



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 314 218**

51 Int. Cl.:
D06P 5/02 (2006.01)
D06P 3/24 (2006.01)
D06P 1/673 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **03740177 .5**
96 Fecha de presentación : **03.06.2003**
97 Número de publicación de la solicitud: **1511895**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **09.03.2005**

54 Título: **Método para teñir o imprimir materiales sintéticos de fibra de poliamida con colorantes reactivos.**

30 Prioridad: **10.06.2002 EP 02405468**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.03.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.03.2009

73 Titular/es: **Huntsman Advanced Materials
(Switzerland) GmbH
Klybeckstrasse 200
4057 Basel, CH**

72 Inventor/es: **Grüner, Franz;
Schmiedl, Jürgen;
Fembacher, Ulrich y
Strahm, Ulrich**

74 Agente: **Isern Jara, Jorge**

ES 2 314 218 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

ES 2 314 218 T3

DESCRIPCIÓN

Método para teñir o imprimir materiales sintéticos de fibra de poliamida con colorantes reactivos.

5 La presente invención se refiere a un método para teñir o imprimir materiales sintéticos de fibra de poliamida con colorantes reactivos.

10 El problema subyacente a la presente invención era el de proporcionar un método simplificado y de fácil realización, para teñir o imprimir materiales sintéticos de fibra de poli-amida, con el que se obtuvieran materiales fibrosos con muy buenas propiedades de solidez.

El blanqueo de la lana, destruyendo por reducción los grupos cromóforos amarillos y contrarrestando así el amari-
lleo de la lana durante el procesamiento, es conocido.

15 También es sabido que, para mejorar las propiedades de solidez, las fibras teñidas de poliéster o que llevan mezcla de poliéster se liberan de colorantes de dispersión adheridos superficialmente mediante una posterior limpieza reductora.

20 La presente invención no trata de la tinción de fibras de mezcla de poliéster en presencia de colorantes de dispersión.

25 A través de la patente US-A-3 988 108 es conocido que, para intensificar la brillantez de los colores y las propiedades de solidez, los materiales fibrosos teñidos se someten a tratamiento posterior con un agente reductor, de manera que los componentes colorantes no fijados que embotan el color y merman las propiedades de solidez son eliminados por reducción. Sin embargo, en el método del estado técnico previo es necesario para obtener buenos resultados que los materiales fibrosos sean tratados con monómeros polimerizables o policondensables en presencia de un catalizador antes, durante o después de la etapa de tinción, es decir, antes del postratamiento con agente reductor, a fin de conseguir una fijación duradera de los colorantes sobre la fibra.

30 La patente GB-A-1 524 911 describe el postratamiento de material fibroso natural que contiene nitrógeno y está teñido con colorantes reactivos, mediante un agente reductor y luego con un oxidante, a fin de aumentar las propiedades de solidez de los colorantes sobre materiales dotados de un acabado a prueba de encogimiento.

35 En la patente JP-A 57-066190 se revela un método para la producción de un material laminar compuesto por una tela no tejida que comprende una mezcla de fibras ultrafinas de poli-éster y poliamida y/o celulosa más caucho elastómero, el cual se caracteriza porque las distintas fibras están teñidas con diferentes colorantes y tratadas a continuación con un agente reductor.

40 Ahora se ha visto sorprendentemente que en la tinción de materiales sintéticos de fibra de poliamida se puede omitir el tratamiento de los materiales fibrosos con prepolímeros o productos de precondensación, cuando el material sintético de fibra de poliamida se tiñe con colorantes reactivos conforme a la presente invención.

El problema planteado se resuelve según la presente invención mediante el método descrito a continuación.

45 Las tinciones resultantes resuelven el problema de modo excelente. En concreto las tinciones obtenidas se distinguen por tener muy buena solidez y colores brillantes.

Por tanto la presente invención se refiere a un método para teñir o imprimir materiales sintéticos de fibra de poli-
amida, en que

50 (a) el material fibroso se tiñe o imprime con al menos un colorante reactivo, y

(b) el material fibroso teñido o impreso se somete a un postratamiento con un agente reductor, a un pH de 7 a 12 y
a una temperatura de 30 hasta 100°C,

55 sin tratar el material fibroso con compuestos policondensables o polimerizables para fijar el colorante sobre la fibra, y excluyendo las fibras mixtas de poliéster y poliamida.

60 Los colorantes reactivos contienen al menos un radical que reacciona con la fibra. En general deben entenderse como radicales fibrorreactivos aquellos que pueden reaccionar con los grupos hidroxilo de la celulosa, con los grupos amino, carboxilo, hidroxilo y tiol de la lana y de la seda, y con los grupos amino y probablemente carboxilo de las poliamidas sintéticas, formando enlaces covalentes. Los radicales fibrorreactivos están unidos generalmente al radical colorante de forma directa o mediante un miembro que hace de puente. Como radicales fibrorreactivos son idóneos, por ejemplo, aquellos que poseen al menos un sustituyente eliminable en un radical alifático, aromático o heterocíclico, o bien aquellos en que dichos radicales llevan un radical apropiado para reaccionar con el material fibroso, por ejemplo un radical vinilo.

ES 2 314 218 T3

Los colorantes reactivos son conocidos y están descritos en numerosas publicaciones, por ejemplo en Venkataraman "The Chemistry of Synthetic Dyes" ("Química de los colorantes sintéticos") volumen 6, Academic Press, Nueva York, Londres 1972.

5 En una forma de ejecución preferida del método según la presente invención se usa al menos un colorante reactivo de la fórmula



10

donde

A es el radical de un colorante monoazoico, diazoico, poli-azoico, complejo azo-metálico, de antraquinona, ftalocianina, formazano o dioxazina.

15

Z representa k sustituyentes fibrorreactivos independientes, iguales o diferentes entre sí, elegidos del grupo formado por las series de vinilsulfonilo, acrilofilo y heterociclilo, y

k es el número 1, 2 o 3.

20

Los radicales fibrorreactivos Z del grupo de la serie de vinilsulfonilo son por ejemplo radicales alquilsulfonilo sustituidos con un átomo o grupo eliminable, o radicales alquenilsulfonilo sin sustituir o sustituidos con un átomo o grupo eliminable. Dichos radicales alquilsulfonilo y alquenilsulfonilo tienen en general 2 a 8, preferiblemente 2 a 4 y especialmente 2, átomos de carbono.

25

Los radicales fibrorreactivos Z del grupo de la serie de acrilofilo son por ejemplo radicales alcanofilo sustituidos con un átomo o grupo eliminable, o radicales alquenofoilo sin sustituir o sustituidos con un átomo o grupo eliminable. Dichos radicales alcanofilo y alquenofoilo tienen en general 2 a 8, preferiblemente 3 o 4 y especialmente 3, átomos de carbono.

30

Los ejemplos de radicales fibrorreactivos Z del grupo de la serie heterocíclica incluyen radicales heterocíclicos que contienen anillos de 4, 5 o 6 miembros y están sustituidos con un átomo o grupo eliminable. Son radicales heterocíclicos adecuados, por ejemplo, aquellos que llevan al menos un sustituyente eliminable unido a un radical heterocíclico, entre ellos, los que llevan al menos un sustituyente reactivo unido a un anillo heterocíclico de 5 o de 6 miembros, por ejemplo a un anillo de monoazina, diazina, piridina, pirimidina, piridazina, pirazina, tiazina, oxazina o de triazina asimétrica o simétrica, o bien a un sistema cíclico que consta de uno o más anillos aromáticos fusionados, por ejemplo a un sistema cíclico de quinolina, ftalazina, quinazolina, quinoxalina, acridina, fenazina o fenantridina.

35

Átomos y grupos eliminables o grupos salientes son, por ejemplo, halógeno, p.ej. flúor, cloro o bromo, amonio, incluyendo hidrazinio, sulfato, tiosulfato, fosfato, acetoxi, propioniloxi, azido, carboxipiridinio o rodanido.

40

Como radical del grupo de la serie de vinilsulfonilo, Z es preferiblemente un radical $-SO_2-CH=CH_2$ o $SO_2-CH_2-CH_2-U$ en que U es un grupo saliente.

45

Como radical del grupo de la serie de acrilofilo, Z es preferiblemente un radical $-CO-CH(Hal)-CH_2(Hal)$ o $-CO-C(Hal)=CH_2$ en que Hal es cloro o bromo.

50

Como radical del grupo de la serie heterocíclica, Z es preferiblemente un radical de halotriazina o halopirimidina, especialmente un radical de halotriazina en que el halógeno es flúor o cloro.

Z es preferiblemente $-SO_2-CH=CH_2$ o $SO_2-CH_2-CH_2-U$ en que U es un grupo saliente, $-CO-CH(Hal)-CH_2(Hal)$ o $-CO-C(Hal)=CH_2$ en que Hal es cloro o bromo, o un radical de halotriazina en que el halógeno es flúor o cloro.

55

Los radicales fibrorreactivos Z y el radical colorante A pueden estar conectados entre sí mediante un miembro puente. Los miembros puente adecuados - aparte de un enlace directo - incluyen, por ejemplo, un grupo amino y una amplia variedad de radicales. Por ejemplo, el miembro puente es un radical alifático, aromático o heterocíclico; asimismo puede estar compuesto por varios de dichos radicales. Generalmente el miembro puente lleva al menos un grupo funcional, por ejemplo el grupo carbonilo o el grupo amino, siendo posible que el grupo amino esté sustituido con alquilo C_1-C_4 sin sustituir o sustituido a su vez con halógeno, hidroxilo, ciano, alcoxi C_1-C_4 , alcoxi- C_1-C_4 -carbonilo, carboxilo, sulfamoilo, sulfo o sulfato. Como radical alifático es adecuado, por ejemplo, un radical alquilenos de 1 hasta 7 átomos de carbono o un isómero ramificado del mismo. La cadena carbonada del radical alquilenos puede estar interrumpida por un heteroátomo, por ejemplo un átomo de oxígeno. Como radical aromático es adecuado, por ejemplo, un radical fenilo, que puede estar sustituido con alquilo C_1-C_4 , p.ej. metilo o etilo; alcoxi C_1-C_4 , p.ej. metoxi o etoxi; halógeno, p.ej. flúor, bromo o, especialmente, cloro; carboxilo, o sulfo, y como radical heterocíclico es adecuado, por ejemplo, un radical de piperazina.

65

ES 2 314 218 T3

Estos radicales fibrorreactivos Z son de por sí conocidos y un gran número de ellos está descrito, por ejemplo, en Venkataraman "The Chemistry of Synthetic Dyes" ("Química de los colorantes sintéticos") volumen 6, páginas 1-209, Academic Press, Nueva York, Londres 1972 o en las patentes EP-A-625 549 y US-A-5 684 138.

5 k es preferiblemente el número 2 o 3, especialmente 2.

Cuando k es el número 2 o 3 se prefiere que al menos uno de los radicales fibrorreactivos Z sea un radical del grupo de la serie de los heterocíclicos, por ejemplo un radical de halotriazina.

10 En una forma de ejecución especialmente preferida del método de la presente invención se usa un colorante reactivo de la fórmula



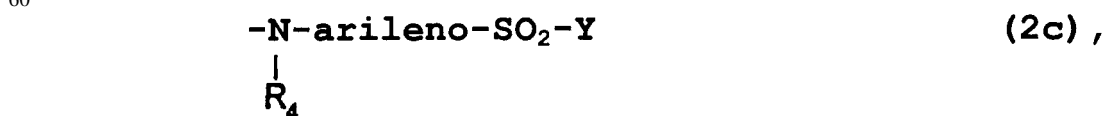
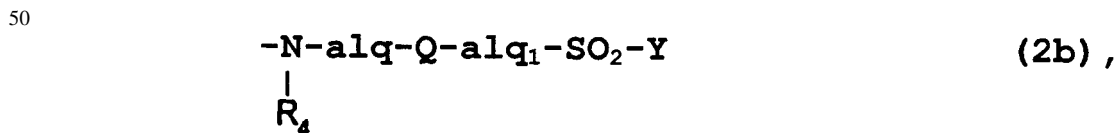
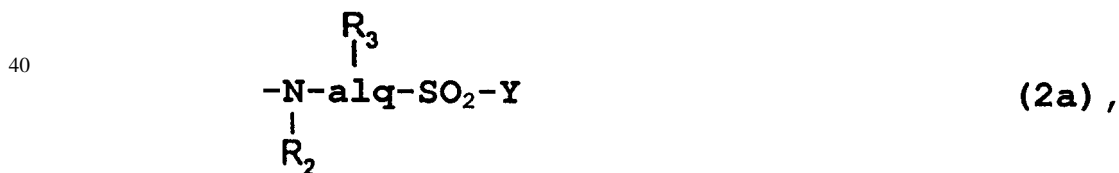
donde

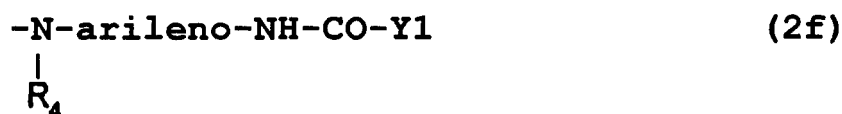
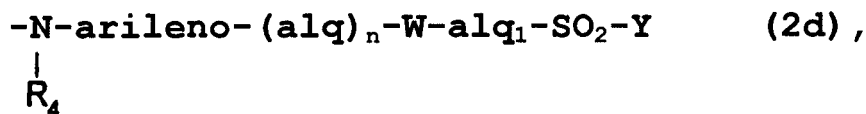
R₁ es hidrógeno o alquilo C₁-C₄ sin sustituir o sustituido,

30 X es halógeno,

A es tal como se ha definido arriba, y

35 V es un sustituyente no fibrorreactivo o es un sustituyente fibrorreactivo de fórmula





20 donde

25 R_2 es hidrógeno o alquilo C_1 - C_4 sin sustituir o sustituido, o un radical



35 donde

R_3 es tal como se define a continuación,

R_3 es hidrógeno, hidroxilo, sulfo, sulfato, carboxilo, ciano, halógeno, alcoxi- C_1 - C_4 -carbonilo, C_1 - C_4 -alcanofloxi, carbamoilo o un grupo $-\text{SO}_2\text{-Y}$,

R_4 es hidrógeno o alquilo C_1 - C_4 ,

alq y alq₁ son, independientemente entre sí, alquileo C_1 - C_6 lineal o ramificado,

45 arileno es un radical fenileno o naftileno sin sustituir o sustituido con sulfo, carboxilo, hidroxilo, alquilo C_1 - C_4 , alcoxi- C_1 - C_4 o halógeno,

Y es vinilo o un radical $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-U}$ y U es un grupo saliente,

Y₁ es un grupo $-\text{CH}(\text{Hal})\text{-CH}_2(\text{Hal})$ o $-\text{C}(\text{Hal})=\text{CH}_2$ en que Hal es cloro o bromo,

50 W es un grupo $-\text{SO}_2\text{-NR}_4$ -, $-\text{CONR}_4$ - o $-\text{NR}_4\text{CO-}$ en que R_4 es tal como se ha definido arriba,

Q es un radical $-\text{O-}$ o $-\text{NR}_4$ - en que R_4 es tal como se ha definido arriba, y

55 n es el número 0 o 1.

Si conviene, al radical colorante A va unido un radical fibrorreactivo que tiene, por ejemplo, las definiciones y los significados preferentes de Z arriba indicados.

60 En los colorantes reactivos de la fórmula (1a) empleados conforme a la presente invención es preferible que uno de los radicales A y V, especialmente solo el radical V, contenga un radical fibrorreactivo.

65 Como alquilo C_1 - C_4 para R_1 , R_2 y R_4 , independientemente uno de otro, entran en consideración, por ejemplo, metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, terc-butilo o isobutilo, preferiblemente metilo o etilo y especialmente metilo. Dichos radicales R_1 y R_2 están sin sustituir o sustituidos, por ejemplo, con halógeno, hidroxilo, ciano, alcoxi C_1 - C_4 , alcoxi- C_1 - C_4 -carbonilo, carboxilo, sulfamoilo, sulfo o sulfato, preferiblemente con hidroxilo, sulfo, sulfato, carboxilo o ciano. Se prefieren los radicales no sustituidos.

ES 2 314 218 T3

X es, por ejemplo, flúor, cloro o bromo, preferiblemente flúor o cloro y especialmente cloro.

R₁ es preferiblemente hidrógeno o alquilo C₁-C₄, especialmente hidrógeno, metilo o etilo, y muy especialmente hidrógeno.

Cuando Y es un radical -CH₂-CH₂-U, el grupo saliente U puede ser, por ejemplo, -Cl, -Br, -F, -OSO₃H, -SSO₃H, -OCO-CH₃, -OPO₃H₂, -OCO-C₆H₅, -OSO₂-alquilo C₁-C₄ o -OSO₂-N(alquilo C₁-C₄)₂. U es preferiblemente un grupo de la fórmula -Cl, -OSO₃H, -SSO₃H, -OCO-CH₃, -OCO-C₆H₅ o -OPO₃H₂, especialmente -Cl o -OSO₃H, y más especialmente -OSO₃H.

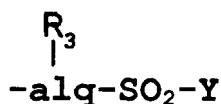
Y es preferiblemente vinilo, β-cloroetilo, β-sulfato-etilo, β-tiosulfatoetilo, β-acetoxietilo, β-fenoxietilo o β-fosfatoetilo, especialmente β-cloroetilo, β-sulfatoetilo o vinilo, más especialmente β-sulfatoetilo o vinilo, y muy especialmente vinilo.

Hal es preferiblemente bromo.

alq y alq₁, independientemente entre sí, son, por ejemplo, metileno, 1,2-etileno, 1,3-propileno, 1,4-butileno, 1,5-pentileno, 1,6-hexileno o isómeros ramificados de los mismos. alq y alq₁, independientemente entre sí, son preferiblemente un radical alquileo C₁-C₄ y especialmente un radical etileno o propileno.

Los significados preferidos de arileno son un radical 1,3- o 1,4-fenileno, sin sustituir o sustituido con sulfo, metilo o metoxi, y sobre todo un radical 1,3- o 1,4-fenileno no sustituido.

R₂ es preferiblemente hidrógeno o alquilo C₁-C₄ o un radical de la fórmula



donde R₃, Y y alq son en cualquier caso como se ha definido antes y tienen los significados preferentes arriba indicados. R₂ es especialmente hidrógeno, metilo o etilo, y muy especialmente hidrógeno.

R₃ es preferiblemente hidrógeno.

R₄ es preferiblemente, hidrógeno, metilo o etilo, y especialmente hidrógeno.

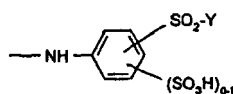
La variable Q es preferiblemente -NH- o -O-, y especialmente -O-.

W es preferiblemente un grupo de la fórmula -CONH- o -NHCO-, especialmente el grupo de la fórmula -CONH-.

La variable n es preferiblemente el número 0.

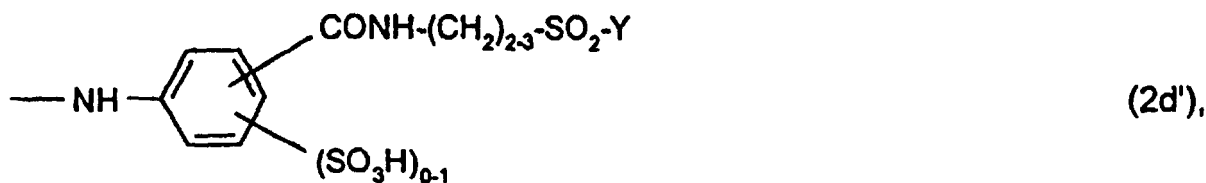
Como sustituyentes V fibrorreactivos de las fórmulas (2a) hasta (2f) se prefieren aquellos en que R₂, R₃ y R₄ son hidrógeno cada uno, Q es un radical -NH- o -O-, W es el grupo -CONH-, alq y alq₁ son, independientemente entre sí, etileno o propileno, arileno es fenileno sin sustituir o sustituido con metilo, metoxi o sulfo, Y es vinilo, β-cloroetilo o β-sulfatoetilo, especialmente vinilo o β-sulfatoetilo, y muy especialmente vinilo, Y₁ es -CHBr-CH₂Br o -CBr=CH₂ y n es el número 0; entre estos sustituyentes se da especial preferencia a los radicales de las fórmulas (2c) y (2d).

Cuando V tiene el significado de un sustituyente fibrorreactivo se prefiere muy especialmente que V sea un grupo de la fórmula



(2c')

o



10 especialmente (2c'), siendo Y tal como se ha definido anteriormente y con los significados preferidos arriba indicados.

Un sustituyente V fibrorreactivo especialmente importante es el radical de la fórmula



20 donde Y es vinilo o β -sulfatoetilo, especialmente vinilo.

25 Cuando V es un sustituyente no fibrorreactivo, puede ser por ejemplo hidroxilo; alcoxi C₁-C₄; alquil-C₁-C₄-tio sin sustituir o sustituido con hidroxilo, carboxilo o sulfo; amino; amino mono- o disustituido con alquilo C₁-C₈, en que el o los alquilo están sin sustituir o sustituidos, por ejemplo, con sulfo, sulfato, hidroxilo, carboxilo o fenilo, especialmente con sulfo o hidroxilo, e ininterrumpidos o interrumpidos por un radical -O-; ciclohexilamino; morfolino; N-alquil-C₁-C₄-N-fenilamino o fenilamino o naftilamino, en que el fenilo o el naftilo están sin sustituir o sustituidos, por ejemplo, con alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, sulfo o halógeno.

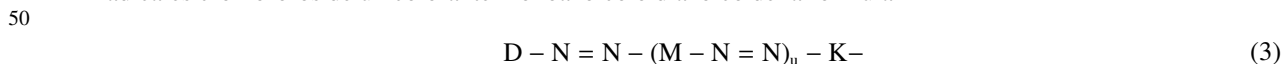
30 Como ejemplos adecuados de sustituyentes V no fibrorreactivos cabe citar amino, metilamino, etilamino, β -hidroxietilamino, N,N-di- β -hidroxietilamino, β -sulfoetilamino, ciclohexilamino, morfolino, o-, m- o p-clorofenilamino, o-, m- o p-metilfenilamino, o-, m- o p-metoxifenilamino, o-, m- o p-sulfofenilamino, disulfofenilamino, o-carboxifenilamino, 1- o 2-naftilamino, 1-sulfo-2-naftilamino, 4,8-disulfo-2-naftil-amino, N-etil-N-fenilamino, N-metil-N-fenilamino, metoxi, etoxi, n- o iso-propoxi e hidroxilo.

35 El significado preferido para V como radical no fibrorreactivo es alcoxi C₁-C₄, alquil-C₁-C₄-tio sin sustituir o sustituido con hidroxilo, carboxilo o sulfo, hidroxilo, amino, N-mono- o N,N-di-alquil-C₁-C₄-amino sin sustituir o sustituido en los fragmentos alquilo con hidroxilo, sulfato o sulfo, morfolino, fenilamino o N-alquil-C₁-C₄-N-fenilamino (en que el alquilo está sin sustituir o sustituido con hidro-xilo, sulfo o sulfato) sin sustituir o sustituido en el anillo fenílico con sulfo, carboxilo, cloro, acetilamino, metilo o metoxi, o naftilamino sin sustituir o sustituido con 1 a 40 3 grupos sulfo.

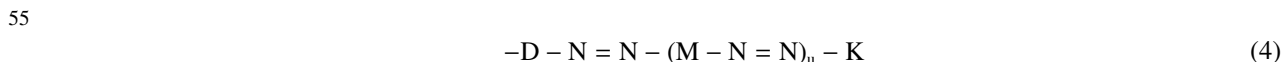
45 Como radicales V no fibrorreactivos se prefieren especialmente amino, N-metilamino, N-etilamino, morfolino, fenil-amino, 2-, 3- o 4-sulfofenilamino, naftilamino, 1-sulfonaft-2-il-amino, 3,7-disulfonaft-2-il-amino o N-alquil-C₁-C₄-N-fenilamino.

45 Cuando A es el radical de un cromóforo monoazoico, poli-azoico o complejo azo-metálico, entran especialmente en consideración los siguientes radicales:

radicales cromóforos de un colorante monoazoico o diazoico de la fórmula

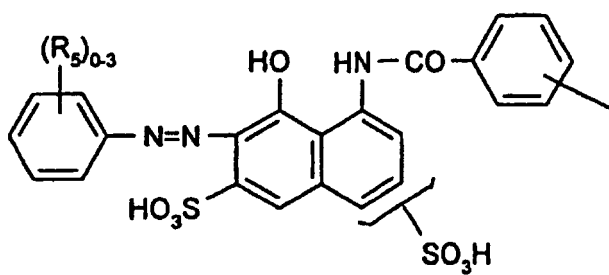


o



60 donde D es el radical de un componente diazoico de la serie del benceno o del naftaleno, M es el radical de un componente central de la serie del benceno o del naftaleno, K es el radical de un componente de copulación de la serie del benceno, naftaleno, pirazolona, 6-hidroxipirid-2-ona o acetoacetaril-amida, y u es el número 0 o 1, pudiendo D, M y K llevar los sustituyentes usuales de los colorantes azoicos, por ejemplo alquilo C₁-C₄ o alcoxi C₁-C₄, cada uno de los cuales está sin sustituir o sustituido además con hidroxilo, sulfo o sulfato, halógeno, carboxilo, sulfo, nitro, ciano, trifluorometilo, sulfamoilo, carbamoilo, amino, ureido, hidroxilo, carboxilo, sulfometilo, C₂-C₄-alcanoilamino, 65 benzilamino sin sustituir o sustituido en el anillo fenílico con alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, halógeno o sulfo, fenilo sin sustituir o sustituido con alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, halógeno, carboxilo o sulfo, y también radicales fibrorreactivos. Asimismo cabe considerar los complejos metálicos derivados de los radicales colorantes de las fórmulas (3) y (4), especialmente radicales colorantes de un complejo 1:1 de cobre con colorante azoico o de un complejo 1:2 de cromo

5



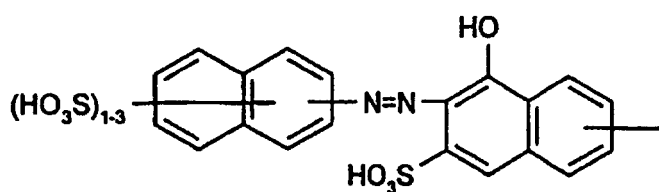
(6c)

10

donde $(R_5)_{0-3}$ indica 0 hasta 3 sustituyentes idénticos o diferentes, del grupo alquilo C_1-C_4 , alcoxi C_1-C_4 , halógeno, carboxilo y sulfo,

15

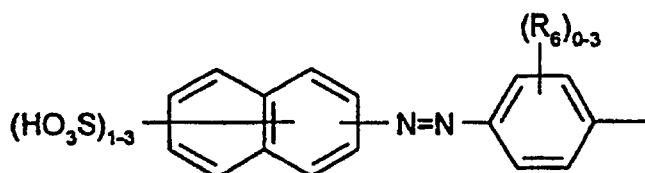
20



(6d),

25

30



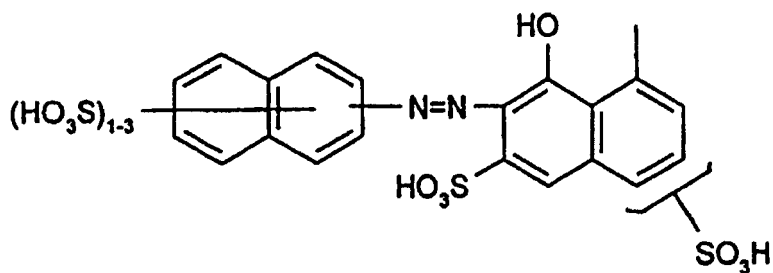
(6e)

35

donde $(R_6)_{0-3}$ indica 0 hasta 3 sustituyentes idénticos o diferentes, del grupo halógeno, nitro, ciano, trifluorometilo, sulfamoilo, carbamoilo, alquilo C_1-C_4 , alcoxi C_1-C_4 , amino, C_2-C_4 -alcanoilamino, ureido, hidroxilo, carboxilo, sulfometilo y sulfo,

40

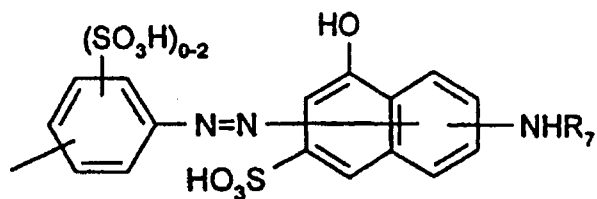
45



(6f),

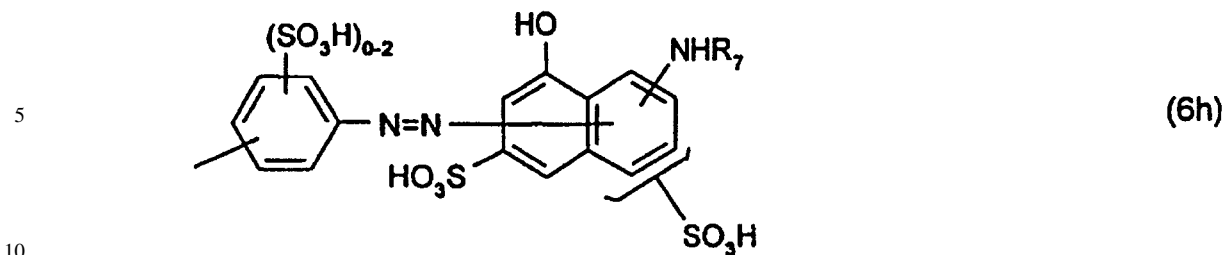
50

55

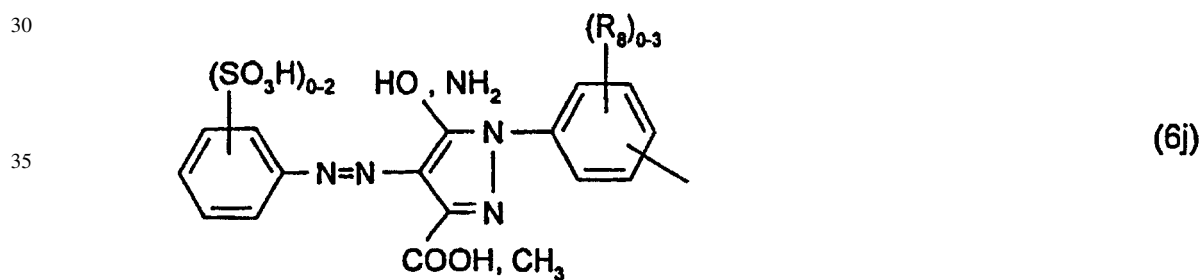
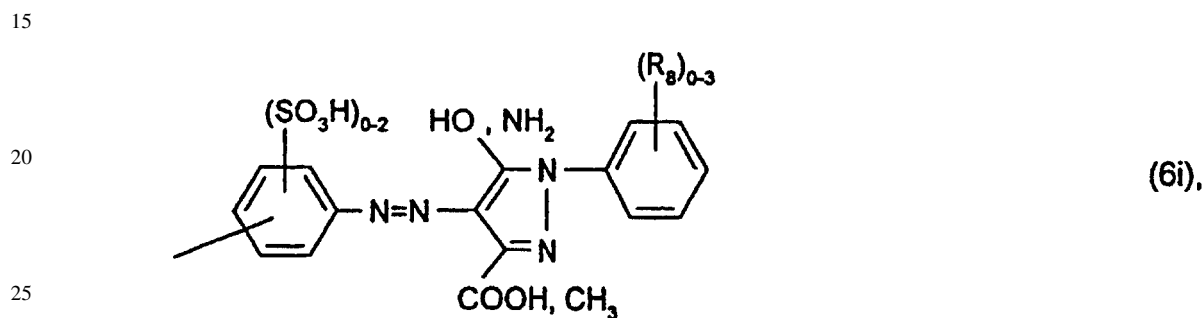


(6g),

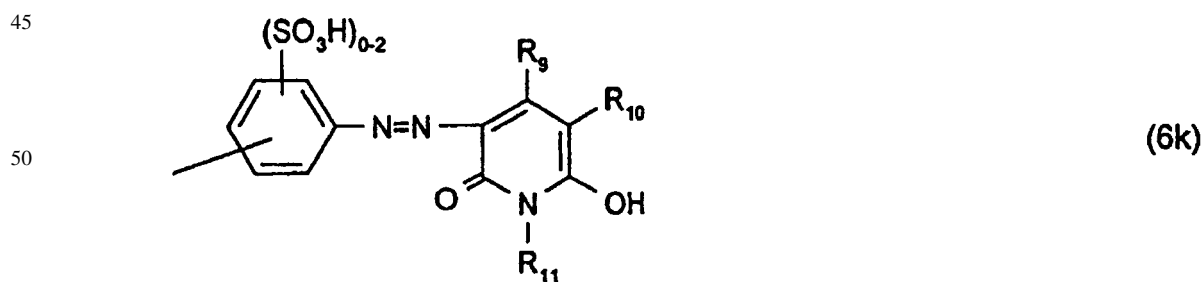
65



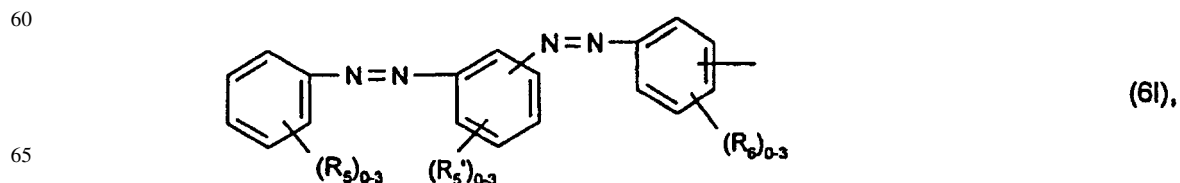
donde R₇ es hidrógeno, alquilo C₁-C₄, C₁-C₄-alcanóilo, benzoílo o un radical reactivo de la fórmula (5d) o (5h) arriba indicada,



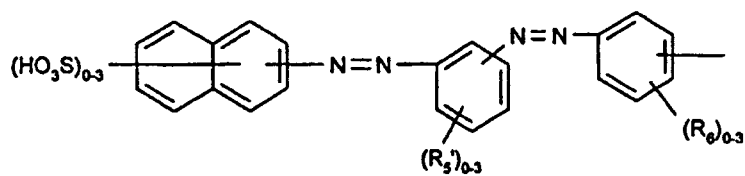
donde (R₈)₀₋₃ indica 0 hasta 3 sustituyentes idénticos o diferentes, del grupo alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, halógeno, carboxilo y sulfo,



donde R₉ y R₁₁, independientemente entre sí, son hidrógeno, alquilo C₁-C₄ o fenilo y R₁₀ es hidrógeno, ciano, carbamoílo o sulfometilo,



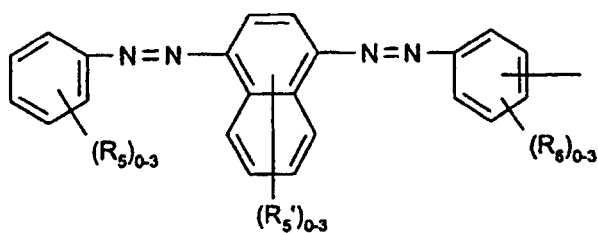
5



(6m),

10

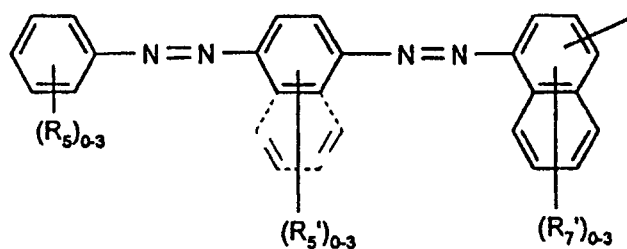
15



(6n),

20

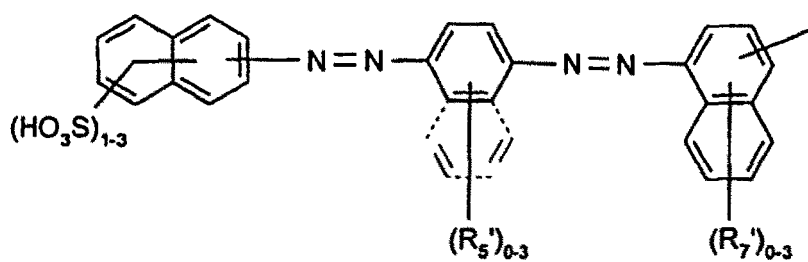
25



(6o),

35

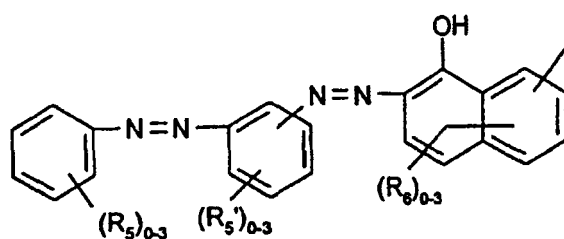
40



(6p),

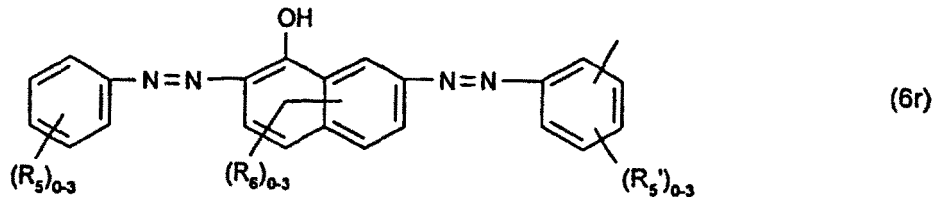
50

55



(6q),

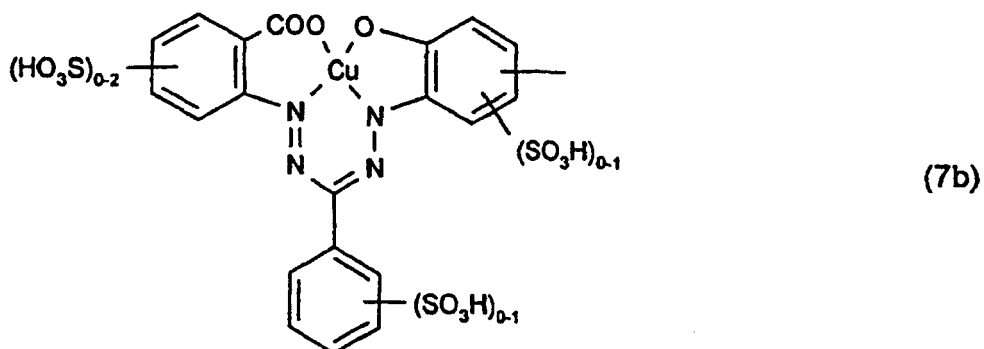
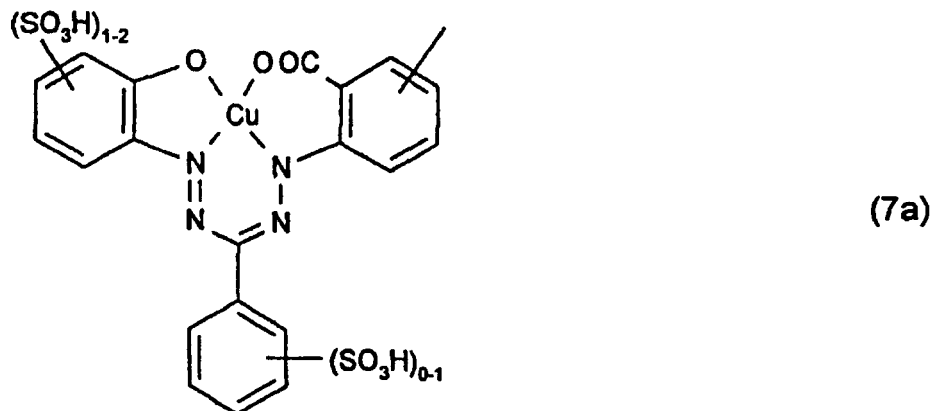
65



20 donde $(R_5)_{0-3}$ y $(R_6)_{0-3}$ son tal como se ha definido anteriormente, $(R_5')_{0-3}$ indica 0 hasta 3 sustituyentes iguales o diferentes, del grupo alquilo C_1-C_4 , alcoxi C_1-C_4 , C_2-C_4 -alcanoíl-amino, ureido, halógeno, carboxilo, sulfo, hidroxi-alquilo C_1-C_4 y sulfato-alcoxi C_1-C_4 , y $(R_7')_{0-3}$ indica 0 hasta 3 sustituyentes idénticos o diferentes, del grupo alquilo C_1-C_4 , alcoxi C_1-C_4 , halógeno, carboxilo y sulfo, e Y es tal como se ha definido anteriormente.

25 Los radicales de las fórmulas (6a), (6b), (6c), (6d), (6e), (6f), (6i), (6j), (6l), (6m), (6n), (6o), (6p), (6q), (6r) y (6s) también pueden llevar como sustituyente adicional en los anillos de fenilo o naftilo un radical fibrorreactivo de fórmula (5a), (5b), (5c), (5d), (5e), (5f) o (5g), cuyas variables son como las definidas anteriormente y tienen los significados preferentes arriba indicados. Preferiblemente no contienen un radical fibrorreactivo.

30 El radical de un colorante A de formazano es preferiblemente un radical colorante de la fórmula



65 donde los núcleos de benceno no contienen otros sustituyentes o están sustituidos adicionalmente con alquilo C_1-C_4 , alcoxi C_1-C_4 , alquil- C_1-C_4 -sulfonilo, halógeno o carboxilo.

ES 2 314 218 T3

Para el método de la presente invención se prefiere el uso de colorantes de la fórmula (1a) en que R₁, X y A son tal como se ha definido anteriormente y tienen los significados preferentes arriba indicados, y V es un sustituyente fibrorreactivo de la fórmula (2a), (2b), (2c), (2d), (2e) o (2f), tal como se ha definido anteriormente, y tiene los significados preferentes arriba indicados.

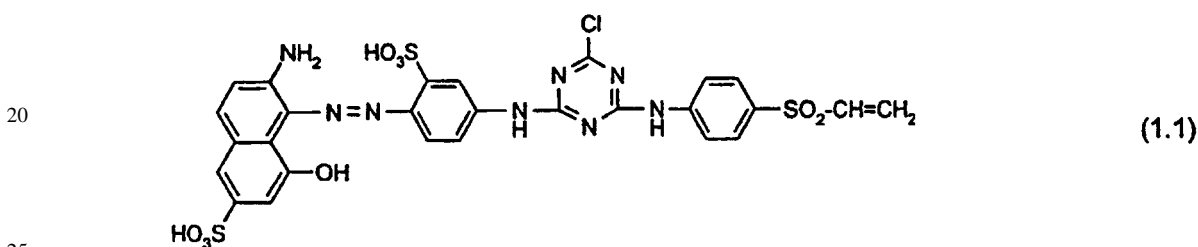
5

Los colorantes reactivos de la fórmula (1) contienen al menos un, preferiblemente al menos dos, grupo(s) sulfo, que está(n) en forma de ácido libre o, preferiblemente, en forma de una sal del mismo. Como sales son adecuadas, por ejemplo, las de metales alcalinos, alcalinotérreos, o de amonio, las sales de una amina orgánica o mezclas de ellas. Como ejemplos cabe mencionar las sales de sodio, litio, potasio o amonio, la sal de mono-, di- o tri-etanolamina o las sales mixtas de Na/Li o Na/Li/NH₄.

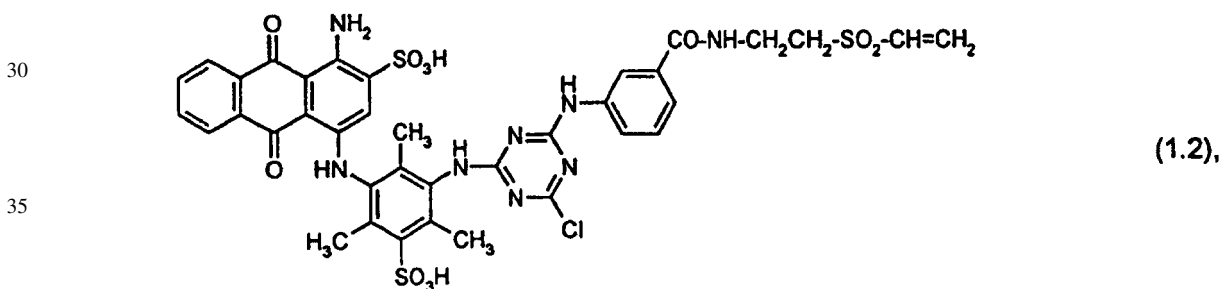
10

Los colorantes apropiados para el método conforme a la presente invención corresponden, por ejemplo, a las fórmulas

15

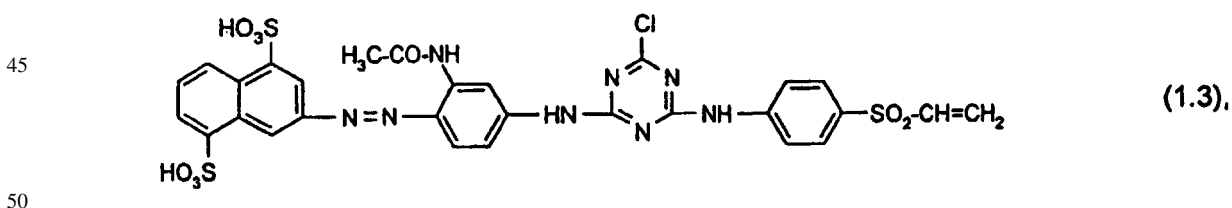


25

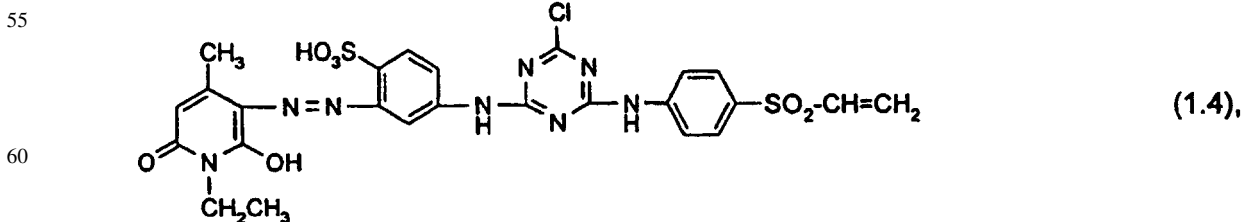


35

40



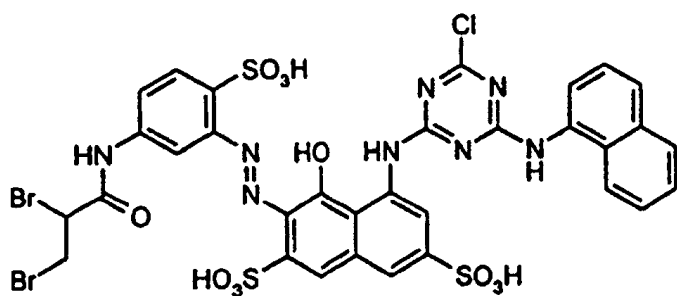
50



60

65

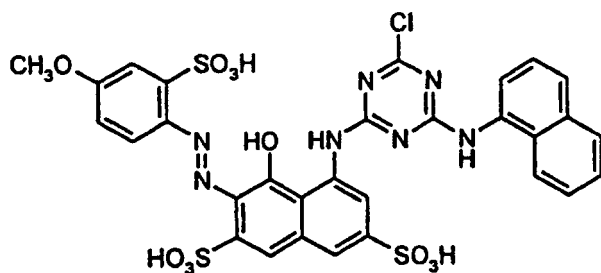
5



(1.5),

10

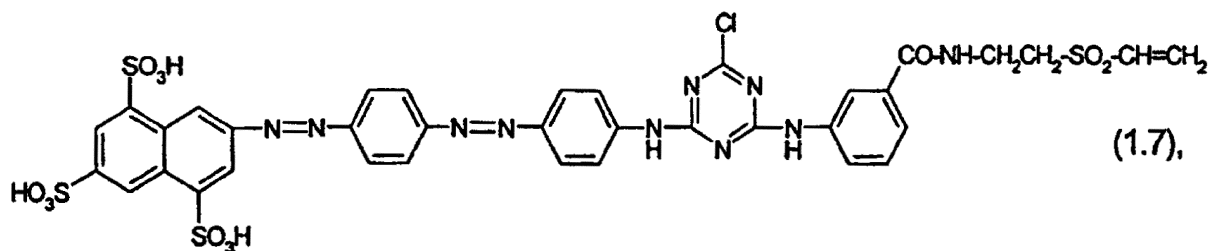
15



(1.6),

25

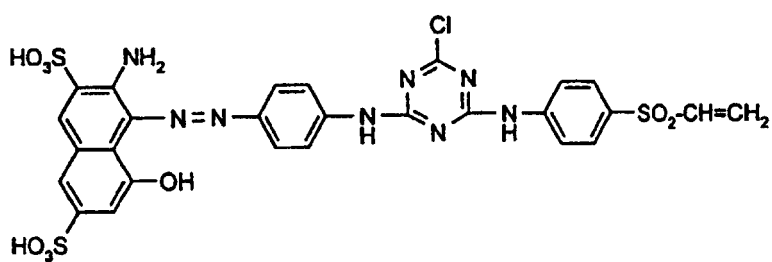
30



(1.7),

40

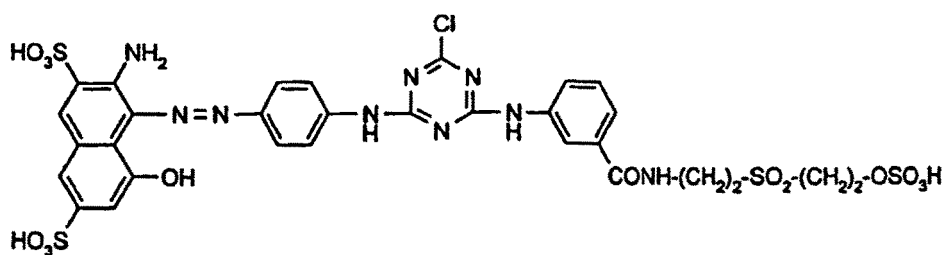
45



(1.8),

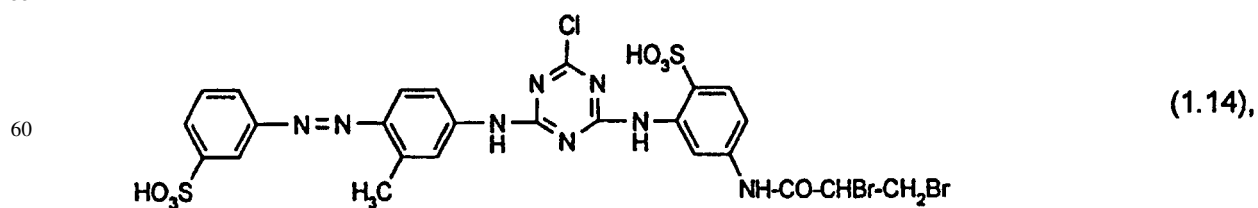
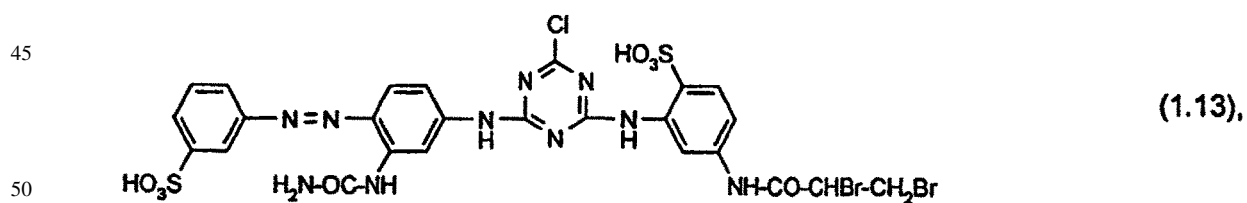
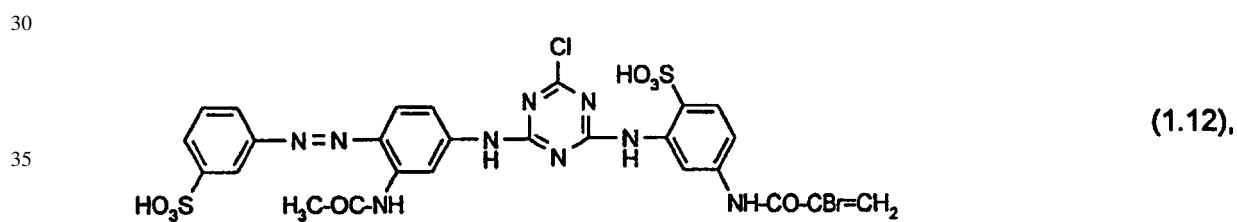
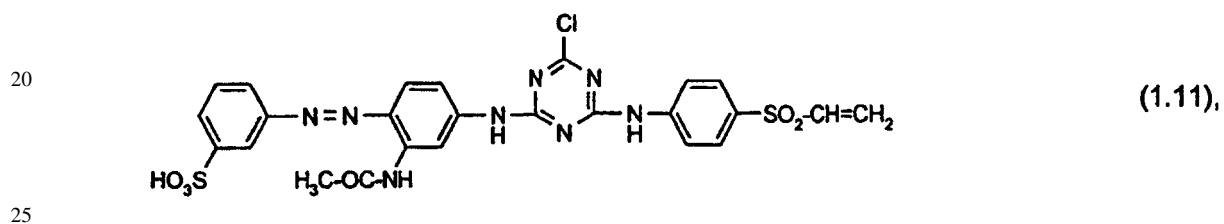
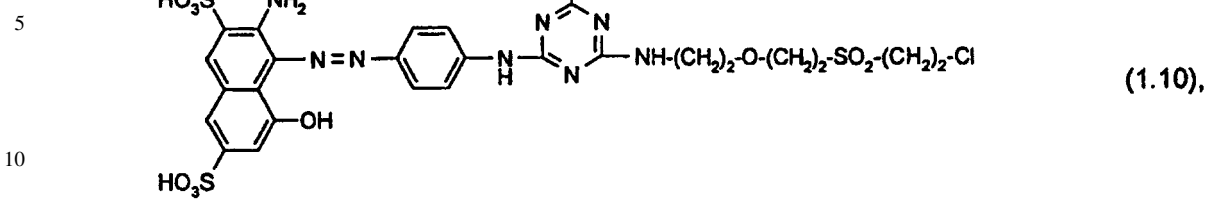
50

55

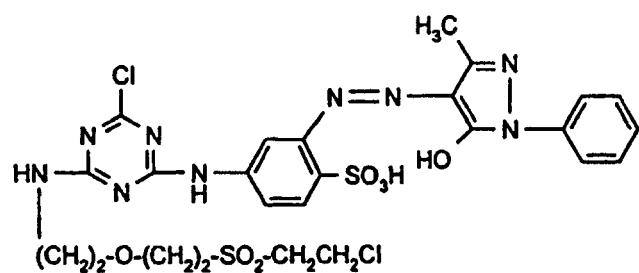


(1.9),

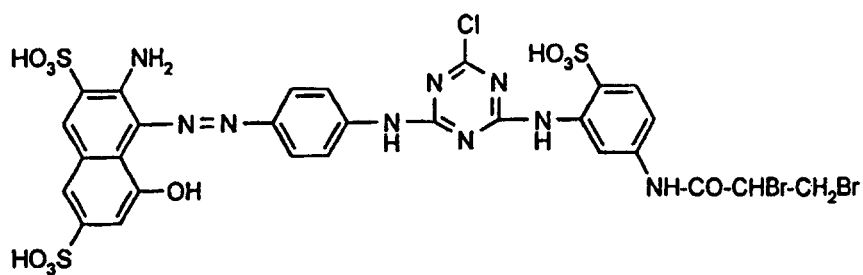
65



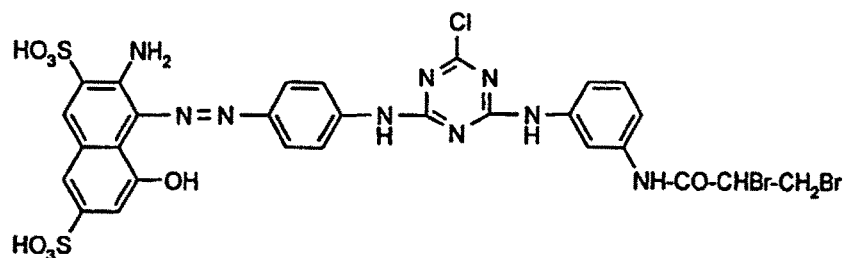
(1.15),



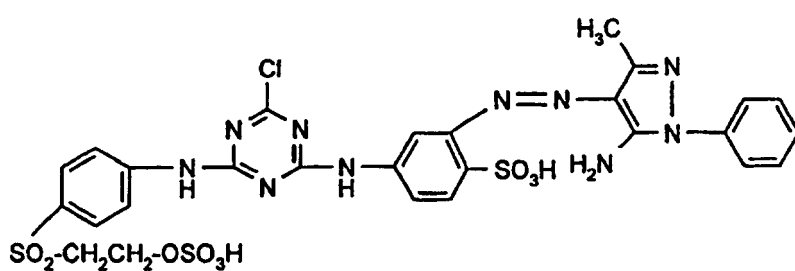
(1.16),



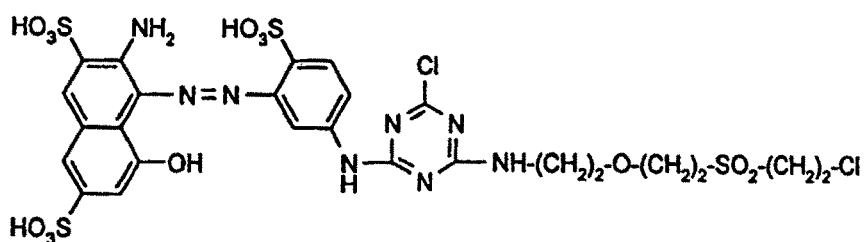
(1.17),

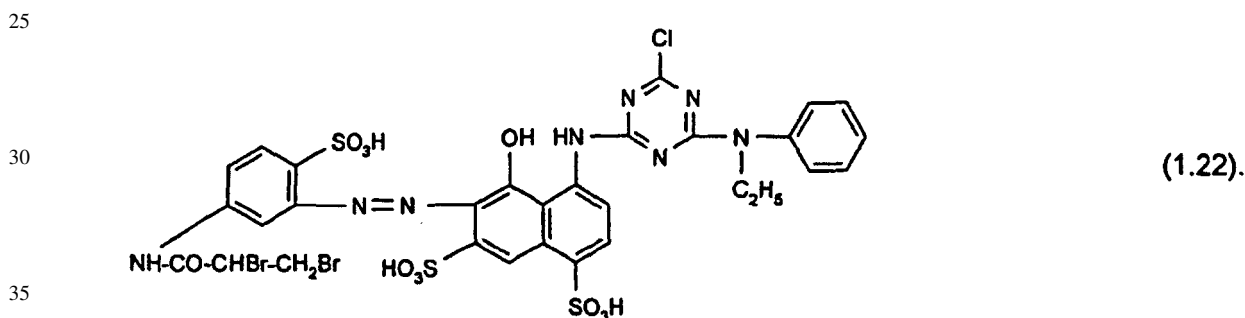
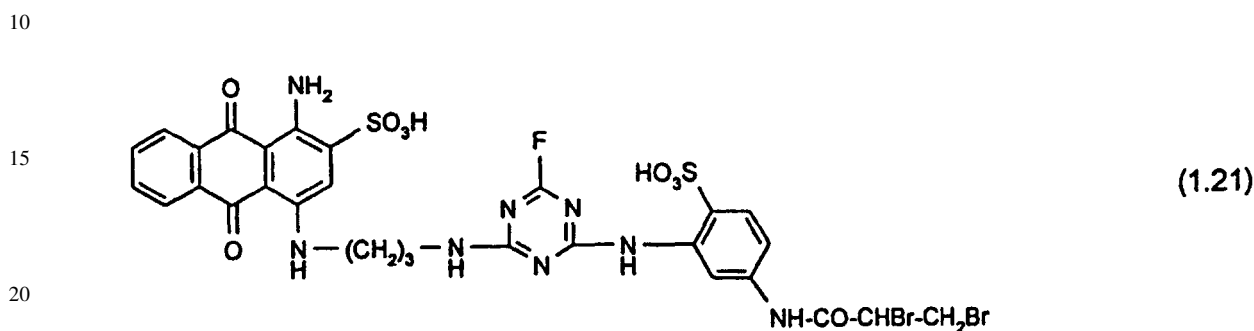
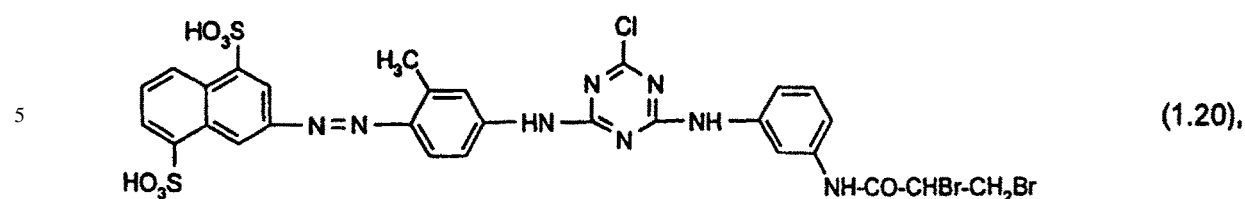


(1.18),



(1.19),





40 Los colorantes reactivos usados en el método conforme a la presente invención pueden llevar otros aditivos como, por ejemplo, cloruro sódico o dextrina.

Los colorantes usados conforme a la presente invención se pueden preparar mediante métodos de por sí conocidos, como los descritos, por ejemplo, en las patentes US-A-5 760 194, US-A-5 760 195, US-A-5 779 740 y EP-A-1 247 841.

45 En la etapa a) del método según la presente invención se pueden usar los métodos de tinción o impresión habituales. Las soluciones colorantes o pastas de impresión pueden comprender otros aditivos además del agua y los colorantes, por ejemplo agentes humectantes, antiespumantes, niveladores o agentes que influyen en las características del material textil, por ejemplo suavizantes, aditivos retardantes de llama o repelentes de suciedad, de agua y de aceite, así como descalcificadores de agua y espesantes naturales o sintéticos, por ejemplo alginatos y éteres de celulosa.

50 Las cantidades de cada colorante empleadas en los baños de tinción o en las pastas de impresión pueden variar dentro de amplios límites, en función de la profundidad de tono requerida; en general se ha demostrado que son ventajosas las cantidades del 0,01 al 15% en peso, sobre todo del 0,1 al 10% en peso, respecto al material a teñir o respecto a la pasta de impresión.

Los colorantes se pueden emplear individualmente o mezclados, por ejemplo pueden utilizarse mezclas de dos o tres colorantes (di- o tricromismo).

60 En el caso de los paños de moqueta tejidos tienen importancia métodos como, por ejemplo, la impresión por desplazamiento o la tinción por secciones.

Se prefiere especialmente la tinción efectuada mediante el proceso de agotamiento que, para teñir moquetas, también se puede llevar a cabo en continuo.

65 La tinción se realiza preferiblemente a un pH de 2 a 7, especialmente de 2,5 a 5,5 y muy especialmente de 2,5 a 4. La proporción de licor puede seleccionarse dentro de un amplio margen, por ejemplo desde 1:5 hasta 1:50, preferible-

ES 2 314 218 T3

mente desde 1:5 hasta 1:30. La tinción se efectúa preferiblemente a una temperatura de 80 a 130°C, especialmente de 85 a 120°C.

5 En el método según la presente invención, cuando se usa un colorante de fórmula (1) ya no es preciso llevar a cabo la tinción o la impresión en presencia de monómeros policondensables o polimerizables.

10 El postratamiento según la etapa b) se realiza a un pH de 7 a 12, especialmente de 7 a 9, y a una temperatura de 30 hasta 100°C, especialmente de 50 a 80°C, en presencia de un agente reductor en el baño alcalino de postratamiento. El pH se ajusta añadiendo la cantidad necesaria de una base idónea, por ejemplo hidróxido sódico o carbonato sódico (soda). Los componentes colorantes fijados al material fibroso de poli-amida no quedan afectados adversamente por el tratamiento.

Los compuestos siguientes son ejemplos de agentes reductores adecuados:

15 hidruro de aluminio y litio, hidruros de boro, tiosulfatos, sulfitos, sulfuros, hidrosulfitos, dióxido de tiourea, sulfóxilato formaldehído sódico, aldehídos, sacáridos y, preferiblemente, hidrosulfitos o ditionitos, p.ej. hidrosulfito sódico o ditionito sódico.

20 El agente reductor se añade ventajosamente en una cantidad, por ejemplo, de 0,01 a 6% en peso, especialmente de 0,5 a 5% en peso, respecto al peso del baño de postratamiento.

25 El método según la presente invención es apropiado para teñir o imprimir materiales sintéticos de fibra de poliamida, como, por ejemplo, poliamida-6 (poli- ϵ -caprolactama), poli-amida-6.6 (polihexametilenadipamida), poliamida-7, poliamida-6.12 (polihexametilen-dodecanoamida), poliamida-11 o poliamida-12, copoliamidas con poliamida-6.6 o poliamida-6, por ejemplo polímeros de hexametildiamina, ϵ -caprolactama y ácido adípico y polímeros de ácido adípico, hexametildiamina y ácido isoftálico o de ácido adípico, hexametildiamina y 2-metilpentametildiamina o 2-etiltetrametildiamina, y también es adecuado para teñir o imprimir tejidos mixtos o hilos de poliamida sintética o de lana.

30 El método según la presente invención también es valiosamente adecuado para teñir o imprimir microfibras de poli-amidas sintéticas. Las microfibras son materiales fibrosos compuestos por hebras de finura menor de 1 denier (1,1 dTex). Tales microfibras son conocidas y se producen habitualmente mediante hilatura por fusión.

35 Dicho material textil puede existir en una gran variedad de formas procesadas, como por ejemplo fibras, hilos, telas tejidas, telas de malla y en forma de moquetas.

40 Se consiguen tinciones con buenas propiedades de solidez global, por ejemplo buena resistencia al cloro, al frote, al remojo, al frote húmedo, al lavado, al agua, al agua de mar y a la transpiración. Las propiedades de solidez por contacto, tales como por ejemplo la resistencia al agua y a la transpiración, presentan muy buenos valores.

Los ejemplos ofrecidos a continuación tienen por objeto ilustrar la presente invención, aunque sin limitarla a los ejemplos específicamente mencionados.

Ejemplo 1

45 130 kg de un tejido de malla para bañadores, compuesto de 83% de poliamida y 17% de fibras de elastán, se tratan en un aparato de tinción para plegadores, con una relación 1:12 de un licor que contiene 0,35% en peso del colorante de la fórmula (1.3) y 1,50% en peso del colorante de la fórmula (1.5) respecto a material fibroso a teñir. El licor se ajusta a pH 3 con la cantidad necesaria de ácido cítrico (aproximadamente 3% en peso respecto a material fibroso a teñir). El material a teñir se calienta a una velocidad de 1°C/minuto, desde 40°C hasta 98°C, y se tiñe a esta temperatura durante 60 minutos. Luego se vacía el baño de colorante, el material se enjuaga una vez con agua caliente y después se realiza el postratamiento, para lo cual el material teñido se trata durante 20 minutos a 70°C en un baño fresco que contiene 3 g de soda por litro y 5 g de hidrosulfito por litro. Después se enjuaga con agua caliente y se acidula en un baño de ácido acético diluido (0,5 g por litro). Se obtiene una tinción con excelentes propiedades de solidez al contacto, por ejemplo resistencia al mojado y a la transpiración.

Ejemplo 2

60 80 kg de un tejido de corsetería, compuesto de 80% de poliamida y 20% de fibras de elastán, se tratan en un aparato de tinción para plegadores, con una relación 1:15 de un licor que contiene 0,30% en peso del colorante de la fórmula (1.3), 0,49% en peso del colorante de la fórmula (1.5) y 1,96% en peso del colorante de la fórmula (1.2) respecto a material fibroso a teñir. El licor se ajusta a pH 3 con la cantidad necesaria de ácido cítrico (aproximadamente 3% en peso respecto a material fibroso a teñir). El material a teñir se calienta a una velocidad de 1°C/minuto, desde 40°C hasta 98°C, y se tiñe a esta temperatura durante 60 minutos. Después se vacía el baño de colorante, el material se enjuaga una vez con agua caliente y luego se realiza el postratamiento, para lo cual el material teñido se trata durante 65 20 minutos a 70°C en un baño fresco que contiene 2 g de soda por litro y 3 g de hidrosulfito por litro. Después se enjuaga con agua caliente y se acidula en un baño de ácido acético diluido (0,5 g por litro). Se obtiene una tinción con excelentes propiedades de solidez al contacto, por ejemplo resistencia al mojado y a la transpiración.

ES 2 314 218 T3

Ejemplo 3

70 kg de un tejido de microfibras de poliamida 6.6 se tratan durante 10 minutos a 40°C, en un aparato de teñir para plegadores, con 1500 litros de un licor que contiene 3 kg de ácido fórmico, 0,4 kg de agente humectante y 0,7 kg de un agente nivelador. El pH del licor es 2,9. Después se agregan 700 g del colorante de la fórmula (1.3) predisolultos en una pequeña cantidad de agua, 1300 g del colorante de la fórmula (1.1) y 430 g del colorante de la fórmula (1.2). El material a teñir se trata con el licor colorante durante 5 minutos a 40°C, luego se calienta a una velocidad de 1°C/minuto hasta 110°C y se tiñe a esta temperatura durante 60 minutos. Luego se vacía el baño de colorante, el material se enjuaga una vez con agua caliente y luego se realiza el postratamiento, para lo cual el material teñido se trata durante 20 minutos a 70°C en un baño fresco que contiene 2 g de soda por litro y 5 g de hidrosulfito por litro y que tiene un pH de 9,2. Después se enjuaga y se acaba del modo usual. Se obtiene una tinción con excelentes propiedades de solidez al contacto, por ejemplo resistencia al mojado y a la transpiración.

Ejemplo 4

Un material fibroso de poliamida o un tejido mixto de poliamida/elastán se trata en un aparato de tinción de laboratorio, con una relación 1:20 de un licor que contiene 0,30% en peso del colorante de la fórmula (1.3), 0,50% en peso del colorante de la fórmula (1.1) y 2,00% en peso del colorante de la fórmula (1.2) respecto a material fibroso a teñir. El licor se ajusta a pH 3 con la cantidad necesaria de ácido cítrico (aproximadamente 3% en peso respecto al material fibroso a teñir). El material a teñir se calienta a una velocidad de 1°C/minuto, desde 40°C hasta 98°C, y se tiñe a esta temperatura durante 60 minutos. Después se vacía el baño de colorante, el material se enjuaga una vez con agua caliente y luego se realiza el postratamiento, para lo cual el material teñido se trata durante 20 minutos a 70°C en un baño fresco que contiene 2 g de soda por litro y 3 g de hidrosulfito por litro. Luego se enjuaga con agua caliente y se acidula en un baño de ácido acético diluido (0,5 g por litro). Se obtiene una tinción con óptimas propiedades de solidez al contacto, por ejemplo resistencia al mojado y a la transpiración.

Ejemplos 5 a 7

Se consiguen igualmente tinciones con excelentes propiedades de solidez al contacto, procediendo tal como se ha descrito en el ejemplo 4, pero empleando los colorantes abajo indicados en vez de 0,30% en peso del colorante de la fórmula (1.3), 0,50% en peso del colorante de la fórmula (1.1) y 2,00% en peso del colorante de la fórmula (1.2):

Ejemplo

- 0,85% en peso del colorante de la fórmula (1.3)
- 2,60% en peso del colorante de la fórmula (1.5)
- 0,35% en peso del colorante de la fórmula (1.3)
- 1,50% en peso del colorante de la fórmula (1.5)
- 0,05% en peso del colorante de la fórmula (1.2)
- 0,10% en peso del colorante de la fórmula (1.6)
- 2,00% en peso del colorante de la fórmula (1.2).

REIVINDICACIONES

1. Un método para teñir o imprimir materiales sintéticos de fibra de poliamida, en que

(a) el material fibroso se tiñe o imprime con al menos un colorante reactivo, y

(b) el material fibroso teñido o impreso se somete a un postratamiento con un agente reductor, a un pH de 7 a 12 y a una temperatura de 30 hasta 100°C,

sin tratar el material fibroso con compuestos policondensables o polimerizables para fijar el colorante sobre la fibra, y excluyendo las fibras mixtas de poliéster y poliamida.

2. Un método según la reivindicación 1, en el cual se usa al menos un colorante reactivo de la fórmula



donde

A es el radical de un colorante monoazoico, diazoico, poli-azoico, complejo azo-metálico, de antraquinona, ftalocianina, formazano o dioxazina.

Z representa k sustituyentes fibrorreactivos independientes, iguales o diferentes entre sí, elegidos del grupo formado por las series de vinilsulfonilo, acrililo y heterociclilo, y

k es el número 1, 2 o 3.

3. Un método según la reivindicación 2, en el cual Z es $-SO_2-CH=CH_2$ o $SO_2-CH_2-CH_2-U$, donde U es un grupo saliente, $-CO-CH(Hal)-CH_2(Hal)$ o $-CO-C(Hal)=CH_2$, donde Hal es cloro o bromo, o

un radical de halotriazina, en que el halógeno es flúor o cloro.

4. Un método según una de las reivindicaciones 1 a 3, en que, como colorante reactivo de la fórmula (1) se utiliza un colorante reactivo de la fórmula



donde

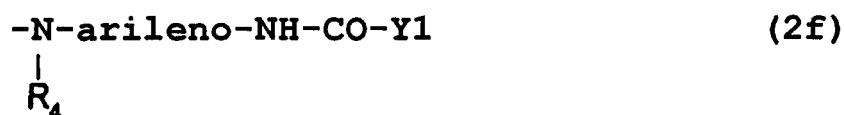
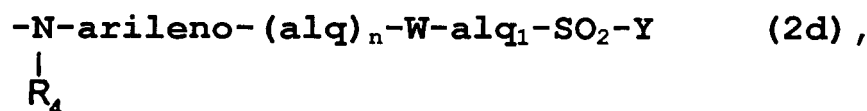
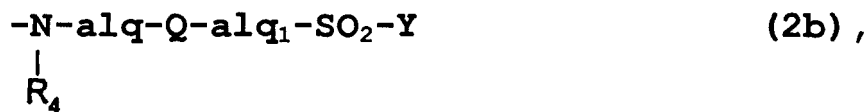
R₁ es hidrógeno o alquilo C₁-C₄ sin sustituir o sustituido,

X es halógeno,

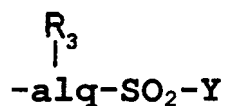
A es el radical de un colorante monoazoico, diazoico, poli-azoico, complejo azo-metálico, de antraquinona, ftalocianina, formazano o dioxazina, y

V es un sustituyente no fibrorreactivo o es un sustituyente fibrorreactivo de fórmula





45 R_2 es hidrógeno o alquilo C_1 - C_4 sin sustituir o sustituido, o un radical



donde R_3 es tal como se define a continuación,

55 R_3 es hidrógeno, hidroxilo, sulfo, sulfato, carboxilo, ciano, halógeno, alcoxi- C_1 - C_4 -carbonilo, C_1 - C_4 -alcanofloxi, carbamoilo o un grupo $-\text{SO}_2\text{-Y}$,

R_4 es hidrógeno o alquilo C_1 - C_4 ,

60 alq y alq_1 son, independientemente entre sí, alquileo C_1 - C_6 lineal o ramificado,

arileno es un radical fenileno o naftileno sin sustituir o sustituido con sulfo, carboxilo, hidroxilo, alquilo C_1 - C_4 , alcoxi- C_1 - C_4 o halógeno,

65 Y es vinilo o un radical $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-U}$ y U es un grupo saliente,

Y_1 es un grupo $-\text{CH}(\text{Hal})\text{-CH}_2(\text{Hal})$ o $-\text{C}(\text{Hal})=\text{CH}_2$ en que Hal es cloro o bromo,

ES 2 314 218 T3

W es un grupo $-\text{SO}_2-\text{NR}_4-$, $-\text{CONR}_4-$ o $-\text{NR}_4\text{CO}-$ en que R_4 es tal como se ha definido arriba,

Q es un radical $-\text{O}-$ o $-\text{NR}_4-$ en que R_4 es tal como se ha definido arriba, y

5 n es el número 0 o 1.

5. Un método según la reivindicación 4, en el cual R_1 es hidrógeno.

10 6. Un método según la reivindicación 4 o 5, en el cual X es cloro.

7. Un método según una de las reivindicaciones 4 a 6, en el cual V es un sustituyente fibrorreactivo de la fórmula (2a), (2b), (2c), (2d), (2e) o (2f), donde R_2 , R_3 , R_4 , alq, alq₁, arileno, Y, Y₁, W, Q y n son tal como se ha definido en la reivindicación 4.

15 8. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en que se usa hidrosulfito como agente reductor.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65