

AÑO 1959

Expediente núm. 24798



REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

PATENTE DE **INVENCIÓN**

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

una **PATENTE DE** **INVENCIÓN** por **20** años, en España

a favor de

GIBA SOCIETE ANONYME de nacionalidad

s u i z a domiciliado en **BASILEA (Suiza)**

calle de - núm. -

por:

« **PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACIÓN DE MATERIAS ARTIFICIALES TENIDAS
A BASE DE POLIURETANO** »

Nº 12235 :

Agente Sr. JAIME ISERN MIRALLES

247959



P A T E N T E
D E
I N V E N C I Ó N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACIÓN DE MATERIAS ARTIFICIALES TEÑIDAS A BASE DE POLIURETANO", a favor de la firma suiza CIBA SOCIÉTÉ ANONYME, residente en BASILEA (Suiza).

- / -

MEMORIA DESCRIPTIVA

Es sabido que por poliadición de compuestos orgánicos que contienen átomos de hidrógeno reactivos, con poliisocianatos orgánicos se llega a materias artificiales valiosas que presentan las posibilidades de empleo más diversas, por ejemplo como cuerpos moldeados, láminas, material fibroso, materias espumosas, lacas o masas de revestimiento. Además es sabido que se utiliza pigmentos para la producción de materias artificiales a base de poliuretanos teñidos. El empleo de pigmentos, no obstante, como resulta de la memoria de patente alemana No. 1 028 771, presenta varias desventajas. Los pigmentos

5.

10.

247959



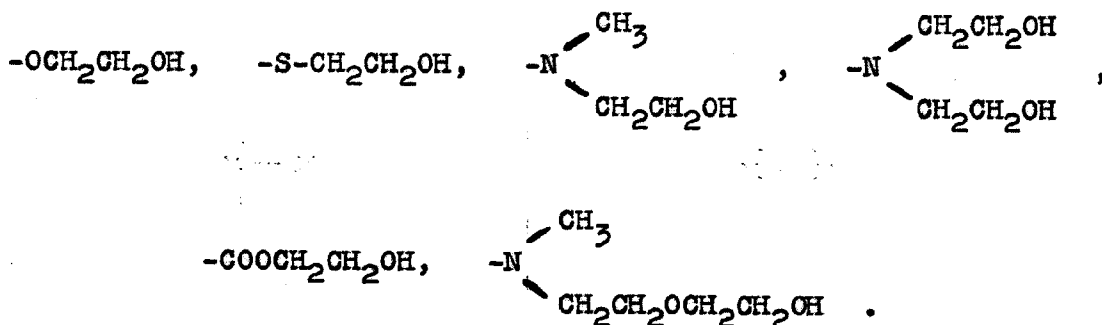
5. deben ser molidos por ejemplo para el logro de una distribución lo más uniforme posible en el componente que contiene átomos de hidrógeno reactivos, lo cual requiere instalaciones costosas. Además, en muchos casos las solideces de los poliuretanos teñidos con colorantes de pigmentos no satisfacen a las exigencias de uso. La eflorescencia, las deficientes solideces a migración, recubrimiento de laca y extracción de muchos colorantes de pigmento hacen éstos inservibles para la
10. tintura de poliuretanos. Ahora bien, se ha encontrado que se llega de modo sencillo a materias artificiales a base de poliuretanos, sólidos a migración, recubrimiento de laca, extracción y eflorescencia, y teñidos uniformemente, adicionando antes o durante la poliadición un colorante orgánico que presenta por lo menos un grupo amino u oxi que es apto para reaccionar
15. con isocianatos bajo las condiciones de la poliadición.
- Como compuestos orgánicos que contienen átomos de hidrógeno reactivos, se utiliza preferentemente poliésteres de peso molecular elevado que contienen grupos oxi, particularmente los a base de ácidos dicarboxílicos, como ácido adípico, ácido maleico o ácido ftálico, y glicoles, por ejemplo etilenglicol, 1,3- o 1,4-butilenglicol, glicerina, trimetilolpropano, hexatriol-1,2,6, dietilenglicol o tiodiglicol. En lugar de poliésteres se puede utilizar, asimismo, poliéteres que contienen grupos oxi.
- 20.
25. En vez de compuestos que contienen grupos oxi también se puede utilizar compuestos que contienen grupos amino, mercapto o carboxilo, o compuestos que presentan diversos de estos grupos a la vez, por ejemplo grupos oxi y de ácido carboxílico.
30. El concepto de poliisocianatos comprende compuestos que

247959



ro particularmente un radical oxialkilo. Éste puede estar enlazado directamente con un núcleo aromático, por ejemplo radical oximetilo, o por un átomo de puente, por ejemplo un puente de oxígeno, azufre o nitrógeno con la molécula de colorante, como por ejemplo en los grupos

5.



10.

De la serie de los colorantes azoicos se indica a título de ejemplo los disazocolorantes, pero particularmente los monoazocolorantes, por ejemplo tales de las series bencen-azobencénica, de las bencen-azo-pirazolonas, bencen-azo-acetoticoarilidas, y de las bencen-azo-naftalinas. Los colorantes monoazoicos mencionados aún pueden contener, aparte de los grupos amino u oxi antes definidos, necesarios según la invención, ulteriores substituyentes usuales en los azocolorantes que no reaccionan o lo hacen notablemente más despacio que los grupos mencionados con los isocianatos, por ejemplo átomos de halógeno, grupos alkilo, trifluometilo, fenólicos, oxi, alcoxi, acilamino, arilamino, dialkilamino, alkilsulfonilo, de éster carboxílico, de ácido carboxílico o ciano.

15.

20.

Como ejemplos de colorantes azoicos apropiados se cita el 4-aminoazobenceno, el 2,4-diaminoazobenceno, el 2,4-diamino-4'-dimetilamino-azobenceno, el 2,4,4'-triaminoazobenceno, el 4-N-etil-N-oxietilamino-4'-nitrobenceno y el 4-amino-2,5-dimetoxi-4'-nitro-azobenceno, o los colorantes de fórmulas



247959

Como ejemplos de colorantes de la serie de las antraquinonas se indica la

- 1- o 2-aminoantraquinona,
- 1,4-diaminoantraquinona,
- 5. 1,5-diaminoantraquinona,
- 1,4,5-triaminoantraquinona, 1,4,5,8-tetraminoantraquinona,
- 1-amino-4-acetilaminoantraquinona,
- 1,4-diamino-2- o -5-nitroantraquinona,
- 1,4-diamino-2-metoxiantraquinona,
- 10. 1,5-diamino-4,8-dioxiantraquinona,
- 1-amino-4-oxiantraquinona,
- 1,4- o 1,5-diaminoetilamino-antraquinona,
- 1,4-di-(3'-aminofenilamino)-antraquinona.

- Como ejemplo de un colorante de ftalocianina se indica la tri- o tetraaminometil-ftalocianina, o la tetrasulfonamida de ftalocianina, y de la serie de los colorantes de trifenilmetano la fucsina.
- 15.

- Para su aplicación el colorante es disuelto convenientemente en un disolvente orgánico indiferente, por ejemplo acetona, metiletilcetona, acetato de etilo, benceno, tolueno, nitrobenzeno o particularmente dimetilformamida; y es adicionado ya sea al polioxicompuento, ya sea al componente de poliisocianato, o a la mezcla de ambos componentes. Por regla general es recomendable adicionar no más de 0,05 moles de colorante por mol del compuesto de poliisocianato. En la mayoría de los casos se logra ya con cantidades de colorante reducidas, por ejemplo de 0,01 mol de colorante por mol de compuesto de poliisocianato, coloraciones muy intensas.
- 20.
- 25.

- En el empleo de los poliuretanos obtenidos según el procedimiento como pigmentos, es conveniente seleccionar lo más elevada posible la porción de colorante, es decir, por lo menos 0,1 mol de colorante por mol de poliisocianato. En ciertos ca-
- 30.



247959

ses se muestra como conveniente, adicionar la solución de colorante a una solución del componente de poliisocianato, dejando reposar entonces la mezcla durante unas cuantas horas y no adicionar sino entonces el compuesto de polioxi.

5.

Los colorantes a utilizar según el procedimiento también pueden ser utilizados en combinación con pigmentos, particularmente pigmentos blancos, como por ejemplo dióxido de titanio. En lugar de los colorantes puros, a utilizar según la invención, también se puede utilizar mezclas de estos colorantes.

10.

La poliadición tiene lugar según los métodos usuales y puede ser acelerada por adición de catalizadores, particularmente de una amina terciaria, como por ejemplo la N-metil-morfolina, trietilamina o piridina.

15.

El presente procedimiento es apropiado para la producción de poliuretanos teñidos para las finalidades de empleo más diversas, por ejemplo como lacas, materias espumosas o recubrimientos textiles. Como sea que el colorante está químicamente combinado en el poliuretano, las coloraciones son sólidas a migración y disolventes. El colorante ya no puede ser extraído,

20.

incluso mediante calentamiento durante varias horas de las materias teñidas.

25.

En comparación con las coloraciones con colorantes de pigmentos, las coloraciones obtenidas según el procedimiento, se distinguen por su brillo más elevado. Tampoco no se ha de temer una eflorescencia de los colorantes en ningún caso. Las materias obtenidas según el procedimiento también pueden ser utilizadas después de su transformación en forma finamente dispersada, como pigmentos.

30.

En los ejemplos siguientes, en tanto que no se indique otra cosa, las partes significan partes en peso, los porcentajes tantos por ciento en peso; las temperaturas están indica-



17

247959

das en grados Celsius.

E J E M P L O 1.

5. 20 partes de un poliéster de viscosidad media que contiene grupos hidroxilo, a base de ácido adípico y glicoles, conocido bajo la denominación comercial registrada "Desmophen 2200" y 6,5 partes de una mezcla de toluen-2,4- y toluen-2,6-diisocianato son mezcladas con 1 parte de una solución al 10% de 4-aminoazobenceno en tolueno.

10. Entonces se adiciona bajo agitación 1,9 partes de una mezcla a base de 1 parte de agua destilada, 1,5 partes de un éter poliglicólico y 3 partes de un catalizador básico, por ejemplo etilmorfolina.

15. Inmediatamente se inicia la reacción que conduce a la formación de una materia espumosa a base de poliuretano teñida de amarillo.

El colorante no puede ser extraído por lavado con disolventes de la materia espumosa.

20. Para la comparación se prepara materias espumosas bajo las mismas condiciones, que están teñidas con p-acetaminioazobenceno. Este colorante puede ser extraído por lavado de la materia espumosa.

E J E M P L O 2.

25. 133 partes de un poliéster semiviscoso que contiene grupos hidroxilo, a base de ácido adípico y glicoles, conocido bajo el nombre comercial registrado "Desmophen 1100" y 150 partes de una mezcla a base de toluen-2,4- y 2,6-diisocianato son mezcladas con 50 partes de una solución al 10% de 2,4-diamino-4'-dimetilamino-azobenceno en dimetilformamida. La laca teñida, obtenida así es extendida sobre papel con ayuda de un aparato de extender películas, en un espesor de película en húmedo de 0,2 mm. El endurecimiento de las películas de laca

30.

247959

17M



se efectúa a temperatura ambiente durante 2 días. El colorante ya no puede ser extraído de la película de laca por lavado con disolventes.

5. Para la verificación de la solidez al recubrimiento de laca, la película de laca teñida es recubierta de una nitrolaca pigmentada de blanco. Esta, después del secado sólo está débilmente teñida, lo cual indica una buena solidez al recubrimiento de laca.

10. En la Tabla siguiente se indica en la columna I una serie de ulteriores colorantes que, aplicados con arreglo a las indicaciones del presente ejemplo, dan coloraciones, sólidas al recubrimiento de laca y a la extracción, del matiz indicado en la columna II.

	Colorantes	Coloración en laca de poliuretano
1	<chem>Nc1ccc(cc1)/N=N/c2ccccc2</chem>	amarillo
2	<chem>Nc1ccc(cc1)/N=N/c2ccc(cc2)[N+](=O)[O-]</chem>	anaranjado
3	<chem>Cc1c(O)ccc(cc1)/N=N/c2ccccc2</chem>	amarillo
4	<chem>Nc1ccc(cc1)/N=N/c2ccc(cc2)N(CCO)CO</chem>	"
5	<chem>Nc1ccc(cc1)/N=N/c2ccc(cc2)N(CCO)CO</chem>	anaranjado

247959



	Colorantes	Coloración en la- ca de poliuretano
6	<chem>NC1=CC=CC=C1=N=N2C=CC(=C)C=C2N(CCO)CCO</chem>	anaranjado
7	<chem>COC(=O)S1=CC=C(Cl)C=C1=N=N2C=CC(=C)C=C2N(CCO)CCO</chem>	escarlata
8	<chem>O=[N+]([O-])C1=CC=CC=C1=N=N2C=CC(=C)C=C2N(CCO)CCO</chem>	rojo
9	<chem>O=[N+]([O-])C1=CC=CC=C1=N=N2C=CC=CC=C2N(CCO)CCO</chem>	rojo
10	<chem>O=[N+]([O-])C1=CC=C(Cl)C=C1=N=N2C=CC=CC=C2N(CCO)CCO</chem>	rojerrubí
11	<chem>OS(=O)(=O)N(CCO)CCO=C(O)C(=O)N</chem>	amarillo que tira a verde

247959



	Colorantes	Coloración en la- ca de poliuretano
12	<p style="text-align: center;">$\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$</p>	amarillo que tira a verde
13	<p style="text-align: center;">$\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$</p>	amarillo
14	<p>Compuesto de cromo complejo a base de 1 átomo de cromo y 2 moles del colorante monoazoico de fórmula</p> <p style="text-align: center;">$\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$</p>	anaranjado rojizo
15	<p>Compuesto de cobalto complejo a base de 1 átomo de cobalto y 2 moles del monoazocolorante No. 14.</p>	anaranjado amarillento

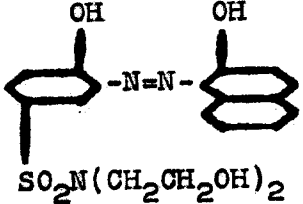
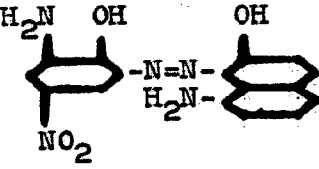
247959¹⁷



	Colorantes	Coloración en la- ca de poliuretano
16		anaranjado
17	<p>Compuesto de cromo complejo a base de un átomo de cromo y dos moles del monoazocolorante No. 16</p>	"
18	<p>Compuesto de cromo complejo a base de un átomo de cromo y dos moles del monoazocolorante de fórmula</p>	"
19	<p>Colorante de cobalto complejo a base de 1 átomo de cobalto y 2 moles del monoazocolorante No. 18</p>	amarillo
20		anaranjado

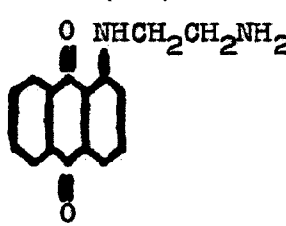
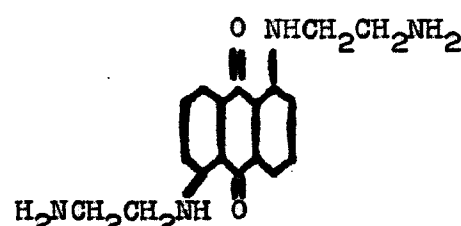
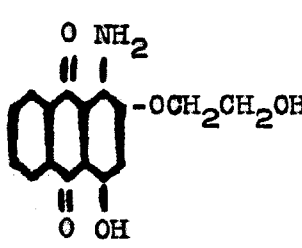
247959



	Colorantes	Coloración en laca de poliuretano
21	Compuesto de cobalto complejo a base de un átomo de cobalto y 2 moles del colorante No. 20	rubí
22	Compuesto de cromo complejo a base de 1 átomo de cromo y dos moles del monoazocolorante No. 20	violeta
23	Compuesto de cromo complejo a base de 1 átomo de cromo y 2 moles del monoazocolorante de fórmula  $SO_2N(CH_2CH_2OH)_2$	burdeos
24	Compuesto de cobalto complejo a base de 1 átomo de cobalto y 2 moles del monoazocolorante No. 23	rosa
25	Compuesto de cromo complejo a base de 1 átomo de cromo y 2 moles del monoazocolorante de fórmula 	verde negruzco
26	2-aminoantraquinona	amarillo
27	1,4-diaminoantraquinona	violeta rojizo

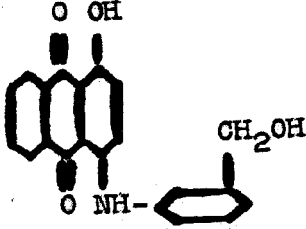
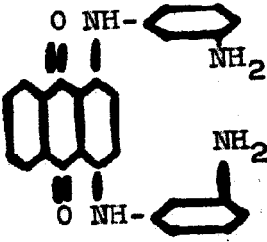
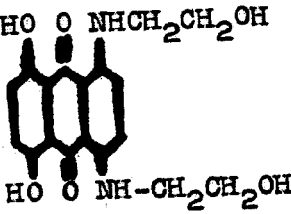
247959



	Colorantes	Coloración en la- ca de poliuretano
28	1,5-diaminoantraquinona	anaranjado
29	1,8-diaminoantraquinona	anaranjado rojizo
30	1,4,5,8-tetraminoantraquinona	azul
31	1,4,5,6-tetraminoantraquinona	violeta azulado
32		rojo cereza
33		rosa
34	1-amino-4-metoxiantraquinona	anaranjado
35		rojo

247959



	Colorantes	Coloración en la- ca de poliuretano
36	1,4-diamino-5-nitroantraquinona	violeta
37	1,5-dioxi-4,8-diaminoantraquinona	azul
38	1,8-dioxi-4,5-diaminoantraquinona	azul marino
39		azul
40		verde azulado
41		azul turquesa



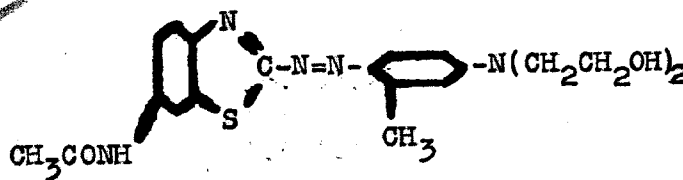
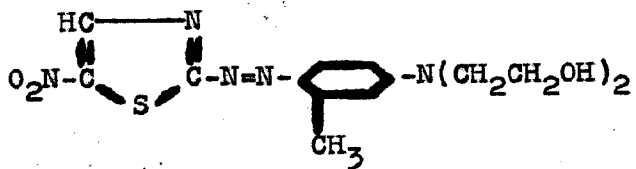
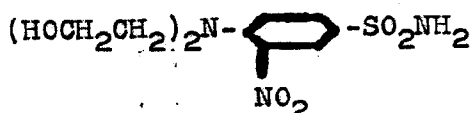
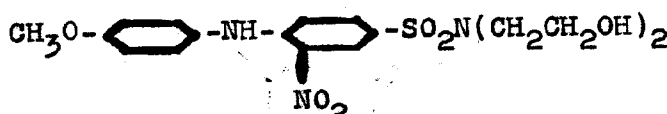
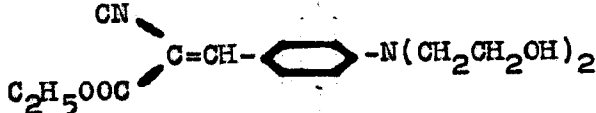
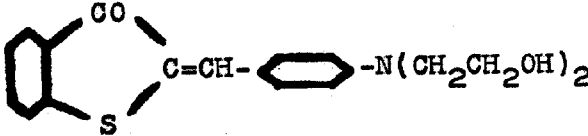
247959

	Colorantes	Coloración en la- ca de poliuretano
42		rojo brillante fluorescente
43		rojo
44		azul
45	tetrasulfonamida de ftalocianina de cobre	"
46	tetra/di-oxietilamida de ácido sulfó- nico/de ftalocianina de cobre	azul turquesa

247959

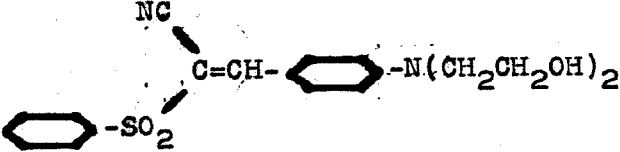

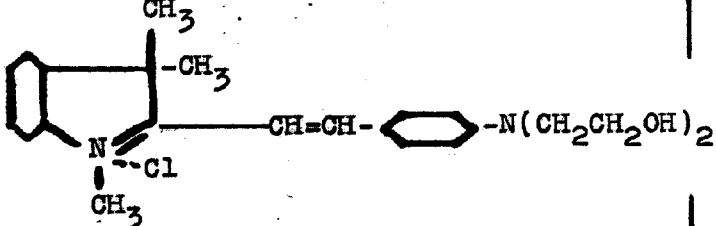
17M



	Colorantes	Coloración en la- ca de poliuretano
47		rojo
48		azul
49		amarillo que tira a verde
50		amarillo
51		
52		anaranjado

24795917M



	Colorantes	Coloración en la- ca de poliuretano
53		amarillo que tira a verde
54		amarillo que presenta fluo- rescencia ver- de.
55		rojo brillan- te

247959¹⁷



El colorante No. 42 puede ser obtenido por calentamiento de dicloruro de fluoresceína con dietanolamina a 180° en presencia de cloruro de cinc.

El colorante No. 46 es obtenido como sigue:

5. 1 parte de ácido ftalocianintetrasulfónico de cobre es calentada en 10 partes de dimetilformamida con 0,6 partes de cloruro de tionilo durante 1 hora a 60-90°, a cuyo efecto se origina el tetrasulfocloruro. Después del enfriamiento se adiciona 3 partes de dietanolamina y se calienta durante 12 horas a 50-60°. Después de la eliminación de la dimetilformamida por evaporación el residuo es hervido tres veces con 1 parte de alcohol para la eliminación de la dietanolamina en exceso. Se obtiene un producto cristalino de un azul subido, soluble en dimetilformamida.

10. El colorante No. 49 puede ser obtenido según la memoria de patente inglesa No. 598 371 por calentamiento de amida de ácido 1-cloro-2-nitro-4-sulfónico en un exceso de dietanolamina a 120°.

15. El colorante No. 50 puede ser obtenido según la memoria de patente estadounidense No. 2 466 011 por calentamiento de dietanolamida de ácido 1-cloro-2-nitro-4-sulfónico con 1 mol de 1-amino-4-metoxibenceno en presencia de bicarbonato sódico a 180°.

20. El colorante No. 51 puede ser obtenido por condensación de éster cianacético con p-(dioxietilamino)-benzaldehído en alcohol, en presencia de piperidina.

25. El colorante No. 52 puede ser obtenido por ebullición de 1 mol de 3-oxi-tionafteno y 1 mol de p-(dioxietilamino)-benzaldehído en alcohol en presencia de piperidina.

30. El colorante No. 53 puede ser obtenido por calentamiento

247959



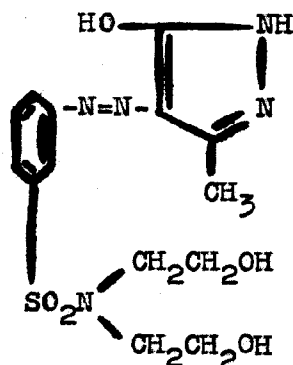
to de 1 mol de fenil-cianometil-sulfona con 1 mol de p-(dioxietilamino)-benzaldehido en solución alcohólica en presencia de piperidina.

5. El colorante No. 54 puede ser obtenido por calentamiento de 1 mol de acetofenona con 1 mol de p-(dioxietilamino)-benzaldehido en solución alcohólica en presencia de piperidina.

10. El colorante No. 55 puede ser obtenido por calentamiento de 1,3,3-trimetil-2-metilen-indolina (base de Fischer), con p-(dioxietilamino)-benzaldehido en ácido acético glacial a 100°, disolución del producto de condensación obtenido en agua, y precipitación del clorhidrato con cloruro sódico y ácido clorhídrico.

E J E M P L O 3.

15. 1 parte (1 mol) de diisocianato de 2,4-tolileno es mezclada con 4 partes de dimetilformamida, adicionando 1/100 parte de etilmorfolina y calentando a 100°. En esta solución caliente se adiciona a gotas bajo agitación una solución de 0,2 parte (1/10 mol) de colorante de fórmula



20. en 4 partes de dimetilformamida. Después de terminada la adición, la mezcla es calentada durante 4 horas a ebullición.



247959

Después del calentamiento se añade 5 partes de un éter poliglicólico que contiene por lo menos la cantidad necesaria de grupos hidroxilo para la saturación de los grupos de isocianato libres, hirviendo bajo reflujo durante 6 horas. Seguidamente se adiciona 2 partes de diisocianato de 2,4-tolileno, y se calienta durante 6 horas ulteriores bajo reflujo. Se obtiene un pigmento amarillo, sólido a disolventes que, llevado a fina dispersión por molido, tiñe el cloruro de polivinilo en tonos brillantes de un amarillo que tira a verde de buena solidez a la migración.

5.

10.

El colorante de la fórmula indicada es obtenido por copulación de di-oxietilamida de ácido 1-amino-3-bencensulfónico diazotado con 3-metil-pirazolona-5.

E J E M P L O 4.

15.

Solución I

100 partes de un poliéster que contiene grupos hidroxilo, modificado por isocianato, a base de ácido adípico y glicoles, conocido bajo la marca registrada "Desmolín", son disueltas en

20.

233 partes de acetato de etilo.

Solución II

12,75 partes de un producto reaccional a base de 1 mol de trimetilpropano con 3 moles de una mezcla a base de 2,4- y 2,6-diisocianato de tolueno (por ejemplo "Desmodur L" o "Desmodur TH" (marcas registradas)), son disueltas en

25.

4,25 partes de acetato de etilo, adicionando
0,1 parte de 2-metil-4-dietanolamino-4'-nitro-azobenceno que está disuelto en

30.

5 partes de dimetilformamida.



La solución II queda en reposo durante 12 horas a temperatura ambiente. Al cabo de este tiempo, las dos soluciones son unidas y mezcladas, en la proporción indicada, formando la solución III. En caso deseado aún se puede adicionar catalizadores especiales.

5.

La solución roja III así obtenida, es aplicada con un aparato de recubrimiento, en tres capas, con secado intermedio, a un tejido de algodón.

El secado tiene lugar para las dos primeras capas a 120° durante 10 minutos, para la tercera capa a 120° durante 30 minutos.

10.

El tejido con recubrimiento en colores es dejado endurecerse aún durante 8 días a temperatura ambiente, siendo verificado entonces con respecto a las propiedades siguientes:

15.

solidez a la extracción

solidez a la migración.

En la verificación con respecto a su solidez a la extracción, el colorante no ha podido ser extraído con una serie de disolventes del tejido recubierto.

20.

La verificación con respecto a la solidez a la migración se efectuó según el método sandwich, a cuyo efecto la coloración ha sido puesta en contacto con hojas de cloruro de polivinilo blando, de celofana y de acetilcelulosa a 80° y a una presión de 1 kg/cm² durante 24 horas. Las hojas, al efecto no son teñidas, por lo tanto los tejidos terminados de recubrir son sólidos a la migración.

25.



N O T A

247959

Descrito el objeto de la invención, se declara nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridades suizas números 57 167 del 18 de Marzo de 1958 y 68 599 del 22 de Enero de 1959, existiendo en ambas unidad de invención.

5. 1. Procedimiento para la preparación de materias artificiales teñidas a base de poliuretanos, por poliadición de compuestos orgánicos que contienen átomo de hidrógeno reactivos, con poliisocianatos orgánicos, caracterizado porque antes o durante la poliadición se adiciona un colorante orgánico que presenta por lo menos un grupo oxi o amino que es apto para reaccionar con grupos de isocianato bajo las condiciones de la poliadición.
10. 2. Procedimiento para la preparación de materias artificiales teñidas a base de poliuretanos, según la reivindicación 1, mediante adición de poliisocianatos orgánicos con poliésteres de elevado peso molecular que contienen grupos oxi, caracterizado porque se utiliza colorantes orgánicos que presentan grupos amino primarios o grupos oxi en enlace alifático.
15. 3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se utiliza colorantes que son libres de grupos de ácido sulfónico.
20. 4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque se utiliza colorantes solubles en disolventes orgánicos.
25. 5. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque se adiciona los colorantes disueltos en dimetilformamida.

247959-7 MA



6. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque se adiciona el colorante al poliisocianato, dejando entonces en reposo la mezcla durante unas cuantas horas y adicionando sólo entonces el polioxicompuesto.

5. 7. Procedimiento para la preparación de materias artificiales teñidas a base de poliuretano.

Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de veinticuatro hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras, acompañadas de la documentación correspondiente.

10.

Madrid, a 17 de Marzo de 1959

CIBA SOCIÉTÉ ANONYME

P.a.

JOSÉ ISERN MIRALLES
P. a.