



225555

C E R T I F I C A D O  
D E  
A D I C I O N

por "MEJORAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL N° 225.553",  
por "PROCEDIMIENTO PARA TEÑIR MATERIAS ARTIFICIALES POLIMERAS  
Y COPOLIMERAS", a favor de J.R. GEIGY A.G., de nacionalidad  
suiza, domiciliada en BASILEA, (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

El presente certificado de adición se refiere a mejoras en el objeto de la patente principal n° 225.553" por "Procedimiento para teñir materias artificiales polímeras y copolímeras".

5. En la patente n° 225.553 (Case 967) ha sido descrito un procedimiento tintóreo para fibras, películas, filamentos y cintas, así como materiales textiles fabricados a base de los mismos, a base de poliacrilonitrilo o copolímeros del mismo, el cual se caracteriza por el empleo de soluciones acuosas de sales colorantes que se originan por reacción de
- 10.



225555

apropiados agentes de alquilación con aquellos monoazocolorantes exentos de grupos ácidos de poder hidrodisolvente, los cuales contienen un anillo de tiazol.

5. Ahora bien, en el desarrollo ulterior del objeto de la invención, se ha encontrado que, muy en general, se puede teñir con azocolorantes exentos de grupos de poder hidrodisolvente de disociación ácida, los cuales contienen un grupo de cicloamonio, de baños tintóreos acuosos, preferentemente ácidos, sobre fibras de poliacrilonitrilo.

10. Los azocolorantes de esta naturaleza pueden contener cualesquiera substituyentes dentro del alcance de la definición, usuales en azocolorantes, por ejemplo halógeno, grupos alkilo, alcoxi, hidroxilo, amino, amino substituídos, nitro, alkilsulfonilo, grupos de carboxiléster o de carboxilamida, 15. grupos de sulfonéster o de sulfonamida. Tienen que contener un heteroanillo aromático que contiene nitrógeno, cuyo átomo N terciario ha sido cuaternizado por alquilación, es decir transformado en el grupo cicloamónico.

20. El grupo de cicloamonio puede encontrarse en un substituyente externo, como por ejemplo en los piridinioacetilaminoazobencencompuestos recomendados para el teñido de seda, de la patente alemana n° 473.526. No obstante, se obtiene resultados mucho más favorables con colorantes en los que el anillo de cicloamonio está enlazado directamente con el grupo 25. azo, y precisamente de tal modo que el átomo N de anillo cuaternizado se encuentra en posición de resonancia con respecto al enlace azoico. Se obtiene coloraciones particularmente valiosas, puras, muy sólidas a humedad y a menudo eminentemente sólidas a la luz, con colorantes que contienen un radical 30. arilazo enlazado en un átomo de carbono vecino al átomo N de



225555

- anillo cuaternizado del grupo de cicloamonio; este radical arilazo, preferentemente es un radical p-oxi- y particularmente, p-aminoarilazo. Particularmente valiosos son los colorantes con un radical p-aminofenilazo. En el mismo el grupo amino en posición para, puede ser primario, secundario, o terciario. Los N-substituyentes del grupo amino pueden pertenecer a las series alifática, aralifática o aromática, pudiendo, por su parte, estar ulteriormente substituídos dentro del alcance de la definición, por ejemplo grupos alkilo con grupos hidroxilo, alcoxi, ciano, y radicales aromáticos con los substituyentes de anillo usuales en azocolorantes. Los heteroanillos hidrocíclicos pueden formar, además, el grupo amino en posición para, como por ejemplo en los piperidino- y morfelinecompuestos. Eventualmente, en tales colorantes preferidos, el radical p-aminofenilo del grupo arilazo también puede formar el componente de un sistema de anillo heterocíclico-isocíclico condensado, como vg. en las 1,2,3,4-tetrahydroquinolinas, o en las 1,8-naftoperimidinas.

- El grupo cicloamónico puede derivarse de heteroanillos aromáticos que contienen nitrógeno, de 6 eslabones, o preferentemente de 5 eslabones. Estos anillos pueden formar el componente de un sistema de anillos isocíclico-heterocíclico. Los heteroanillos que contienen nitrógeno aun pueden contener ulteriores heteroátomos. Además de los anillos de tiazol, citados en la patente n° 225.553 (Case 967), pueden haber sido sometidos a la alquilación por ejemplo anillos de selenazol, de pirazol, de imidazol, de oxazol, de triazol, de tetrazol, de tiadiazol, de oxidiazol, de piridina, de pirimidina, y de 1,3,5-triazina, y transformados en cicloamoniocompuestos.

- La preparación de tales azocolorantes que contienen un grupo de cicloamonio, forma parcialmente el objeto de invención

225555



- de solicitudes de patente copendientes. Los colorantes de partida pueden obtenerse, ya sea por condensación de nitrosoarilcompuestos con aminocompuestos heterocíclicos primarios, por ejemplo por condensación de p-nitrosofenoles, p-nitrosonaftoles, o de p-nitrosodialkylanilinas con 2-amino-piridinas, 2-aminoquinolinas, 2- o 4-amino-piridinas, 2-amino-1,3,5-triazinas, 2-amino-quinoxalinas, 2-amino-benzoxazoles, 2-amino-imidazoles, o, por copulación de aminoheterociclos diazotados con azocomponentes, potestativamente substituídos dentro del alcance de la definición, por ejemplo con oxiaril- o aminoarilcompuestos que copulan en posición orto, o preferentemente para, con respecto al grupo hidroxilo o al grupo amino. Por razones económicas y técnicas se prefiere los colorantes producidos por copulación azoica. Al efecto entran en consideración como diazocomponentes, por ejemplo 2-aminoselenazoles, 2-amino-1,3,4- o -1,3,5-triazoles, 5-aminotetrazol, 3-amino-pirazoles, 2-amino-oxazoles, 2-amino-oxdiazoles, 2-amino-1-tia-3,4-diazoles y, eventualmente, benzo- o naftocompuestos de los mismos como vg. 2-aminobenzo- o -naftoselenazol, o 3-aminoindazoles, etc. Estos colorantes son transformados en cicloamoniccompuestos, convenientemente en disolventes orgánicos inertes; como tales disolventes entran en cuenta, por ejemplo hidrocarburos o hidrocarburos clorados aromáticos, alifáticos o cicloalifáticos, en caliente por reacción de ésteres de alcoholes inferiores con ácidos clorhídricos, ácido sulfúrico, o ácidos sulfónicos aromáticos, o de halogenuros de bencilo. Los colorantes que contienen grupos de cicloamónio, que pueden ser empleados según la invención, estarán las más veces presentes como sales de ácidos inorgánicos u orgánicos fuertes, y formarán soluciones acuosas que contienen el colorante en el catión. Eventualmente pueden estar presentes,



225555

asimismo como compuestos a modo de betaína solubles en ácidos diluídos, particularmente si contienen un radical p-oxiarilazo.

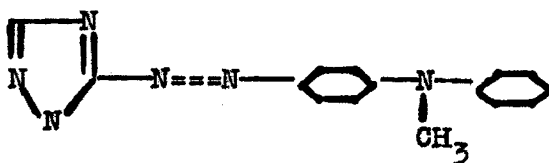
Los colorantes solubles en agua, o bien en ácidos acu-  
sos diluídos, son utilizados para teñir de baño ligeramente

5. alcalino, neutro o, ventajosamente, ácido, eventualmente bajo paulatina neutralización del ácido mineral durante el teñido, por adición de sales alcalinas de ácidos más débiles, como por ejemplo de acetato sódico. La tintura se lleva a cabo en caliente, con ebullición del baño en vaso abierto, o bajo presión a temperaturas por encima de 100°. Los azocolorantes utilizados según la invención, particularmente los monoazocolorantes, presentan una buena afinidad para las fibras de poli-acrilonitrilo o copolímeros que han sido preparados con empleo de porciones preponderantes de acrilonitrilo. Los baños son agotados ampliamente bajo condiciones tintóreas usuales y dentro de tiempos de teñido normales, obteniéndose en la mayoría de los casos coloraciones purísimas, muy sólidas a humedad y a menudo eminentemente sólidas a la luz.
- 10.
- 15.

Los ejemplos siguientes ilustran la invención. En ellos, mientras no se observe expresamente otra cosa, las partes significan partes en peso. Las temperaturas están indicadas en grados Celsius. Las partes en peso están en la misma proporción con respecto a las partes en volumen, que el kilogramo con respecto al litro.

25. E J E M P L O 1.

Se prepara el siguiente baño tintóreo: 0.5 parte del azocolorante de la constitución





225555

- solubilizado con sulfato de dimetilo, y 3 partes de sulfato amónico, son disueltas en caliente en 400 partes de agua. En este baño se tinte 100 partes de fibra de poliacrilonitrilo introduciendo el género a 45°, haciendo subir la temperatura dentro de 15 minutos a 90°, manteniendo durante 10 minutos a esta temperatura, y extrayendo entonces aun durante 45 minutos hirviendo. Se obtiene una coloración muy sólida de un rojo vivo.

- El procedimiento puede también ser modificado tiñiendo en un baño tintóreo ácido mineral y neutralizando paulatinamente con acetato sódico durante el proceso tintóreo, la reacción ácida mineral del baño. Según ambos procedimientos se llega a coloraciones rojas muy homogéneas y de notables solidez. Ulteriores colorantes con los que se puede teñir según el método descrito, se encuentran en la tabla 1.

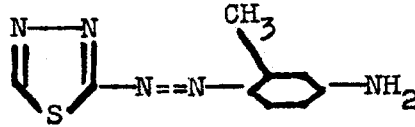
TABLA 1

Diazoniocompuesto de	Componente de copulación	Medio de alquilación	Coloración en fibra de poliacrilonitrilo
5-amino-1,2,4-triazol	N-etil-N-bencilanilina	Sulfato de dimetilo	rojo
"	1-N,N-dimetil-3-metil-benceno	"	"
"	1-N,N-dimetilamino-2-metoxi-5-acetaminobenceno	Metiléster p-toluensulfónico	escarlata
3-metil-5-amino-1,2,4-triazol	N,N-dietilanilina	Bromuro de etilo	rojo
"	1-N,N-dimetilamino-3-metoxibenceno	Sulfato de dimetilo	escarlata
"	Fenol	"	amarillo
2-amino-tetrazol	N,N-dibencilanilina	"	rojo



E J E M P L O 2.

Por alquilación del monoazocolorante de fórmula



5. con sulfato de dimetilo se obtiene una sal colorante hidrosoluble. Sobre 0.5 parte de esta sal colorante se vierte 4000 partes de agua caliente y la solución es mezclada aun con 4 partes de un producto de condensación de hexadecil-dietilentríamina y 20 moles de óxido de etileno. En el baño así preparado, se introduce a 45° 100 partes de fibras de poliacrilonitrilo, se apura la temperatura dentro de 15 minutos a 90°,
10. se mantiene durante 10 minutos a esta temperatura y seguidamente se tiñe hirviendo aún 30 minutos. Así se obtiene una coloración brillante rojorrubí de excelentes propiedades de solidez. Si se tiñe con los colorantes relacionados en la tabla 2 bajo las mismas condiciones tintóreas, entonces se obtiene,
15. sobre fibras de poliacrilonitrilo, igualmente coloraciones muy sólidas.

TABLA 2

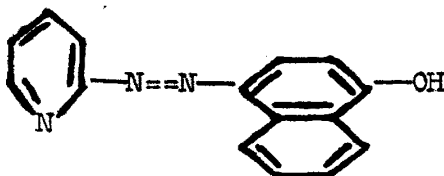
Diazoniocompuesto de	Componente de copulación	Medio de alquilación	Coloración sobre fibra de poliacrilonitrilo
2-amino-1,3,4-tiodiazol	1-N,N-dimetil-2,5-dimetoxibenceno	Metiléster p-toluensulfónico	rojorrubí
"	(5'-oxinafto-1',2':;2,3)-1,4,5,6-tetrahidropiridina	Sulfato de dimetilo	"



2200231-

EJEMPLO 3.

Sobre 0.5 parte del monoazocolorante solubilizado por reacción con sulfato de dietilo, que presenta la constitución



5. son vertidas 3000 partes de agua caliente. La solución, así obtenida, es mezclada con 1 parte de sosa cristalizada y 2.5 partes de un producto de condensación de amilfenol p-terciario con 15 moles de óxido de etileno. En este baño se introduce a 45° 100 partes de fibras de poliacrilonitrilo y se tñe bajo las mismas condiciones de temperatura y tiempo que en el ejemplo 1. El material tintóreo, enjabonado con un sulfonato de ácido graso, y bien aclarado, presenta un tono de color violeta de buenas propiedades de solidez. Coloraciones de propiedades similares son obtenidas bajo las mismas condiciones con los colorantes enumerados en la tabla 3.

TABLA 3

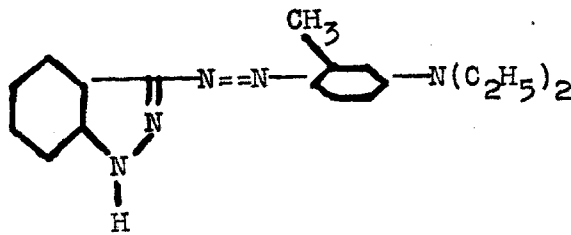
Diazoniocompuesto de	Componente de copulación	Medio de alquilación	Coloración sobre fibra de poliacrilonitrilo
2-aminopiridina	beta-naftol	Sulfato de dietilo	violeta
2-aminoquinolina	1-naftol	"	Corinto

15. EJEMPLO 4.

0.5 g de la sal de cicloamonio que ha sido obtenida a base del colorante de fórmula



225551-0



mediante cuaternización con sulfato de dimetilo, es disuelto en 2500 partes de agua que contienen 2 partes de acetato sódico y 1 parte de mu-heptadecil-N-bencil-bencimidazol-disulfonato sódico. A una temperatura de 55° del baño tintóreo rojorrubí se introduce 100 partes de fibra de poliacrilonitrilo, se hace subir la temperatura dentro de 30 minutos a 95-97° y se tiñe a esta temperatura durante 1 hora. Al cabo de este tiempo el baño ha quedado ampliamente agotado.

5.

El material tintóreo aclarado es enjabonado, otra vez aclarado y secado. Así se obtiene una coloración vigorosa, muy viva y sólida, de color violeta. Empleando los colorantes análogos que contienen en lugar del radical p-dietilamino-ometil-benceno, el radical de la N-etil-bencilanilina o de la N-dietilanilina, se obtiene coloraciones rojorrubí, o bien rojas, que tiran a azul, las cuales presentan las mismas propiedades de solidez.

10.

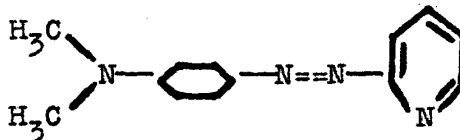
15.

En vez del radical 3-indazolilo, los colorantes a utilizar análogamente pueden contener, asimismo, el radical 4-metilindazolil-3.

20.

EJEMPLO 5.

0.5 g de la sal de cicloamonio del colorante de fórmula



225555

14



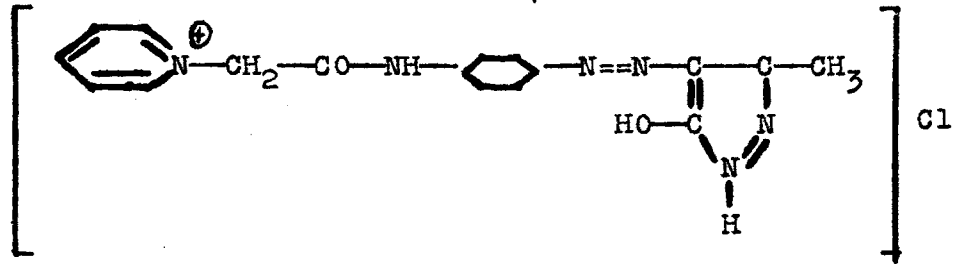
que ha sido obtenida del monoazocolorante conocido (ver J. Am. Chem. Soc. 73 5606 (1951)) por reacción de metiléster p-toluensulfónico, son disueltos en 3000 partes de agua. Se adiciona, además, 3 partes de ácido fosfórico al 83%, se introduce a 45° 100 partes de fibra de poliacrilonitrilo, se hace subir la temperatura a 90° y se tiñe aún durante 1 hora hasta que el baño tintóreo esté agotado. Así se obtiene una coloración violeta vigorosa, sólida a la luz.

5.

E J E M P L O 6.

10.

1 parte de la sal de cicloamonio de fórmula



es disuelta con 2000 partes de agua caliente. Al baño tintóreo se adiciona 2 partes de acetato sódico. Se introduce a una temperatura de 45° 100 partes de fibra de poliacrilonitrilo en el baño tintóreo así preparado, se hace subir la temperatura dentro de 15 minutos a ebullición, y se tiñe ulteriormente como se indica en el ejemplo 1. El material tintóreo teñido de amarillo presenta buenas propiedades.

15.

Si se utiliza en el ejemplo anterior 1 parte del colorante análogo con 2-naftol como azocomponente, entonces se obtiene hermosos y vivos tonos de color rojo escarlata.

20.

La invención, en su esencialidad, puede ser llevada a la práctica en otras formas de realización, que difieran en detalle de las indicadas a título de ejemplo, a las cuales alcanzará igualmente la protección que se recaba.

225555



N O T A

Descrito el objeto de la invención, se declara nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridad suiza número 24 552 del 23 de Septiembre de 1955.

5. 1. Mejoras en el objeto de la patente principal nº 225.553, por "Procedimiento para teñir materias artificiales polímeras y copolímeras", en forma de fibras, filamentos, películas, cintas y textiles, fabricados a base de las mismas, las cuales consisten en derivados, que contienen nitrógeno, del ácido acrílico, y particularmente de acrilonitrilo, o que
10. contienen esta materia básica en proporciones preponderantes, c a r a c t e r i z a d a s porque se tiñe con azocolorantes libres de grupos de poder hidrodisolvente de disociación ácida, los cuales contienen en su molécula un grupo de cicloamonio, o bien con sales de tales colorantes con ácidos, a cuyo efecto
15. quedan excluidos los azocolorantes que contienen anillos de tiazol.

20. 2. Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque se tiñe con monoazocolorantes que contienen en la molécula un grupo de cicloamonio en posición de resonancia con respecto al grupo azo, o bien con sales de tales azocolorantes con ácidos, a cuyo efecto quedan excluidos los azocolorantes que contienen anillos de tiazol.

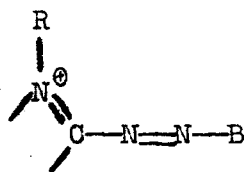
25. 3. Mejoras según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizadas porque se tiñe con monoazocolorantes que en su molécula contienen en posición vecina a un enlace azoico el átomo



225555

N cuaternizado del grupo de cicloamonio, o bien con sales de tales azocolorantes con ácidos, a cuyo efecto quedan excluidos los azocolorantes que contienen anillos de tiazol.

- 4. Mejoras según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizadas porque se tiñe con monoazocolorantes que presentan
- 5. en la molécula la sucesión atómica



en la cual las valencias libres están enlazadas con los eslabones de anillo de un heterociclo que eventualmente puede estar condensado asimismo con anillos isocíclico-aromáticos, en la cual significan

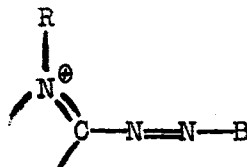
10.

R un radical alkilo, eventualmente substituído, y  
B el radical de un azocomponente,

o bien con sales de tales azocolorantes con ácidos, a cuyo efecto quedan excluidos los azocolorantes que contienen anillos de tiazol.

15.

- 5. Mejoras según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizadas porque se tiñe con monoazocolorantes que presentan en su molécula la sucesión atómica



en la cual las valencias libres están enlazadas con los eslabones de anillo de un sistema de anillo de 5 eslabones heterocíclico que puede estar condensado eventualmente, asimismo, con anillos isocíclico-aromáticos, significando

20.

225555



R un radical alkilo, eventualmente substituído, y  
B el radical de un azocomponente,  
o bien con sales de tales azocolorantes con ácidos, a cuyo  
efecto quedan excluídos los colorantes azoicos que contienen  
anillos de tiazol.

5.

6. Mejoras según las reivindicaciones 4 y 5, caracterizadas porque B significa el radical de un azocomponente copulado en posición para con respecto a un grupo amino, de la serie isocíclico-aromática.

10.

7. Mejoras según las reivindicaciones 4 a 6, caracterizadas porque B significa el radical de un azocomponente copulado en posición para con respecto a un grupo amino, de la serie de los bencenos.

15.

8. Mejoras en el objeto de la patente principal nº 225.553, por "Procedimiento para teñir materias artificiales polímeras y copolímeras".

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, que consta de 13 hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 14 de Diciembre de 1955.

J. R. GEIGY A.G.

p.a.

JAIME ISERN VIRALLES

P. P.

tr: jpt  
o/mp.