



241379

241379

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

por "PROCEDIMIENTO PARA EL TRATAMIENTO DE MATERIALES POLIHIDROXILADOS", a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, de BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

5. La presente invención se refiere a un procedimiento para la modificación de las propiedades tintóreas y, eventualmente, para el teñido de materiales polihidroxi-
lados, el cual se caracteriza porque se trata materiales polihidroxi-
lados, particularmente materiales textiles celulósicos con compuestos,
preferentemente hidrosolubles, que presentan, además de una
agrupación apropiada para la preparación de azocolorantes por
la vía de copulación, una cadena alifática exenta de grupos
hidrodisolventes y que puede reaccionar con materiales polihidroxi-
lados bajo formación de una combinación química, porque
10.



241379

se expone los materiales así tratados a la acción de calor en presencia de fijadores inorgánicos de ácidos y porque se copula, eventualmente, los compuestos fijados en los materiales polihidroxilados con diazocompuestos, o bien después de diazotación con componentes de copulación.

5.

Por compuestos a utilizar según el presente procedimiento que presentan, además de una agrupación apropiada para la preparación de azocolorantes por la vía de copulación, una cadena alifática exenta de grupos hidrodisolventes y que puede reaccionar con materiales polihidroxilados bajo formación de una combinación química, por consiguiente, han de entenderse tanto compuesto diazotables como copulables que, aparte del grupo amino diazotable, o bien de la posición copulable, todavía presentan una cadena alifática de la naturaleza indicada y, preferentemente, grupos hidrodisolventes. Por cadenas alifáticas que pueden reaccionar, por ejemplo con celulosa, han de entenderse aquellos que presentan un grupo vinilo, como se manifiestan en los grupos vinilsulfonilo o en radicales de ácido acrílico, o un sustituyente lábil, dissociable con arrastre del par de electronos de enlace.

10.

15.

20.

Como sustituyentes lábiles que son dissociables con arrastre del par de electronos de enlace, particularmente en medio alcalino, pueden ser mencionados por ejemplo grupos sulfonilo en enlace alifático, vg. grupos p-toluen- o etansulfonilo, particularmente átomos de halógeno en enlace alifático. Convenientemente estos sustituyentes lábiles están situados en posición gamma o beta de un radical alifático enlazado directamente, o por un grupo amino, sulfonilo o de amida de ácido sulfónico; en los compuestos que entran en consideración, que contienen como sustituyentes lábiles átomos de halógeno,

25.

30.



241379

éstos átomos de halógeno sustituíbles pueden estar, asimismo, en un radical acilo alifático (por ejemplo en posición beta de un radical propionilo).

- Componentes diazoicos y de copulación que presentan tales radicales alifáticos fijables, o bien tales substituyentes lábiles, son conocidos en gran número, o pueden ser preparados según métodos conocidos. Así se puede preparar, por ejemplo, a base de compuestos aromáticos que presentan, además de un grupo amino diazotable (o aparte de un substituyente transformable en tal grupo), o bien además de una posición apta para la copulación, todavía un grupo amino acilable, por acilación por ejemplo con cloruro de beta-cloropropionilo, cloruro de ácido beta-cloroetansulfónico, cloruro de ácido acrílico, etc., componentes diazoicos y de copulación que contienen un radical acilo alifático apto para reaccionar y que son utilizados como materias de partida en el presente procedimiento. Se puede obtener componentes diazoicos y de copulación utilizables según el presente procedimiento, igualmente a base de componentes diazoicos y de copulación que contienen grupos de halogenuro de ácido carboxílico o, ante todo, grupos de halogenuro de ácido sulfónico, amidando los grupos de halogenuro de ácido sulfónico mediante halógeno- o sulfoxialkilaminas, por ejemplo mediante beta-cloroetilamina. Además puede ser acilado el grupo oxi de componentes diazoicos o de copulación que contienen grupos de amida de beta-oxialkilo, mediante halogenuros de ácido sulfónico orgánicos.

Como ejemplos de compuestos utilizables que pueden ser preparados eventualmente con arreglo a estos métodos, se menciona:

241379



Diazocomponentes:

- ácido 4- o 5-acriloilamino-2-aminobencen-1-sulfónico,
ácido 4- o 5-beta-cloropropionilamino-2-aminobencen-1-sulfónico,
ácido 4- o 5-beta-cloroetansulfonilamino-2-aminobencen-1-
5. -sulfónico,
1-aminobencen-2-, -3- o -4-vinilsulfona,
N,beta-cloroetilamida de ácido 2-amino-1-oxibencen-4- o -5-
-sulfónico,
beta-cloroetilamida de ácido 1-aminobencen-2-, -3- o -4-sulfó-
10. nico,
beta-(p-toluen-sulfoniloxi)-etilamida de ácido 1-aminobencen-
-2-, -3- o -4-sulfónico,
N-(beta-cloropropionil)-amida de ácido 1-aminobencen-2-, -3-
o -4-sulfónico,
15. N-(acriloil)-amida de ácido 1-aminobencen-2-, -3- o -4-sulfónico,
N-(beta-cloroetan-sulfonil)-amida de ácido 1-aminobencen-2-,
-3- o -4-sulfónico.

Componentes de copulación:

- N,beta-cloroetilamida de ácido 2-oxinaftoico,
20. N,beta-cloroetilamida de ácido 5-pirazolon-3-carboxílico,
N,beta-cloroetilamida de ácido 1-fenil-3-metil-5-pirazolon-3'-
o -4'-sulfónico,
4'-(beta-cloroetansulfonil)-anilida de ácido 2-oxinaftoico,
1-oxinaftalin-4- o -5-vinilsulfona,
25. 1-(beta-cloroetansulfonilamino)-7-oxinaftalina,
1-(beta-cloropropionilamino)-7-oxinaftalina,
3-(beta-cloropropionilamino)-1-aminobenceno,
3-(acriloilamino)-1-aminobenceno,
1-acetoacetilamino-4,beta-cloropropionilaminobenceno,
30. 1-acetoacetilamino-4-acriloilaminobenceno,

241379



.5.

y, ante todo, compuestos que contienen grupos de ácido sulfónico, como

ácido 1-fenil-5-pirazolon-3-carboxílico-N,beta-cloroetilamida de ácido 3'- o -4'-sulfónico,

5. ácido 2-acriloilamino-8-oxinaftalin-6-sulfónico,

ácido 2,beta-cloropropionilamino-8-oxinaftalin-6-sulfónico,

ácido 2,beta-cloropropionilamino-5-oxinaftalin-7-sulfónico,

ácido 2-acriloilamino-5-oxinaftalin-7-sulfónico,

ácido 1-acriloilamino-8-oxinaftalin-3,6- o 4,6-disulfónico,

10. ácido 1-(beta-cloropropionilamino)-8-oxinaftalin-3,6- o 4,6-disulfónico.

Con estos componentes diazoicos o de copulación pueden ser impregnados en el foulard o estampadas, materias polihidroxiladas insolubles en agua, particularmente celulósicas, y

15. precisamente tanto fibras sintéticas, por ejemplo a base de alcohol vinílico, celulosa regenerada o viscosa, como materiales naturales, por ejemplo lino o, ante todo, algodón. Convenientemente se utiliza al efecto soluciones acuosas de los compuestos que entran en cuenta. Con tales soluciones que

20. pueden contener, convenientemente, sales más o menos neutras, ante todo inorgánicas, como cloruros alcalinos o sulfatos, eventualmente también fijadores de ácido, preferentemente inorgánicos, como carbonatos de metal alcalino, fosfatos de

25. metal alcalino, boratos o perboratos de metal alcalino, o bien sus mezclas, particularmente mezclas tampón de tales medios, el género a tratar, según la invención es impregnado, preferentemente, en frío, o a temperatura sólo moderadamente aumentada o, si no están presentes álcalis, no obstante también en caliente, por ejemplo a 60-80° y es exprimido como

30. de costumbre; convenientemente se exprime de tal manera que

241379



.6.

el género impregnado retenga 0,5 a 1,3 partes de su peso de partida en solución de impregnación.

- La fijación de los compuestos en el género así impregnado es llevada a cabo después de la impregnación. Para esta finalidad pueden ser calentados durante un tiempo breve por ejemplo los materiales impregnados, eventualmente después de previo secado con vapor de agua o por ejemplo en una corriente de aire caliente, o bien en un cilindro calentado. Con el empleo de soluciones de impregnación que no contienen fijadores de ácidos, los materiales impregnados, antes del tratamiento térmico, ventajosamente son tratados con soluciones acuosas alcalinas de fijadores inorgánicos de ácidos, por ejemplo con solución de carbonato sódico que contiene sal o con una solución que contiene sal de hidróxido alcalino. En vez de llevar a cabo la fijación, recurriendo a un baño alcalino separado, se puede adicionar a la solución de impregnación ya desde el principio, álcalis inorgánicos o medios que ceden álcalis, convenientemente tales que a lo menos son tan alcalinos como el carbonato sódico, vaporizando los materiales impregnados sin tratamiento intermedio en un baño alcalino, o someterlos a un tratamiento térmico.
- En vez de preparar las soluciones utilizadas para la impregnación recogiendo las aminas diazotables indicadas o los componentes de copulación indicados, y eventualmente sales inorgánicas, más o menos neutras, simultáneamente, o por separado en agua, estas aminas o estos componentes de copulación y las sales pueden ser elaborados también en preparaciones pastosas o, preferentemente secas. A las preparaciones utilizables para la preparación de la solución de impregnación pueden ser adicionadas, además de las sales o en su lugar,
5.
10.
15.
20.
25.
30.



241379

no-electrolitos como urea, eventualmente asimismo sales tampón, o tales medios que, por ejemplo al calentar, pueden ceder álcali.

5. En vez de hacerlo mediante impregnación, según el presente invento, las aminas diazotables indicadas, o los componentes de copulación, pueden ser aplicados a los materiales a teñir mediante estampación. Para esta finalidad se utiliza por ejemplo una pasta de estampación que contiene, además de los medios auxiliares usuales en la estampación, por ejemplo mo-

10. jantes y espesantes, a lo menos uno de los compuestos a utilizar según la invención y, eventualmente, un fijador de ácidos inorgánico, o una substancia que está apta para ceder tal medio.

15. Como medios auxiliares para la preparación de las pastas de estampación entran en consideración por ejemplo urea y espesantes, como alkilcelulosa (por ejemplo metilcelulosa), tragacanto, alginatos, etc.

20. Según el presente procedimiento se fija químicamente componentes de azocolorantes sobre materiales textiles polihidroxilados, particularmente celulósicos. Los materiales así tratados se distinguen por una afinidad particular para los colorantes básicos y para tales colorantes que presentan grupos hidrodisolventes cationactivos. Sobre estos materiales también se puede desarrollar azocolorantes. Para esta finalidad,

25. los compuestos diazotables aplicados a los materiales pueden ser diazotados según métodos conocidos, por ejemplo mediante ácido clorhídrico y nitritos alcalinos y ser copulados con componentes de copulación o, si no se ha fijado en los materiales polihidroxilados componentes diazoicos, sino

30. azoicos, pueden ser desarrollados por copulación con cuales-

241379



.8.

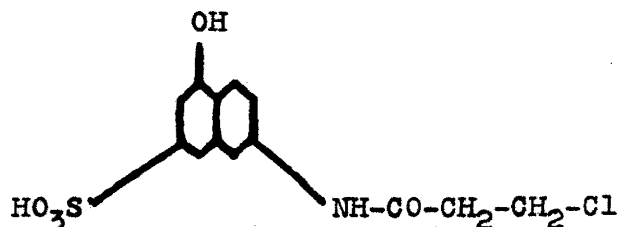
- quiera diazocompuestos eventualmente estabilizados, los azo-colorantes más diversos sobre los materiales polihidroxilados. La copulación puede tener lugar según métodos conocidos, de acuerdo con los compuestos seleccionados en medio alcalino, neutro hasta débilmente ácido. También se puede foulardear o estampar los materiales que llevan los componentes de copulación, con diazoaminocompuestos estabilizados, y llevar a cabo el desarrollo de colorante por vaporizado ácido, o con empleo de diazoaminocompuestos neutralmente disociables, asimismo por vaporizado neutro.

Las coloraciones así obtenidas se distinguen por excelentes propiedades de solidez a la humedad y muy buena solidez al frote.

- En los ejemplos siguientes, en tanto no se indique otra cosa, las partes significan partes en peso, los porcentajes tantos por ciento en peso, y las temperaturas están indicadas en grados Celsius. Los compuestos, por regla general, están indicados como ácidos libres, si bien son utilizados como sales alcalinas.

20. EJEMPLO 1.

2 partes del compuesto de fórmula



son mezcladas con 2 partes de carbonato sódico y 4 partes de urea, y disueltas en 100 partes de agua. Un tejido de algodón

241379



.9.

es impregnado con la solución caliente a 20°, exprimido a 75% de aumento de peso, y secado. A continuación el tejido es vaporizado durante 3 minutos, enjuagado y enjabonado a temperatura de ebullición.

5. El tejido así tratado es sumergido durante 10 minutos en la solución acuosa fría de 1 g/l del diazocompuesto estabilizado con cloruro de zinc a base de o-cloroanilina, 1 g/l de acetato sódico y 0,5 g/l de carbonato sódico, enjuagado en caliente y en frío, y secado.

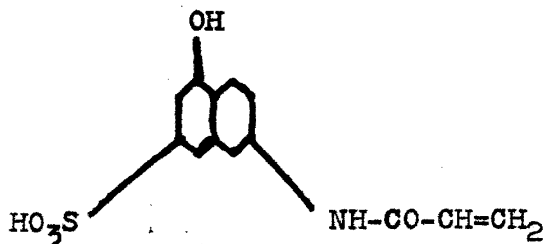
10. Resulta una coloración anaranjada sólida a lavado y frote.

Con el diazocompuesto estabilizado a base de 4-nitro-2-metoxianilina resulta un rojo brillante.

15. Con el diazocompuesto estabilizado a base de 4-benzoil amino-2-metoxi-5-metilanilina es obtenido un rubí puro.

Con el diazocompuesto estabilizado a base de 5-amino-2-benzoilamino-1,4-dietoxibenceno se obtiene un violeta.

Si, en vez del compuesto de fórmula indicada, se utiliza 2 partes de la substancia de fórmula



20. procediendo por lo demás de la manera descrita, entonces resultan matices similares que son igualmente sólidos a lavado y frote.

Si el tejido, en vez de ser vaporizado durante 3 minutos del modo antes descrito, es calentado durante 5 minutos a

241379

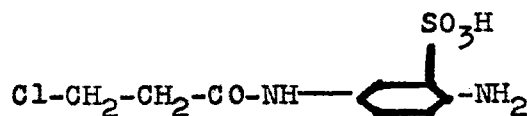


140° en la caja secadora, siendo ulteriormente tratado por lo demás de la manera descrita, entonces son obtenidos similares resultados buenos.

5. Si el tejido, en lugar del modo antes indicado es impregnado con una solución al 2% de los naftoles anteriores, secado, impregnado con una solución de 10 partes de hidróxido sódico y 300 partes de cloruro sódico en 1000 partes de agua, vaporizado durante 60 segundos, enjuagado, enjabonado, y desarrollado del modo antes descrito, entonces se obtiene igualmente resultados excelentes.
- 10.

E J E M P L O 2.

2 partes del compuesto de fórmula



15. son mezcladas con 2 partes de carbonato sódico y 4 partes de urea disueltas en 100 partes de agua. Un tejido de algodón es impregnado en esta solución caliente a 20°, exprimido a 75% de aumento de peso y secado. Seguidamente se vaporiza durante 3 minutos, se enjuaga y se enjabona.

20. Entonces, el tejido es tratado durante 10 minutos en una solución acuosa fría de 1 g/l de nitrito sódico y 3 cc/l de ácido clorhídrico concentrado, enjuagado y desarrollado en una solución de 1 g/l de ácido 1-(2',5'-diclorofenil)-3-metil-5-pirazolon-4'-sulfónico y 2 g/l de acetato sódico durante 10 minutos, enjuagado y secado.

25. Resulta un amarillo que tira a verde, sólido a lavado y frote.

Si para el desarrollo, en vez de la pirazolona indica-



241379

da se utiliza un derivado de naftalina, por ejemplo el ácido 1-benzoilamino-8-oxinaftalin-3,6-disulfónico, entonces resulta un rojo puro que tira a azul que es igualmente sólido a lavado y frote.

- 5. La invención, dentro de su esencialidad, puede ser desarrollada en otras formas de realización que difieran en detalle de la indicada a título de ejemplo, a las cuales alcanzará igualmente la protección que se recaba. Podrá, pues, realizarse con los medios y aparatos más adecuados, por quedar todo ello comprendido dentro del espíritu de las reivindicaciones.
- 10.

= . =

241379



N O T A

Descrito el objeto de la invención, se declaran nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridad suiza número 44.391 del 28 de marzo de 1.957:

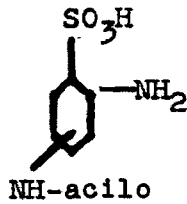
5. 1. Procedimiento para la modificación de las propiedades tintóreas y, eventualmente, para el teñido, de materiales polihidroxiados, c a r a c t e r i z a d o porque se trata materiales polihidroxiados, particularmente materiales textiles celulósicos, con compuestos preferentemente hidrosolubles, que presentan, además de una agrupación apta para la
 10. preparación de azocolorantes por la vía de copulación, una cadena alifática exenta de grupos hidrodisolventes y que puede reaccionar con materiales polihidroxiados bajo formación de una combinación química, porque se expone los materiales así
 15. tratados a la acción de calor en presencia de fijadores inorgánicos de ácidos, y porque se copula, eventualmente, los compuestos fijados en los materiales polihidroxiados con diazocompuestos o bien, después de la diazotación con componentes de copulación.
 20. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se utiliza componentes de copulación hidrosolubles que contienen como cadena alifática apta para reaccionar un grupo acilamino alifático, cuyo radical acilo presenta un átomo de halógeno, preferentemente un átomo de cloro en posición beta, o un enlace doble en posición alfa,beta.
 25. 3. Procedimiento según una de las reivindicaciones



241379

1 y 2, caracterizado porque se utiliza componentes de copulación de la serie de las pirazolonas o naftalinas.

4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se utiliza compuesto de fórmula



5. cuyo radical acilo significa un radical aciloilo o beta-cloropropionilo.

5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque se aplica los componentes de colorante a fijar al género a teñir, llevando a cabo el tratamiento térmico en presencia de álcali.

10.

6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque de los compuestos químicamente fijados en los materiales textiles son desarrollados en azocolorantes.

15.

7. Procedimiento para el tratamiento de materiales polihidroxilados.

Según se describe y reivindica en la presente memoria, la cual consta de trece hojas foliadas y escritas a máquina por una de sus caras.

20.

Barcelona, para Madrid, a 27 de marzo de 1.958.
CIBA SOCIETE ANONYME.

p. a.

JAI ME ISERN

p. p.

tr:jpt
O/m.m.