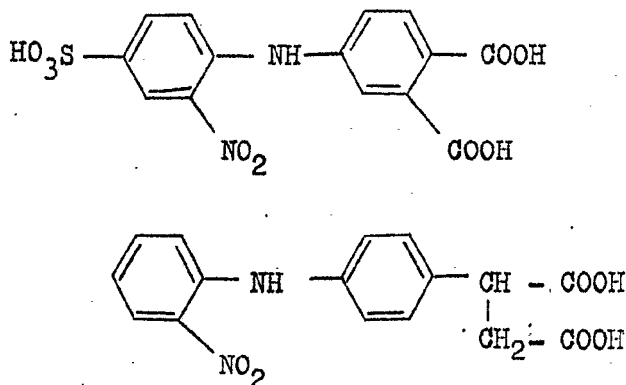
ejemplo  $\text{[CuPc = ftalocianina de cobre]}$

$\text{CuPc (SO}_2\text{Cl)}_4 + 2 \text{ moles de ácido 4-aminofenilsuccínico}$

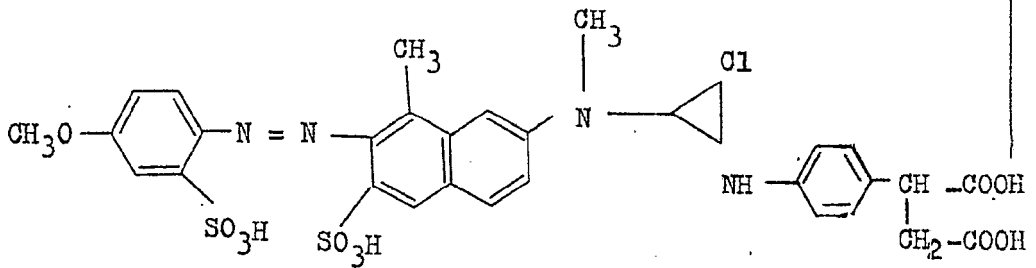
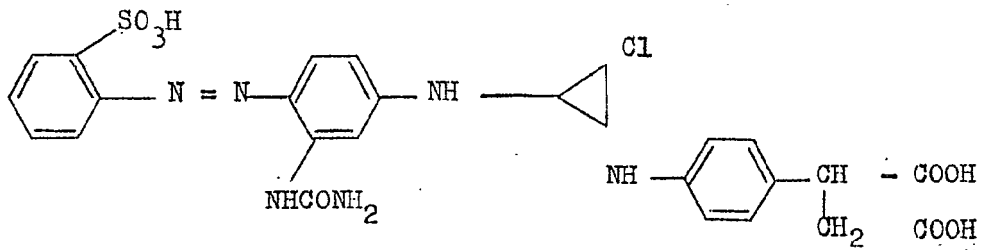
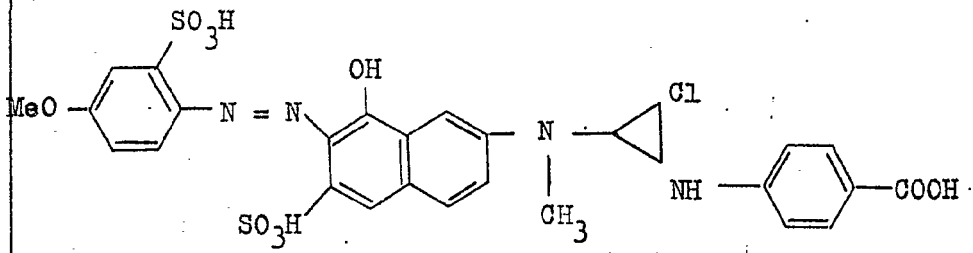
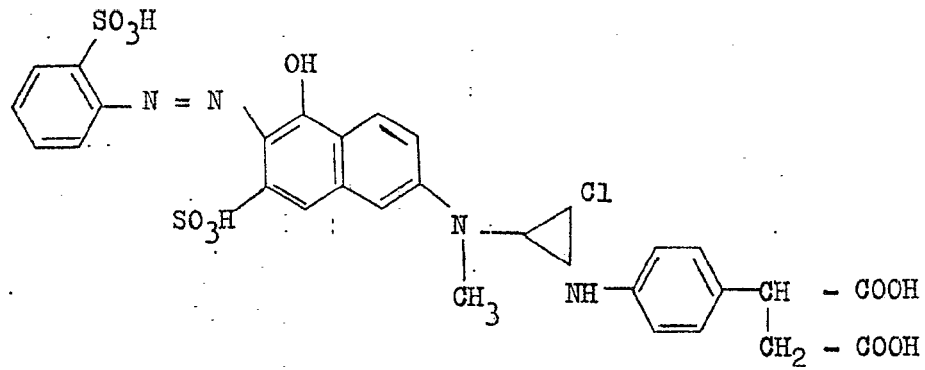


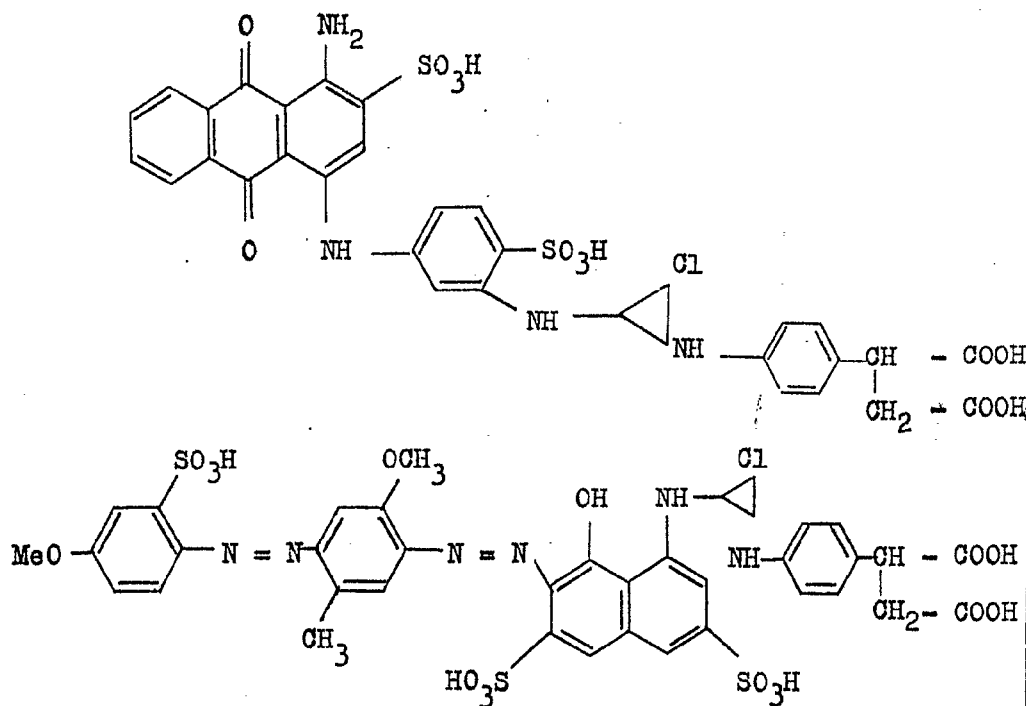
5 Los COLORANTES DE NITRODIFENILAMINA que contienen grupos sulfonato y agrupaciones ácido dicarboxílico, se pueden preparar por condensación de un nitrohalobenceno con un compuesto aminobencénico que lleva una agrupación ácido dicarboxílico, llevando por lo menos uno de los dos reactivos un grupo sulfonato. De este modo, pueden prepararse los siguientes colorantes útiles:

10

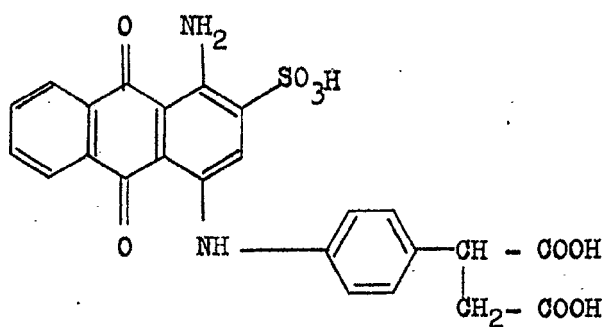
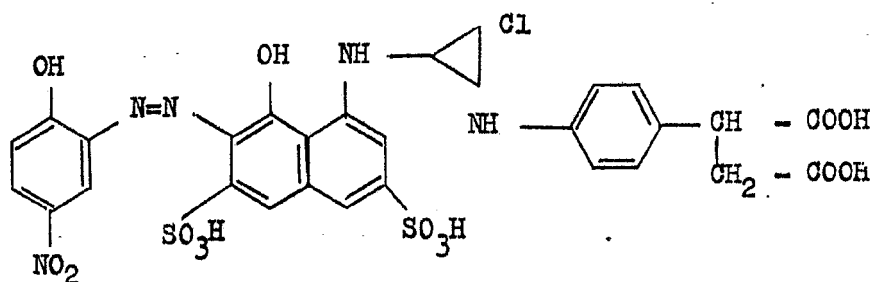


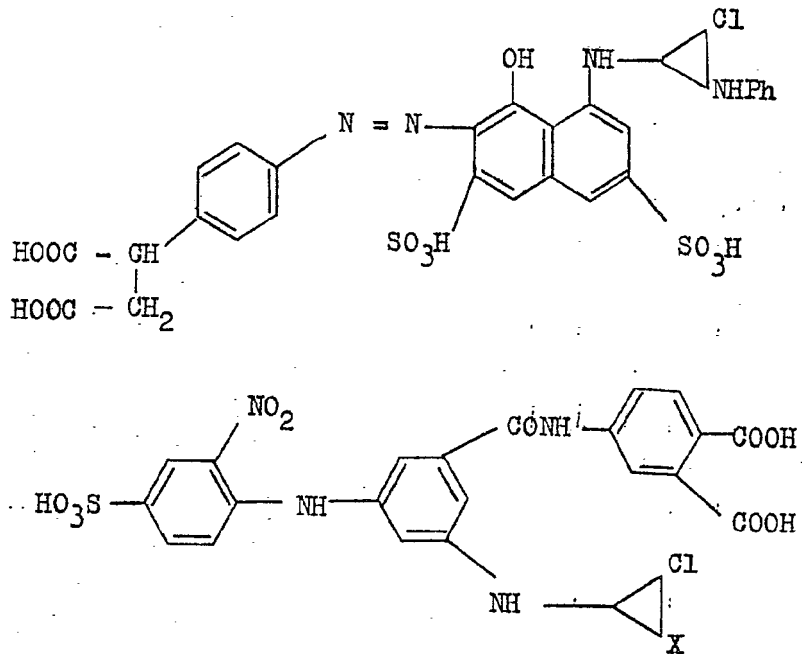
15 Como anteriormente se ha indicado, los colorantes sulfonados útiles en la invención pueden contener adicionalmente otro tipo de agrupación reactiva con la fibra, por ejemplo, una agrupación halotriazinilo. Ejemplos de tales colorantes son los siguientes. El triángulo representa un anillo de triazina:





Los complejos de cobalto y cromo de





en donde X representa -NHR, -OR, -SR, en donde R es alquilo, alquilo sustituido, arilo (incluyendo sulfoarilo).

5

La invención se ilustra, pero no se limita, por los siguientes ejemplos, en los cuales todas las partes y porcentajes son en peso.

EJEMPLO 1

10

El colorante 1-fenil-3-metil-4(3,4-dicarboxifenilazo)-5-pirazolona (Colorante 1) se moltura a una dispersión acuosa al 10 % en presencia de un agente dispersante a base de un condensado de ácido naftaleno-2-sulfónico y formaldehído, se mezclan 20 partes de esta dispersión con 2 partes de oleato de metilo sulfonado y 78 partes de agua y la mezcla se emplea para impregnar un género de punto texturizado de nylon 66. El género se escurre entonces entre rodillos para dar una impregnación de 80 partes de licor de impregnación por 100 partes de género, tras lo cual el género se seca al aire. A continuación, se calientan porciones del género a 180°C durante 8 minutos

15

5 en vapor de agua supercalentado y a 200°C, durante 1 minuto, en aire caliente, respectivamente. Los géneros se aclaran con agua fría, se tratan a ebullición en un baño que contiene 0,2 % de carbonato sódico y 0,3 % de dodecilsulfonato de sodio durante 10 minutos, tras lo cual se aclaran y secan. Se obtienen tejidos amarillos de un rendimiento de color muy bueno y con unas buenas propiedades de solidez.

#### EJEMPLO 2

10 En lugar del colorante empleado en el ejemplo 1, se utiliza el colorante N,N-dietil-4(3-carboxi-4-carbometoxifenilazo)anilina (Colorante 2) para obtener un tejido de color naranja rojizo que muestra buena solidez al lavado. El colorante no es eliminado en ningún grado significativo de género mediante ebullición con piridina acuosa.

15 Cuando el colorante se aplica a un material textil de nylon a partir de una dispersión acuosa a 100°C, se obtiene un tejido de color naranja brillante del cual se elimina prácticamente todo el color tras la ebullición con piridina acuosa. Sin embargo, cuando este tejido se trata a continuación por calentamiento a 200°C, durante 2 minutos, la tonalidad se  
20 convierte en más roja y solamente se elimina una pequeña cantidad de colorante por ebullición con piridina acuosa. Por otra parte, el tejido muestra ahora excelente solidez al lavado.

25 Por último, cuando el colorante 2 se aplica a nylon mediante las condiciones de elevada temperatura indicadas, entonces el colorante reacciona con la fibra en un grado significativo.

#### EJEMPLO 3

30 Una dispersión molturada del colorante que comprende

5 el anhídrido de N,N-dietil-4(3,4-dicarboxifenilazo)anilina (Colorante 3) se impregna sobre material textil tejido de nylon el cual se seca y se somete a cocción a 190°C durante 2 minutos. El colorante superficial se elimina calentando 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-naranja brillante que muestra buenas propiedades de solidez al lavado. El colorante no se elimina por ebullición con piridina acuosa.

10 Cuando la dispersión anterior se aplica al género de nylon a partir de un baño acuoso, a 100°C, durante media hora, se obtiene un teñido amarillo del colorante N,N-dietil-4(3,4-dicarboxifenilazo)anilina lo que demuestra que la hidrólisis del anhídrido se presenta bajo estas condiciones acuosas de teñido. Cuando este teñido se hierve con piridina acuosa, el colorante es prácticamente eliminado lo que demuestra que bajo estas condiciones acuosas de teñido no tiene lugar ninguna reacción con la fibra. Si el género de teñido acuoso se calienta a 200°C durante 2 minutos, la tonalidad cambia a rojo-naranja y el colorante ya no es extractado por piridina acuosa hirviendo lo cual es indicativo de que la reacción con la fibra ha ocurrido probablemente por la formación intermedia del anhídrido del colorante (Colorante 3) inducida por el tratamiento térmico.

25 En los ejemplos 4-50 (Tabla 1) se hace referencia a los métodos de aplicación A - D que a continuación son descritos.

Método de Aplicación A

30 Una pieza de material textil tejido de nylon se impregna con una solución acuosa de la sal sódica del colorante y se seca el material. El género se pasa entonces a través

5 de un baño de ácido sulfúrico diluido, se lava entonces hasta estar libre de ácido mineral y se seca. El material se calienta entonces en vapor de agua a elevada temperatura, a 180°C durante 8 minutos, o se somete a cocción a 200°C durante 2 minutos, y el colorante suelto se elimina del género tratado mediante inmersión en un baño de carbonato sódico 0,2 N durante 10 minutos a 80°C. Después de aclarar hasta estar libre de álcali, el género teñido se seca a 70°C. El género teñido así obtenido muestra excelente solidez al lavado.

10 Método de Aplicación B

Una pieza de material textil tejido de nylon se impregna con una dispersión acuosa molturada o una solución acuosa o una solución acuosa en acetona del colorante y el material se seca a 70°C. El material se calienta entonces a 180°C durante 8 minutos en vapor de agua supercalentado o se somete a cocción a 200°C durante 2 minutos y el colorante superficial suelto se separa del género tratado por calentamiento en una solución acuosa al 0,2 % de carbonato sódico conteniendo 0,2% de un detergente orgánico sintético durante 5-10 minutos, a 70°C. El teñido así obtenido muestra buenas propiedades de solidez al lavado.

20

Método de Aplicación C

Se prepara una pasta de estampación de acuerdo a la siguiente receta:

25

Colorante como dispersión acuosa al 10 % o como solución acuosa o acuosa en acetona	18,6 g
Agua	7,1 ml
Solución de amoníaco, densidad 0,880	0,5 ml
Indalca PA3, solución espesante al 9 % (éter de goma de algarroba)	50 g
Agua hasta	100 g

La pasta se aplica mediante estampación a un género de nylon. Después de secar, las estampaciones se fijan mediante un tratamiento en vapor de agua supercalentado a 180°C durante 8 minutos o en aire caliente durante 2 minutos a 200°C. Los estampados se aclaran entonces en agua fría, se tratan durante 10 minutos a 80°C en una solución que contiene 2 g/litro de ceniza de sosa y 3 g/litro de dodecibencenosulfonato de sodio, se aclaran de nuevo en agua fría y se secan. Se obtienen estampados que muestran buen nivel de fijación. Los estampados tienen buenas propiedades de solidez al lavado. En lugar del amoníaco empleado en la receta anterior, puede utilizarse una cantidad equivalente de metilamina, dietilamina, ciclohexilamina o trietilamina.

Pueden obtenerse resultados similares cuando la pasta de estampación contiene además 12 partes de urea, 8,5 partes de polietilenglicol (350) y 3,3 partes de tiocianato amónico.

#### Método de Aplicación D

Se prepara una pasta de estampación en la forma descrita en el Método de Aplicación C omitiendo el amoníaco o cualquier otra amina. La pasta se aplica por estampación a un género tejido de nylon. Después de secar, los estampados se fijan mediante tratamiento a 180°C durante 8 minutos en vapor de agua a elevada temperatura o en aire caliente a 200°C durante 2 minutos. Los estampados se aclaran entonces en agua fría, se secan durante 10 minutos a 80°C en una solución que contiene 2 g/litro de cenizas de sosa y 3 g/litro de dodecibencenosulfonato de sodio, se aclaran de nuevo en agua fría y se secan.

Se obtienen estampados que muestran un buen nivel de fijación y que poseen buenas propiedades de solidez al lavado.

El polietilenglicol empleado en la receta anterior se puede omitir o reemplazar por una cantidad igual de caprolactama, dietilenglicol, dimetiléter, tiodiglicol o butirrolactona.

TABLA I

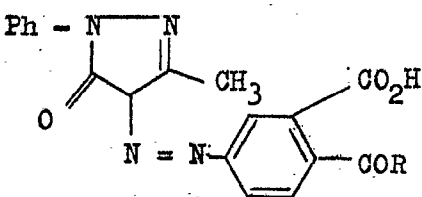
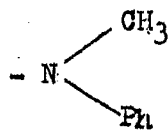
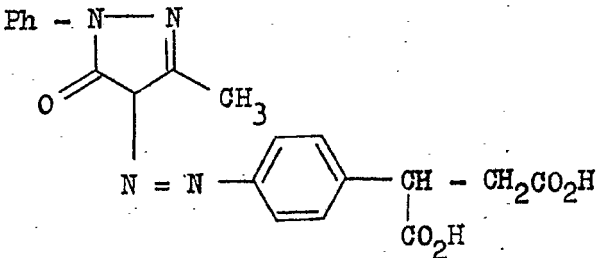
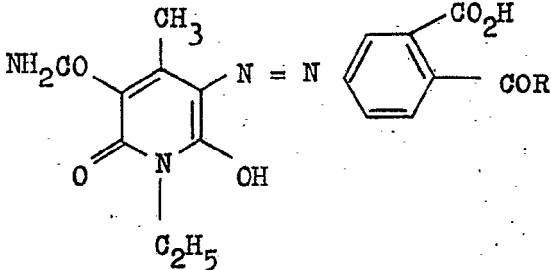
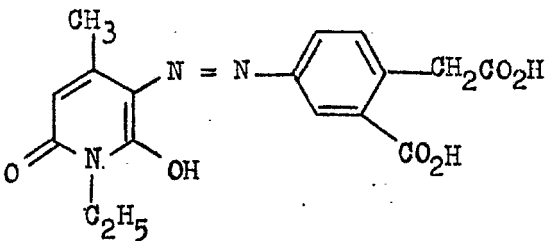
Ejemplo	Colorante No.	COLORANTE
4	1	 <p>R = OH</p>
5	4	<p>como en el ejemplo 4 R = O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub></p>
6	5	<p>como en el ejemplo 4 R =</p> 
7	6	<p>como en el ejemplo 4 R = N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub></p>

TABLA I (Continuación)

Ejemplo	Colorante No.	COLORANTE	Método de aplicación	Tonalidad sobre nylon
8	7		A C con amoníaco D	Amarillo
9	8	<p>R = OH</p>	A B C con trietilamina D	Amarillo
10	9	como en el ejemplo 9 R = OH		
11	10	como en el ejemplo 9 R = OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		
12	11	como en el ejemplo 9 R = NHCH <sub>3</sub>		
13	12	como en el ejemplo 9 R = N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>		
14	13		B	Amarillo

TABLA I (Continuación)

Ejemplo	Colorante No.	COLORANTE	
8	7		<p>Método apli</p> <p>A C amo D</p>
9	8	 <p>R = OH</p>	<p>A B C tri. D</p>
10	9	<p>como en el ejemplo 9 R = OH</p>	
11	10	<p>como en el ejemplo 9 R = OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub></p>	
12	11	<p>como en el ejemplo 9 R = NHCH<sub>3</sub></p>	<p>B</p>
13	12	<p>como en el ejemplo 9 R = N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub></p>	
14	13		<p>B</p>

Método de aplicación	Tonalidad sobre nylon
A C con amoniaco. D	Amarillo
A B C con trietilamina D	Amarillo
B	Amarillo
B	Amarillo

TABLE I (Continuación)

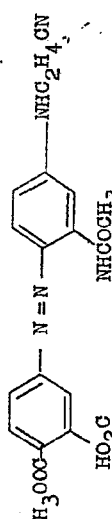
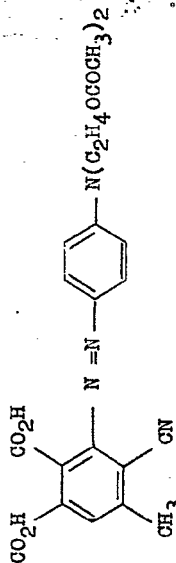
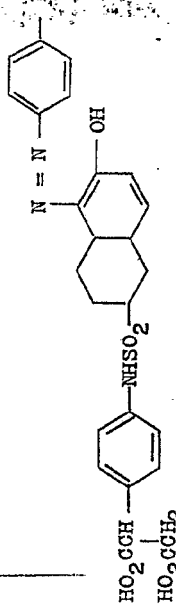
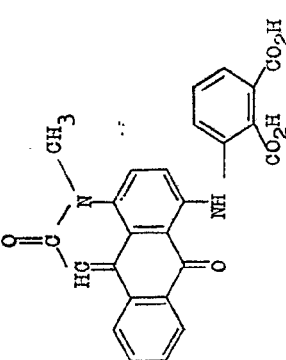

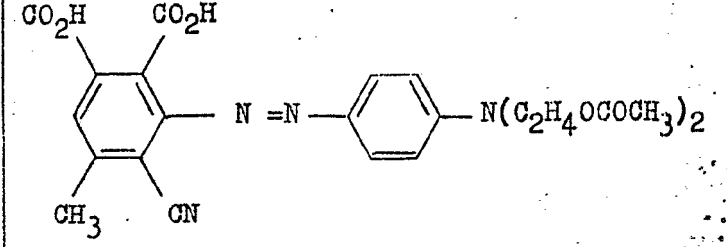
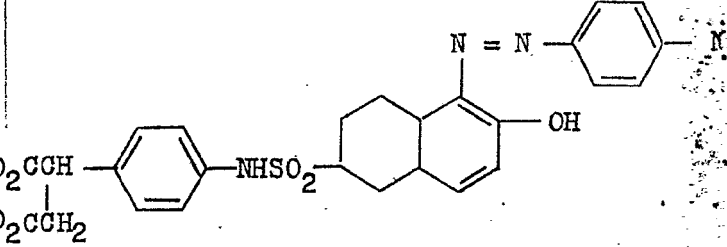
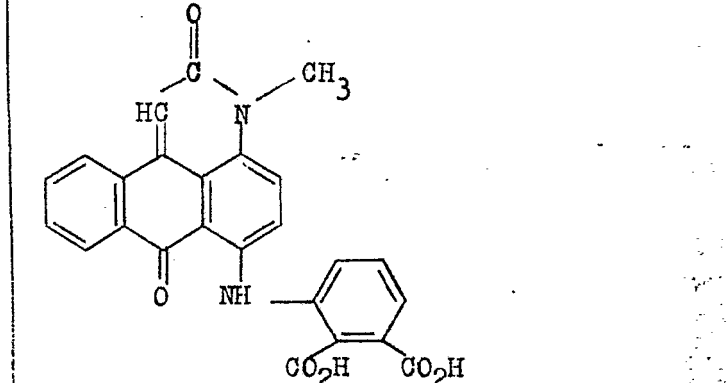
Ejemplo	Colorante No.	COLORANTE	Método de aplicación	Tonalidad sobre Nylon
15	14		B D	Amarillo
16	15		B C con amoniaco D	Amarillo-verdoso
17	16		B	Amarillo-verdoso
18	17		B	Amarillo-verdoso

TABLA I (Continuación)

Ejem plo	Colorante No.	COLORANTE	Método d
15	14		B D
16	15		B C con amonia D
17	16		B  B
18	17		B  A B

Método de aplicación	Tonalidad sobre nylon
B D	Amarillo
H <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> B C con amoniaco D	Amarillo-verdoso
B	Amarillo-verdoso
B	Amarillo-verdoso
B	Amarillo-verdoso
B	Amarillo-verdoso
A B	Amarillo-verdoso

TABLA I (Continuación)

Ejemplo	Colorante No.	COLORANTE	Método de aplicación	Tonalidad sobre nylon
19	18		D	Naranja
20	19		D	Naranja
21	20		B	Escaarlata
22	21		B D	Rojo-azulado

TABLA I (Continuación)

Ejemplo	Colorante No.	COLORANTE	Método
19	18		
20	19		
21	20		
22	21		

Método de aplicación	Tonalidad sobre nylon
D	Naranja
D	Naranja
B	Escarlata
B D	Rojo-azulado

TABLA I (Continuación)

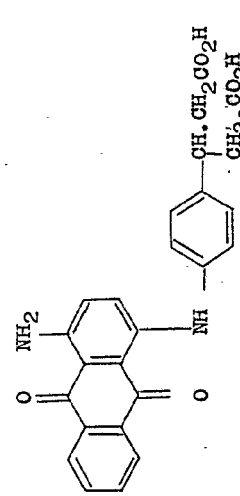
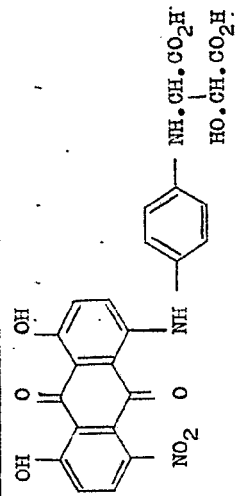
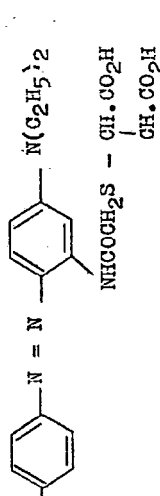
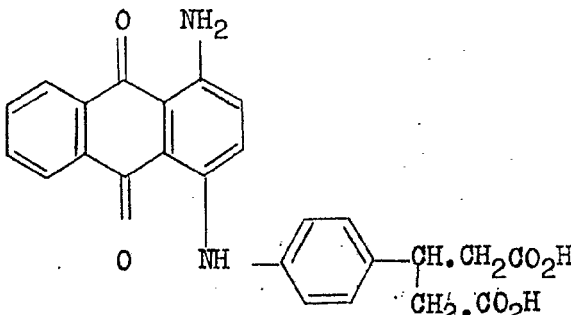
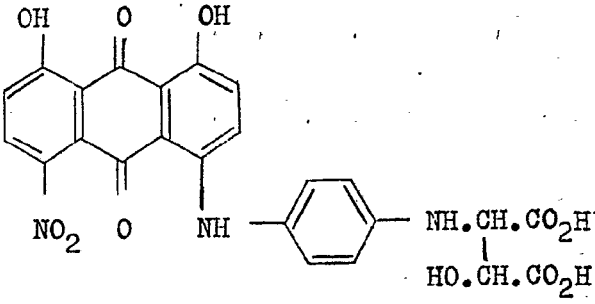
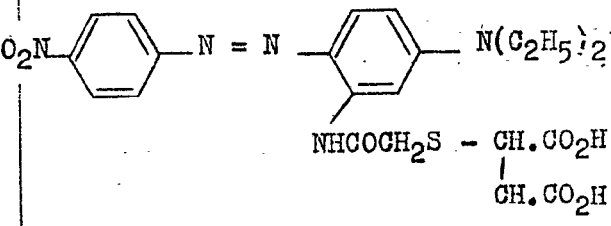
Ejem plo	Colorante No.	COLORANTE	Método de aplicación	Tonalidad sobre nylon
23	22		B	Rojo
24	23		A D	Rojo
25	24		B C con metilamina	Rojo sangre
26	25	<p>ácido 6-metilamino-1-hidroxil-2,2'-azonafta- leno-1',3,5'-trisulfónico acilado con cloru- ro cianúrico y el producto reaccionado con ácido 4-aminofenilsuocínico</p>	D	Azul-verdoso

TABLA I (Continuación)

Ejemplo	Colorante No.	COLORANTE	Mét apl
23	22		
24	23		
25	24		
26	25	<p>ácido 6-metilamino-1-hidroxi-2,2'-azonaftaleno-1',3,5'-trisulfónico acilado con cloruro cianúrico y el producto reaccionado con ácido 4-aminofenilsuccínico</p>	

Método de aplicación	Tonalidad sobre nylon
B	Rojo
A D	Rojo
B C con metilamina	Rojo sangre
D	Azul-verdoso

TABLA I (Continuación)

Ejemplo	Colorante No.	COLORANTE	Método de aplicación	Tonalidad sobre nylon
27	26	ácido 7-metilamino-2(2-sulfo-4-metoxifenilazo)- 1-hidroxinaftaleno-3-sulfónico acilado con cloruro cianúrico y el producto reac- cionado con ácido 4-aminofenilsuccínico	B	Azul
28	27	ácido 2(4-amino-2-ureidofenilazo)naftaleno-3,6,8- trisulfónico acilado con cloruro cianúrico y el producto reaccionado con ácido 4-amino-3-sulfofenilsuccínico		
29	28	ácido 1-amino-4(3-amino-4-sulfoanilino)- antraquinona-2-sulfónico acilado con clo- ruro cianúrico y el producto reaccionado con ácido 4-aminofenilsuccínico	B D	Azul
30	29	2-amino-3,6,8-trisulfonaftaleno → 2- metoxi-3-bolindina → 8-amino-3,6-di- sulfó-1-naftol acilado con cloruro cianú- rico y el producto reaccionado con ácido 4-aminofenilsuccínico		
31	30	2-sulfoanilina → 8-amino-3,6-disulfo- 1-naftol acilado con cloruro cianúrico y el producto reaccionado con ácido 4-amino- fenilsuccínico	A C con aroniao	Rojo
32	31	Como en el ejemplo 30, pero el interme- diario acilado con el semíéster de metilo de ácido 3-aminofenilsuccínico		
33	32	Como en el ejemplo 30 pero acilado con ácido 3-aminofenilsuccínico	B	Naranja
34	33	Como en el ejemplo 30 pero acilado con ácido 4-aminofenilsuccínico		

TABLA I (Continuación)

Ejemplo	Colorante No.	COLORANTE	Mét apl
27	26	ácido 7-metilamino-2(2-sulfo-4-metoxifenilazo)-1-hidroxinaftaleno-3-sulfónico acilado con cloruro cianúrico y el producto reaccionado con ácido 4-aminofenilsuccínico	
28	27	ácido 2(4-amino-2-ureidofenilazo)naftaleno-3,6,8-trisulfónico acilado con cloruro cianúrico y el producto reaccionado con ácido 4-amino-3-sulfofenilsuccínico	
29	28	ácido 1-amino-4(3-amino-4-sulfoanilino)-antraquinona-2-sulfónico acilado con cloruro cianúrico y el producto reaccionado con ácido 4-aminoftálico	
30	29	2-amino-3,6,8-trisulfonaftaleno → 2-metoxi-3-toluidina → 8-amino-3,6-disulfo-1-naftol acilado con cloruro cianúrico y el producto reaccionado con ácido 4-aminofenilsuccínico	
31	30	2-sulfoanilina → 8-amino-3,6-disulfo-1-naftol acilado con cloruro cianúrico y el producto reaccionado con ácido 4-aminoftálico	
32	31	Como en el ejemplo 30, pero el intermediario acilado con el semiéster de metilo de ácido 3-aminoftálico	
33	32	Como en el ejemplo 30 pero acilado con ácido 3-aminoftálico	
34	33	Como en el ejemplo 30 pero acilado con ácido 4-aminohomoftálico	

	Método de aplicación	Tonalidad sobre nylon
) - c -  6,8 ico	B	Azul
- o - o  i - o	B D	Azul
- y no -  lo	A C con amoníaco	Rojo
	B	Naranja

TABLA I (Continuación)

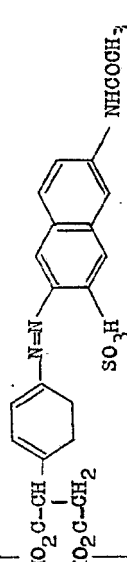
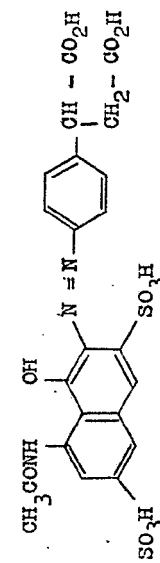
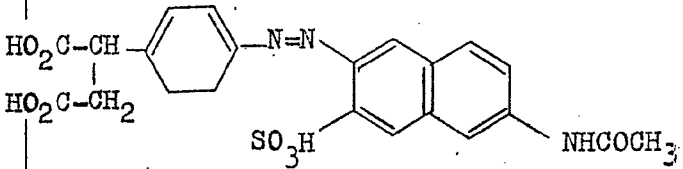
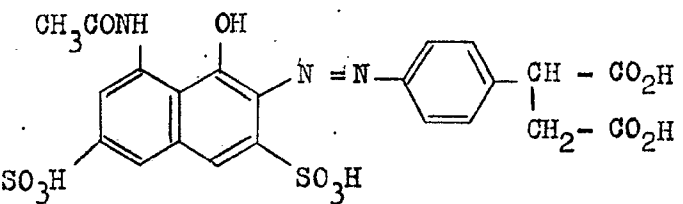
Ejemplo No.	Colorante No.	COLORANTE	Método de aplicación	Tonalidad sobre nylon
35	34	 <p>Chemical structure of a disazo dye. It features a biphenyl core with a sulfonate group (<math>\text{SO}_3\text{H}</math>) at the 4-position. One phenyl ring is substituted with a diacetic acid side chain (<math>\text{HO}_2\text{C}-\text{CH}(\text{HO}_2\text{C}-\text{CH}_2)-\text{N}=\text{N}-</math>), and the other phenyl ring is substituted with an acetamido group (<math>\text{NHCOCH}_3</math>).</p>	B	Rojo
36	35	 <p>Chemical structure of a disazo dye. It features a biphenyl core with sulfonate groups (<math>\text{SO}_3\text{H}</math>) at the 4 and 6 positions. One phenyl ring is substituted with a hydroxyethyl side chain (<math>\text{CH}_3\text{CONH}-\text{CH}_2-\text{OH}</math>), and the other phenyl ring is substituted with a hydroxyethyl side chain (<math>\text{OH}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}</math>).</p>	B	Amarillo oro
37	36	<p>1(2,5-dicloro-4-sulfofenil)-3-metil-4-(5-amino-3-sulfofenilazo)-5-pirazolona acilado con cloruro cianúrico y el producto reaccionado con ácido 4-aminofenilico</p>	B	Azul-rojizo
38	37	<p>N-etil-3-carbonamido-4-metil-5(2,4-disulfo-5-aminofenilazo)6-hidroxipirid-2-ona acilado con cloruro cianúrico y el producto reaccionado con ácido 4-aminofenilsulfínico</p>	E	Azul
39	38	<p>1-(4-sulfofenil)-3-carboxi-4-(2-sulfo-5-aminofenilazo)-5-pirazolona acilado con cloruro cianúrico y el producto reaccionado con ácido 4-aminofenilico</p>	B	Rojo azulado
40	39	<p>4-amino-2,2'-disulfo-4'-nitroestilbena-N-etilaminina acilado con cloruro cianúrico y el producto acilado con ácido 4-amino-fenilsuccínico</p>	B	Rojo-azulado
			B	Rojo-azulado

TABLA I (Continuación)

Ejemplo No.	Colorante No.	COLORANTE	Método apli
35	34		
36	35		
37	36	<p>1-(2,5-dicloro-4-sulfofenil)-3-metil-4-(5-amino-3-sulfofenilazo)-5-pirazolona acilado con cloruro cianúrico y el producto reaccionado con ácido 4-aminoftálico</p>	
38	37	<p>N-etil-3-carbonamido-4-metil-5(2,4-disulfo-5-aminofenilazo)6-hidroxi-pirid-2-ona acilado con cloruro cianúrico y el producto reaccionado con ácido 4-aminofenilsuccínico</p>	
39	38	<p>1-(4-sulfofenil)-3-carboxi-4-(2-sulfo-5-aminofenilazo)-5-pirazolona acilado con cloruro cianúrico y el producto reaccionado con ácido 4-aminoftálico</p>	
40	39	<p>4-amino-2,2'-disulfo-4'-nitroestilbeno-N-etilanilina acilado con cloruro cianúrico y el producto acilado con ácido 4-aminofenilsuccínico</p>	

Método de aplicación	Tonalidad sobre nylon
B	Rojo
B	Amarillo oro
B	Azul-rojizo
E	Azul
B	Rojo azulado
B	Rojo-azulado
B	Rojo-azulado
B	Rojo-azulado

TABLA I (Continuación)

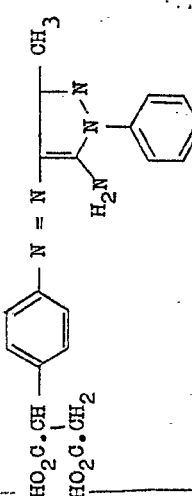
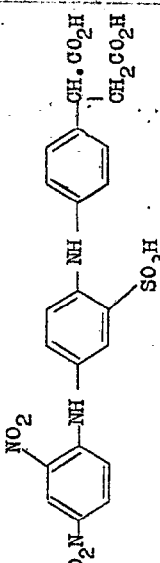
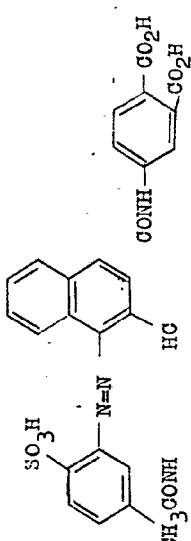
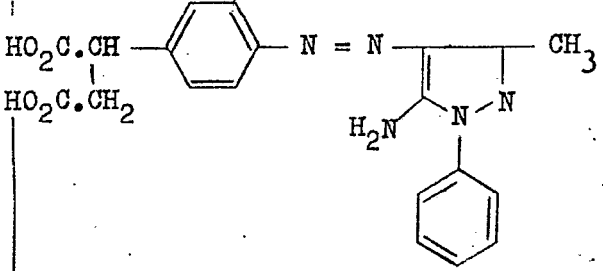
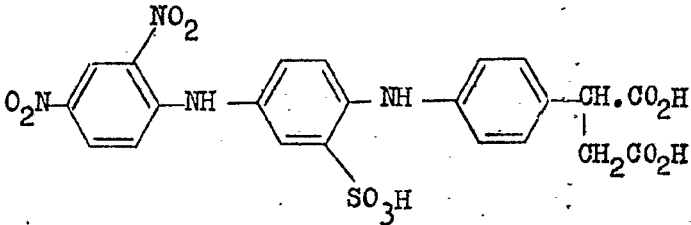
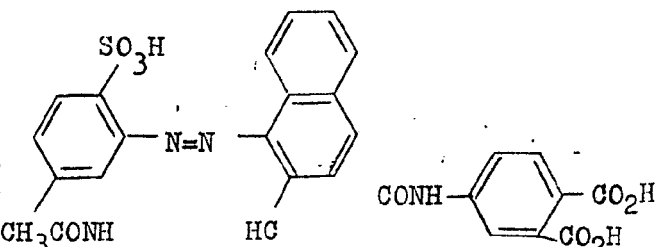
Ejemplo No.	Colorante No.	COLORANTE	Método de aplicación	Tonalidad sobre nylon
41	40	2-amino-4,8-disulfonafthaleno → 3-toluidina acilado con cloruro cianúrico y el producto acilado con ácido 4-aminofáltico	B D	Naranja-rojizo
42	41		D	Rojo-azulado
43	42		D	Amarillo-verdoso
44	43		D	Amarillo-verdoso
			D	Amarillo

TABLA I (Continuación)

Ejemplo No.	Colorante No.	COLORANTE	Método apl.
41	40	2-amino-4,8-disulfonaftaleno → 3-toluidina acilado con cloruro cianúrico y el producto acilado con ácido 4-aminoftálico	B D
42	41		D
43	42		D
44	43		D

	Método de aplicación	Tonalidad sobre nylon
ui- l ico	B D	Naranja-rojizo
	D	Rojo-azulado
	D	Amarillo-verdoso
O <sub>2</sub> H O <sub>2</sub> H	D	Amarillo-verdoso
	D	Amarillo-verdoso
H	D	Amarillo

TABLA I (Continuación)

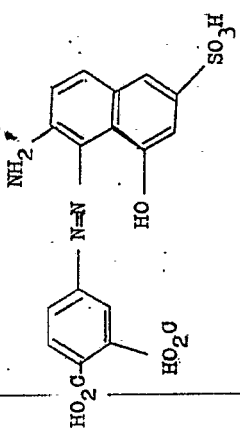
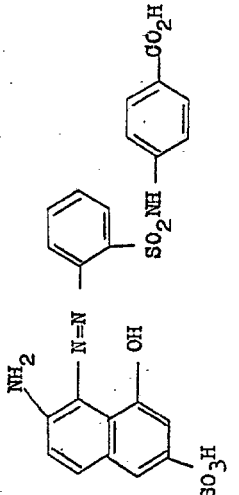
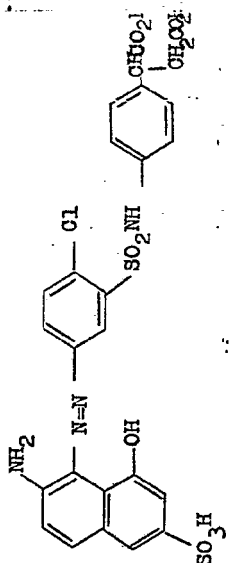
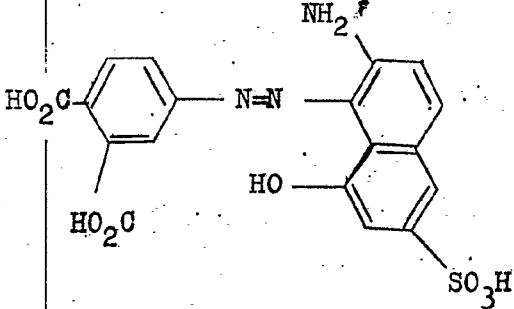
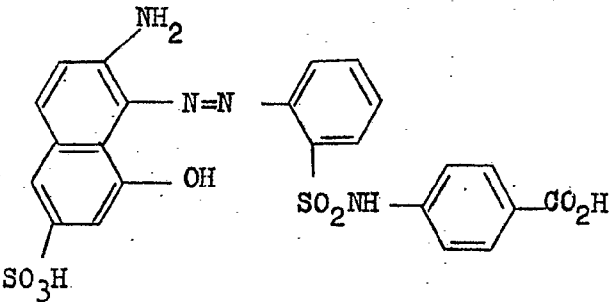
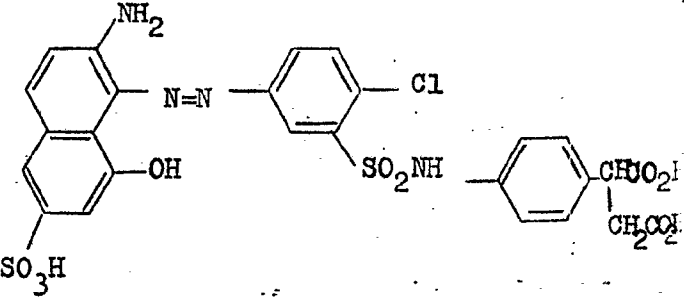
Ejemplo No.	Colorante No.	COLORANTE	Método de aplicación	Tonalidad sobre nylon
45	44		D	Amarillo
46	45		A C con metilamina	Amarillo-verdoso
47	46		D)	Marrón-amarillo
			B D	Bececiata

TABLA I (Continuación)

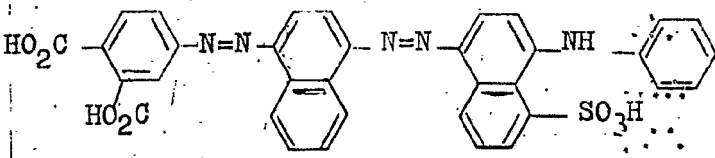
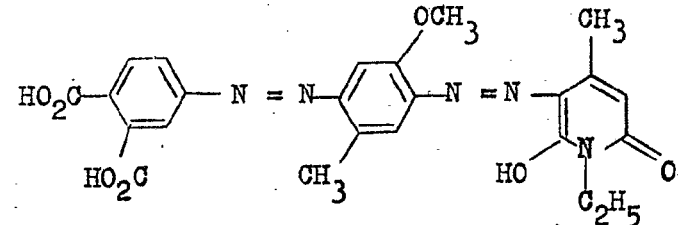
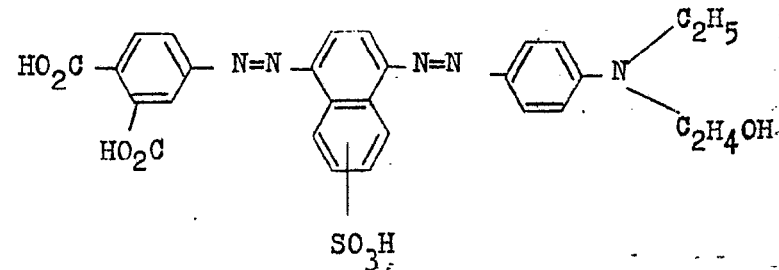
Ejemplo No.	Colorante No.	COLORANTE	Mét
45	44		
46	45		
47	46		

	Método de aplicación	Tonalidad sobre nylon
	D	Amarillo
	A C con metilamina	Amarillo-verdoso
	D	Marrón-amarillo
1021 1002	B D	Escarlata

TABLA I (Continuación)

Ejemplo No.	Colorante No.	COLORANTE	Método de aplicación	Tonalidad sobre nylon
48	47		B C con. cicloteclamina	Rojo
49	48		D	Rojo-azulado
50	49		B	Rojo

TABLA I (Continuación)

Ejemplo No.	Colorante No.	COLORANTE	Método
48	47		B C D
49	48		D
50	49		B

Método de aplicación	Tonalidad sobre nylon
B C con ciclohexilamina	Rojo
D	Rojo-azulado
B	Rojo

H<sub>5</sub>

H<sub>4</sub>OH

Los colorantes empleados en los ejemplos anteriores se pueden preparar del siguiente modo:

Colorante 1

Una solución de la sal de diazonio obtenida diazotando 2,175 partes del hidrocioruro de ácido 4-aminofáltico 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 partes de hidróxido sódico 2N a 0°C. Una vez completa la copulación, el colorante se precipita por acidificación con ácido clorhídrico, se filtra, se lava con agua y se seca a 50°C. Rendimiento, 3,5 g.

Colorante 2

Una solución de la sal de diazonio preparada diazotando 2,17 partes del hidrocioruro de ácido 4-aminofáltico en 20 partes de ácido clorhídrico 2N, se añade a una solución de 1,64 partes de N,N-dietilanilina en 25 partes de ácido clorhídrico 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 mediante disolución en hidróxido sódico diluido seguido por precipitación con ácido mineral diluido. Las 2,2 partes de N,N-dietil-4(3,4-dicarboxifenilazo)anilina proporciona una solución naranja en acetona con  $\lambda_{\max}$  430. El ácido dicarboxílico se convierte al anhídrido mediante calentamiento durante 1 hora bajo reflujo en anhídrido acético y evaporación de la solución obtenida hasta sequedad in vacuo. El anhídrido de N,N-dietil-4(3,4-dicarboxifenilazo)anilina así obtenido proporciona una solución roja en acetona con  $\lambda_{\max}$  494.

Se disuelven 1,6 partes del anhídrido de N,N-dietil-4(3,4-dicarboxifenilazo)anilina en 25 partes de metanol y la

solución se calienta bajo reflujo durante 2 horas. 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  $\lambda_{\max}$  453.

5

Colorante 3

10

Una solución de la sal de diazonio preparada por diazotación de 2,17 partes del hidrocloreto de ácido 4-amino-ftálico en 20 partes de ácido clorhídrico 2N, se añade a una solución de 1,64 partes de N,N-dietilanilina en 25 partes de ácido clorhídrico 2N, a 0-5°C. Después de media hora, se añade acetato sódico para precipitar completamente el colorante, el cual se filtra y purifica por disolución en hidróxido sódico diluido seguido por precipitación con ácido mineral diluido. Las 2,2 partes de N,N-dietil-4(3,4-dicarboxifenilazo)anilina proporcionan una solución naranja en acetona con  $\lambda_{\max}$  430. El ácido dicarboxílico se convierte al anhídrido por calentamiento durante 1 hora bajo reflujo en anhídrido acético y ulterior evaporación de la solución obtenida hasta sequedad in vacuo. El anhídrido de N,N-dietil-4(3,4-dicarboxifenilazo)anilina así obtenido proporciona una solución roja en acetona con  $\lambda_{\max}$  494.

15

20

Colorante 4

25

El colorante 1 se convierte al correspondiente anhídrido mediante calentamiento en anhídrido acético y el colorante de anhídrido así obtenido se hace reaccionar con un exceso de  $\beta$ -metoxietanol, para dar el colorante 4.

Colorantes 5 y 6

30

El anhídrido derivado del colorante 1 (véase anteriormente) se hace reaccionar en piridina con N-metilanilina y dietilamina para dar, respectivamente, los colorantes 5 y 6.

Colorante 7

La solución de diazonio obtenida por diazotación de 6,6 partes de 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 solución se acidifica y la 1-fenil-3-metil-4( $\alpha, \beta$ -dicarboxietilfenilazo)-5-pirazolona precipitada se filtra, se lava con agua y se seca. Rendimiento, 5,6 partes.

Colorantes 8, 9, 10, 11 y 12

Estos colorantes se preparan por copulación de la sal de diazonio derivada de ácido 4-aminoftálico, o el semiéster, semiamida, semi-N-metilamida o semi-N,N-dietilamida del ácido 4-aminoftálico, con N-etil-3-carbonamido-4-metil-5-hidroxipirid-2-ona.

Colorantes 13, 14, 15, 16, 19, 24, 34, 35, 41, 42, 43, 44, 45 y 46

Estos colorantes se preparan por copulación de la sal de diazonio apropiada con el componente de copulación adecuado.

Colorante 17

Se condensa ácido 3-aminoftálico con 6-bromo-3-metil-entrapiridona.

Colorante 18

Se condensa 1-amino-2(4-clorosulfonilfenoxi)-4-hidroxi-anttraquinona con el semiéster de metilo del ácido 4-aminoftálico en piridina.

Colorantes 20, 21 y 22

Se condensa 1-amino-2-bromo-4-hidroxi-antraquinona con ácido 4-mercaptoftálico, para dar el colorante 20. Los colorantes 21 y 22 se preparan de forma análoga.

Colorante 23

5 Se condensa ácido 4-aminofenilsuccínico con 4,5-dinitrocrisazina.

Colorante 25

10 Una solución neutra de 11,34 partes de ácido 6-metil-amino-1-hidroxi-2,2'-azonaftaleno-1',3,5'-trisulfónico en 200 partes de agua, se añade durante 15 minutos a 0-5°C a una suspensión agitada de 4 partes de cloruro cianúrico en 25 partes de acetona y 120 partes de agua, mientras se mantiene el pH de la mezcla en 4,5-5 por la adición gradual de una solución de hidróxido sódico 2N. La mezcla se agita durante otros 30 minutos a 0-5°C y pH 4,5-5, se tamiza para eliminar trazas de material insoluble y los filtrados.

15 Colorantes 25 a 33, 36 a 40

En la Tabla I se indican las vías para llegar a estos colorantes monoclorotriazinílicos.

20 Colorantes 47, 48 y 49

25 La sal de diazonio derivada del ácido 4-aminoftálico se copula sobre 1-naftilamina, 5-metil-2-anisidina y x-sulfo-1-naftilamina y los productos se diazotan y copulan sobre 1-anilino-8-sulfonaftaleno, N-etil-4-metil-5-hidroxipirid-2-ona y N-etil-N-( $\beta$ -hidroxietil)anilina, respectivamente.

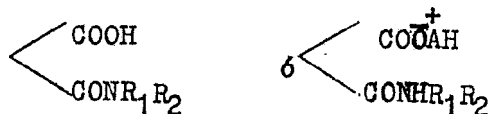
N O T A  
=====

30 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 de abril de 1.973 y 48.080/73 de 16 de octubre de 1.973, acogiéndose 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 TEÑIR FIBRAS DE NYLON; caracterizándose por lo siguiente:

1.- Procedimiento para teñir fibras de nylon, caracterizado porque comprende aplicar a las mismas un colorante que contiene una agrupación de anhídrido dicarboxílico cíclico, o una agrupación de ácido dicarboxílico tal que pueda presentarse la formación del anhídrido cíclico mediante 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 amoníaco 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  $R_1$  es hidrógeno o un grupo alquilo o alquilo sustituido de 1 a 5 átomos de carbono o un grupo arilo,  $R_2$  es hidrógeno o un grupo alquilo o alquilo sustituido de 1 a 5 átomos de carbono y A representa una molécula de amoníaco o una amina volátil, particularmente una amina alifática o cicloalifática.

*m/c*

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.

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

10 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.

15 7.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado 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.

20 8.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el colorante contiene al menos un grupo ácido sulfónico o sal del mismo.

25 9.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque el colorante contiene además otro tipo de agrupación reactiva con la fibra.

10.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque dicha agrupación reactiva con la fibra es una agrupación halotriazinilo.

30 11.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el colorante se apli

ME

ca a la fibra de nylon en forma de 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.

5  
10  
12.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el colorante se aplica a la fibra de nylon 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.

13.- Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque el colorante se aplica en forma de una sal con amoníaco o una amina volátil.

14.- Procedimiento según la reivindicación 12 ó 13, caracterizado porque la temperatura es de 180 a 210°C.

15  
15.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el colorante es de la serie azónica.

20  
16.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado porque el colorante es de la serie antraquinónica.

17.- Procedimiento para teñir fibras de nylon, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

25  
Esta Memoria consta de 47 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

- 7 APR. 1976

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

L. GOMEZ ACEVEDO Y CAÑAS  
D.º.º. Firmado: L. Gómez Acevedo

*mg*