

255281



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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PROTECCIÓN DE LAS FIBRAS TOTALMENTE SINTÉTICAS CONTRA LA RADIACIÓN ULTRAVIOLETA", a favor de la firma suiza CIBA SOCIÉTÉ ANONYME, residente en BASILEA (Suiza).

- / -

MEMORIA DESCRIPTIVA

Se ha encontrado que las fibras totalmente sintéticas pueden ser protegidas ventajosamente contra la radiación ultravioleta, fijando en las fibras sintéticas, de baño acuoso, compuestos incoloros hasta coloreados a lo sumo débilmente, de fórmula

5.

(1)





25588

en la que  $R_1$  y  $R_2$  significan radicales aromáticos y dos átomos de carbono vecinos del radical  $R_2$  forman eslabones del anillo de triazol.

- Como materiales fibrosos entran en consideración en el presente procedimiento exclusivamente fibras totalmente sintéticas. Como ejemplos de materiales totalmente sintéticos, apropiados para la formación de fibras, se indica cloruro de polivinilo, polietileno, polipropileno, poliestireno, poliacrilonitrilo y poliésteres (poliéster de ácido tereftálico-glicólico). Resultados particularmente valiosos son logrados sobre las fibras poliamídicas. Al efecto pueden utilizarse las poliamidas, obtenibles mediante policondensación de ácidos aminocarboxílicos o polimerización de lactamos de ácido aminocarboxílico, preferentemente las de ácido epsilon-amino-caprónico, o bien de epsilon-caprolactamo, igualmente las poliamidas obtenibles mediante policondensación de diaminas con ácidos dicarboxílicos, a cuyo efecto ha de ser mencionado particularmente el producto de policondensación a base de hexametildiamina y de ácido adípico. Para la fijación de los compuestos de fórmula (1) pueden estar presentes los materiales fibrosos en cualquier forma, por ejemplo como fibras sueltas, madeja, tejido o género de punto.

- Ya son conocidos compuestos que corresponden a la fórmula anteriormente indicada (1) y que pueden ser utilizados en el presente procedimiento como medios de protección contra la radiación ultravioleta (tales medios también son denotados como medios protectores contra la luz), y métodos para la preparación de tales compuestos (compárese la Memoria de patente belga nº 563 210). Estos compuestos han de ser incoloros o coloreados a lo sumo débilmente y no deben presentar en nin-

255281



gún caso carácter de colorante, es decir que para el presente procedimiento entran en cuenta solamente tales compuestos de fórmula (1) que, si están una vez fijados en las fibras, no proporcionan a estas últimas ningún color digno de mencionar.

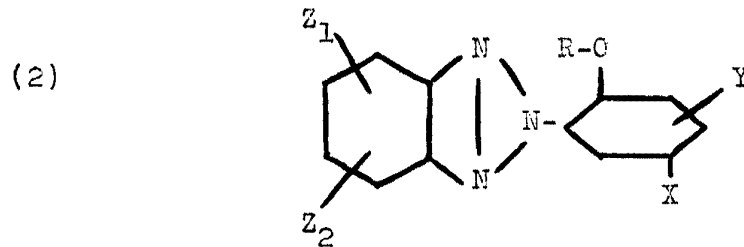
5. En la fórmula (1),  $R_1$  y  $R_2$  simbolizan radicales aromáticos, a cuyo efecto  $R_1$  está enlazado con el anillo de triazol mediante un enlace simple, y  $R_2$  está condensado con el anillo triazólico, de manera que dos átomos de carbono vecinos representan simultáneamente eslabones del anillo triazólico y de un anillo aromático de seis eslabones. Los radicales  $R_1$  y  $R_2$ , convenientemente, no contienen más de dos anillos aromáticos de seis eslabones condensados y, preferentemente, sólo anillos bencénicos, de manera que  $R_1$  y  $R_2$ , ventajosamente, simbolizan radicales de la serie bencénica. Los triazol-
10. compuestos de fórmula (1) pueden contener substituyentes en el radical  $R_1$  y/o en el radical  $R_2$ . Como tales son, átomos de halógeno, como flúor, bromo y particularmente cloro, grupos alkilo ramificados o no ramificados, como metilo, etilo, butilo, amilo, octilo, dodecilo, grupos trifluometilo, grupos
15. oxialkilo, como beta-oxietilo o beta,gamma-dioxipropilo, grupos aralkilo, como benceno, grupos fenilo que a su vez pueden estar otra vez substituídos, grupos de ácido carboxílico y de éster carboxílico, grupos de ácido sulfónico, grupos de amida de ácido sulfónico, alkilo, grupos aril- y aralkilsulfonilo,
20. grupos amino primarios, secundarios o terciarios, como grupos dialkilamino, grupos oxi libres y transformados de modo funcional, como grupos alcoxi o aciloxi.
- 25.

Como particularmente ventajosos se muestran compuestos triazólicos de fórmula (1), cuyo radical  $R_1$  contiene en posición orto con respecto al enlace al anillo de triazol un

30.



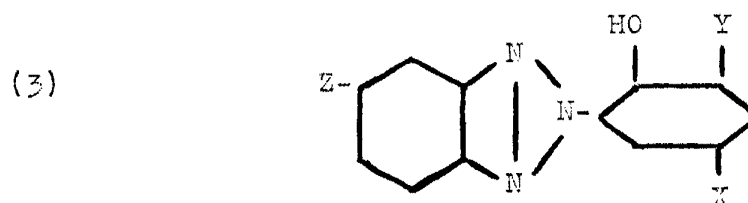
grupo oxi, eventualmente transformado de modo funcional, por ejemplo los compuestos de fórmula



en la que significan

- X un grupo alkilo, vg. un grupo metilo, butilo terciario o amilo, un grupo alcoxi, vg. un grupo metoxi, o un átomo de cloro,
5. Y un átomo de hidrógeno, un grupo alkilo, o un átomo de cloro,
- Z<sub>1</sub> un átomo de hidrógeno, un átomo de cloro, un grupo alkilo, un grupo alcoxi, o un grupo alkilo-ácido carboxílico,
10. Z<sub>2</sub> un átomo de hidrógeno, un átomo de cloro o un grupo alkilo, y
- R un átomo de hidrógeno, un grupo -CC-alkilo, un grupo aróilo de la serie bencénica, un grupo arilsulfonilo de la serie bencénica, o un grupo alkilo.
- 15.

Entre los compuestos de esta composición han de mencionarse particularmente los que corresponden a la fórmula



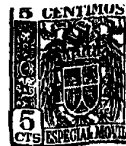
en la que significan



953004

- X un radical hidrocarburo con a lo sumo 6 átomos de carbono, vg. un grupo metilo, etilo, isopropilo, butilo terciario o amilo terciario, un radical fenilo, o ciclohexilo,
5. Y un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de bajo peso molecular, vg. un grupo metilo o etilo, y
- Z un átomo de cloro, o un grupo alquilo de bajo peso molecular, vg. un grupo metilo o etilo.
- En detalle se menciona los triazolcompuestos siguientes:
10. 2-(2'-oxi-5'-metilfenil)-benzotriazol,  
butiléster 2-(2'-oxi-5'-metilfenil)-benzotriazol-5-carboxílico,
15. 2-(2'-oxi-5'-butilo-terciario-fenil)-5-clorobenzotriazol,  
2-(2'-oxi-5'-amilfenil)-benzotriazol,  
2-(2'-oxi-5'-butilo-terciario-fenil)-benzotriazol,  
2-(2'-oxi-3',5'-dimetilfenil)-benzotriazol,  
2-(2'-oxi-3',5'-dimetilfenil)-5-metoxibenzotriazol,  
2-(2'-oxi-3',5'-dimetilfenil)-5-metilbenzotriazol,
20. 2-(2'-oxi-5'-carbetocefenil)-benzotriazol,  
2-(2'-oxi-3'-metil-5'-butilo-terciario-fenil)-benzotriazol,  
2-(2'-oxi-5'-metoxifenil)-benzotriazol,  
2-(2'-oxi-5'-metilfenil)-5,6-diclorobenzotriazol,  
2-(2'-oxi-5'-fenil-fenil)-5-clorobenzotriazol,
25. 2-(2'-oxi-5'-ciclohexilfenil)-5-clorobenzotriazol,  
2-(2'-oxi-5'-ciclohexilfenil)-benzotriazol,  
butiléster 2-(2'-oxi-4',5'-dimetilfenil)-benzotriazol-5-carboxílico,
30. 2-(2'-oxi-3',5'-diclorofenil)-benzotriazol,  
2-(2'-oxi-4',5'-diclorofenil)-benzotriazol,

-6- 285281



- 2-(2'-oxi-5'-metilfenil)-benzotriazol-5-etilsulfona,
- 2-(2'-oxi-3',5'-dimetilfenil)-benzotriazol-5-etilsulfona,
- 2-(2'-oxi-5'-fenil-fenil)-benzotriazol,
- 2-(2'-oxi-5'-metoxifenil)-5-metilbenzotriazol,
- 5. hexiléster 2-(2'-oxi-5'-metilfenil)-benzotriazol-5-carboxílico,
- 2-(2'-acetoxi-5'-metilfenil)-5-metilbenzotriazol,
- 2-(2'-acetoxi-5'-metilfenil)-benzotriazol,
- 2-(2'-estearoiloxi-5'-metilfenil)-benzotriazol,
- 2-(2'-benzoiloxi-5'-metilfenil)-benzotriazol,
- 10. 2-(2'-p-toluensulfoniloxi-5'-metilfenil)-benzotriazol,
- 2-(2'-metil-4'-oxifenil)-benzotriazol,
- 2-(2'-metoxi-5'-metilfenil)-benzotriazol,
- 2-(2'-metoxi-5'-clorofenil)-benzotriazol.

- En el presente procedimiento los triazolcompuestos
- 15. son fijados de baño acuoso en las fibras sintéticas. Al efecto deben ser llevados en disolución o, por lo menos en una dispersión fina, homogénea. Los compuestos triazólicos, preferidos en el presente procedimiento, que contienen grupos oxi, en parte son solubles en medio alcalino, o sea en forma de los fenolatos alcalinos. Pero, como sea que como fenolatos apenas se desarrollan en la fibra, o bien pueden ser otra vez eliminados muy fácilmente mediante lavado, son fijados, convenientemente, en forma de los fenoles libres, ventajosamente en baño ácido hasta neutro. La fina dispersión necesaria al efecto puede ser lograda de modo sencillo, disolviendo los triazolcompuestos que contienen grupos oxi, primero, con ayuda de hidróxido
  - 20. alcalino y, adicionando al baño de tratamiento en el que están disueltos, ácido hasta que el medio protector contra la luz es otra vez precipitado, lo cual puede presentarse en parte
  - 25. ya por debajo del pH 12. Preferentemente, el baño es neutralizado o débilmente acidulado, por lo cual se precipitan en for-
  - 30.

255281



- ma fina los oxicompuestos libres, difícilmente solubles. Es recomendable operar en presencia de un dispersante. Al efecto entran en consideración por ejemplo dispersantes anionactivos o, preferentemente, no ionógenos. Entre estos últimos resultan particularmente bien apropiados los productos de acumulación de óxido de etileno de alcoholes de elevado peso molecular.
- 5.
- Los triazolcompuestos, además, pueden ser llevados así a dispersión fina que, primero son disueltos en un disolvente orgánico, miscible potestativamente con agua, o bien soluble en agua, como metanol, etanol, acetona, y que se vierte esta solución en agua. También aquí, por regla general, es indicado el empleo simultáneo de un dispersante.
- 10.
- También existe la posibilidad de transformar los compuestos triazólicos, con ayuda de dispositivos apropiados, por ejemplo molinos coloidales, y/o dispersantes apropiados, en forma finamente dispersada, adecuada para la finalidad existente, sin reprecipitarlos del modo indicado.
- 15.
- Como ya ha sido mencionado, se opera convenientemente en baño ácido o neutro, pero siempre a un pH en el que el medio protector contra la luz esté presente como fenol insoluble en agua, vg. a valores pH entre 2 y 11. Los triazolcompuestos, además, son ventajosamente fijados en las fibras a temperatura aumentada. Por ejemplo se introduce el material fibroso a temperatura ambiente, o a temperatura moderadamente aumentada, en el baño de tratamiento, se aumenta la temperatura paulatinamente hasta el punto de ebullición, a cuyo efecto hay que tener en cuenta la estabilidad térmica del material fibroso, y se mantiene el baño durante el tiempo necesario para la fijación del medio protector contra la luz, vg. durante 20 a 120 minutos, a esta temperatura. En los materiales fibrosos que son estables
- 20.
- 25.
- 30.

- 8 - 255281



a las altas temperaturas, los medios protectores contra la luz también pueden ser fijados a temperaturas encima de  $100^{\circ}$ , por ejemplo a unos  $120^{\circ}$ , a cuyo efecto se debe operar, desde luego, en recipientes a presión cerrados.

5. La cantidad del medio protector contra la luz a fijar en las fibras sintéticas puede oscilar dentro de límites bastante amplios. Es de por ejemplo 0,1 a 5%, calculado sobre el peso del material fibroso.

10. Aparte del medio protector contra la luz y del dispersante, por regla general presente ventajosamente, así como eventualmente de ácido libre, no son necesarias ulteriores adiciones en el presente procedimiento. Sin embargo, se puede llevar a cabo, al mismo tiempo con el tratamiento con el medio protector contra la luz, aun un ennoblecimiento ulterior del material fibroso, haciendo por ejemplo el material fibroso antiestático, darle un tacto blando, o teñirlo.

15. El éxito del presente procedimiento no era de prever. Ya el hecho de que los triazolcompuestos de fórmula (1) se desarrollan en las fibras sintéticas, de baño acuoso, por regla general en forma finamente dispersada, es sorprendente. Pero resulta particularmente sorprendente el efecto protector logrado en virtud del presente procedimiento, contra las influencias nocivas de los rayos ultravioletas, en vista de que no se logra tal efecto, si en el método usual hasta el presente para proteger las fibras sintéticas se añade los mismos triazolcompuestos en dispersión homogénea a una masa de hilatura poliamídica, o bien a los recortes poliamídicos que sirven para la preparación de una masa de esta naturaleza.

20. En los ejemplos siguientes, en tanto que no se observe otra cosa, las partes significan partes en peso, los porcen-
- 25.
- 30.



tajes tantos por ciento en peso, y las temperaturas están indicadas, como en la descripción anterior, en grados Celsius.

EJEMPLO 1.

5. 1,0 parte de 2-(2'-oxi-5'-metilfenil)-benzotriazol es disuelta en 100 partes en volumen de solución de hidróxido sódico al 3%. Seguidamente son adicionadas 3000 partes de agua y 3 partes de una solución acuosa del producto de acumulación de 35 moles de óxido de etileno a 1 mol de alcohol estearílico. La solución obtenida, de coloración ligeramente amarilla, entonces
10. es neutralizada mediante ácido sulfúrico al 10% bajo control en el potenciómetro hasta que el pH es de 7, a cuyo efecto se forma una fina dispersión. En el baño así dispersado entonces son introducidas a temperatura ambiente 100 partes de tejido a base de fibras poliamídicas que están elaboradas a base de hexametildiamina y ácido adípico, se calienta lentamente a temperatura de ebullición y se trata ulteriormente a continuación
15. durante 1 hora a esta temperatura. Seguidamente el tejido es separado del baño, enjuagado con agua fría, y secado.

20. El efecto protector contra la luz logrado en virtud de este tratamiento, resulta visible por el siguiente ensayo de comparación:

25. Una muestra del tejido tratado con arreglo a la prescripción anterior es expuesta durante 72 horas a la luz de la lámpara Xenotest. La resistencia a la rotura y al alargamiento es medida en comparación con un tejido que ha sido tratado bajo, por lo demás, condiciones idénticas, pero sin el triazolcompuesto (longitud de sujeción 4 cm; anchura de sujeción 2 cm).



	Resistencia a la rotura en kg		Alargamiento en %	
	no expuesto a la luz	expuesto a la luz	no expuesto a la luz	expuesto a la luz
Sin medio protector contra la luz	22,5	8,6	62	32
Con medio protector contra la luz	24,0	15,6	72	50

En la exposición de una muestra a la luz natural durante un tiempo que es necesario para causar en el escalón de solidez a la luz 7 de la escala azul de la Europäische-Continentalen Echtheitskonvention (ECE) un desteñamiento apenas comprobable, se establecieron los valores siguientes:

5.

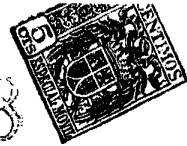
	Resistencia a la rotura en kg		Alargamiento en %	
	no expuesto a la luz	expuesto a la luz	no expuesto a la luz	expuesto a la luz
Sin medio protector contra la luz	27,4	2,7	77	15
Con medio protector contra la luz	26,2	9,1	72	38

EJEMPLO 2.

Se procede del modo indicado en el ejemplo 1 con la única modificación que después de haber neutralizado mediante ácido sulfúrico diluido al pH 7 se adiciona aún tanto ácido fórmico al 85% que el pH es de 3.

10.

26528



Del ensayo comparativo (véase ejemplo 1) resultan los valores siguientes:

	Resistencia a la rotura en kg		Alargamiento en %	
	no expuesto a la luz	expuesto a la luz	no expuesto a la luz	expuesto a la luz
Sin medio protector contra la luz	23,5	10,3	70	35
Con medio protector contra la luz	22,9	16,8	70	52

EJEMPLO 3.

5. Hilo a base de poliamida es tratado en un baño neutro que contiene en fina dispersión 0,3%, o bien 1%, o bien 3% de 2-(2'-oxi-5'-metilfenil)-benzotriazol. Después del calentamiento el baño es mantenido durante dos horas a temperatura de ebullición, seguidamente es enjuagado y secado. El ensayo comparativo (véase ejemplo 1) da los valores siguientes:

Medio protector contra la luz en % del peso de las fibras	Resistencia a la rotura en kg		Alargamiento en %	
	no expuesto a la luz	expuesto a la luz	no expuesto a la luz	expuesto a la luz
0	2,669	1,147	53	25
0,3	2,713	1,889	52	34
1	2,686	2,149	52	39
3	2,751	2,212	50	39

EJEMPLO 4.

5. 1 parte de los compuestos oxifenilbenzotriazólicos, citados a continuación bajo 1) a 5), es disuelta en una mezcla de 30 partes de etanol, 69 partes de agua y 1 parte de solución de hidróxido sódico acuosa al 30%. Esta solución es copulada con 3000 partes de agua que contiene 3 partes de una solución acuosa del producto de acumulación de 35 moles de óxido de etileno a 1 mol de alcohol estearílico. Mediante adición de ácido acético el pH del baño de tratamiento es ajustado a 7. Entonces son tratados en este baño 100 partes de tejido poliamídico (poliamida a base de hexametildiamina y ácido adípico) en vaso cerrado durante 1 hora a 120°. Finalmente es enjuagado en frío y secado.

10. Con muestras del tejido poliamídico así tratado son medidos en estado no expuesto a la luz, y al cabo de 85 horas de exposición a la luz, en el fadeómetro los siguientes valores para la resistencia a la rotura con alargamiento.

Medio protector contra la luz	Resistencia a la rotura en kg		Alargamiento en %	
	no expuesto a la luz	expuesto a la luz	no expuesto a la luz	expuesto a la luz
0) Ninguno	24,2	9,1	79	30
1) 2-(2'-oxi-5'-metilfenil)-benzotriazol	24,2	15,1	73	47
2) 2-(2'-oxi-5'-butilo terciario)-benzotriazol	25,2	12,3	70	38
3) 2-(2'-oxi-5'-metilfenil)-5-clorobenzotriazol	25,4	13,9	67	43
4) 2-(2'-oxi-1',1"-difenil-(3')-benzotriazol	25,0	11,5	67	42
5) 2-(2'-oxi-5'-ciclohexilfenil)-benzotriazol	27,0	12,9	72	38



137981

6) 2-(2'-oxi-3',5'-dimetil-fenil)-benzotriazol	25,4	12,4	69	38
7) 2-(2'-oxi-5'-metilfenil)-5-metilbenzotriazol	25,0	14,4	66	43
8) 2-(2'-oxi-5'-amilo terciario-fenil)-benzotriazol	25,6	13,6	69	40

EJEMPLO 5.

Un tejido de fibras poliamídicas que están producidas a base de epsilon-caprolactamo, es tratado con arreglo a la prescripción del ejemplo 1. El ensayo comparativo da, con un tejido así tratado, los valores siguientes:

5.

	Resistencia a la rotura en kg		Alargamiento en %	
	no expuesto a la luz	expuesto a la luz	no expuesto a la luz	expuesto a la luz
Sin medio protector contra la luz	24,2	15,6	44	32
Con medio protector contra la luz	24,2	21,6	44	40

EJEMPLO 6.

Un tejido a base de poliéster tereftálico-glicólico es tratado de acuerdo con la prescripción del ejemplo 1. El ensayo comparativo debajo de la lámpara Xenotest, con un tiempo de exposición a la luz de 200 horas, da los valores siguientes:

10.

-14- 255281



	Resistencia a la rotura en kg		Alargamiento en %	
	no expuesto a la luz	expuesto a la luz	no expuesto a la luz	expuesto a la luz
Sin medio protector contra la luz	23,2	18,8	50	40
Con medio protector contra la luz	23,7	22,3	51	50

E J E M P L O 7.

Un tejido a base de poliéster tereftálico-glicólico es tratado según la prescripción del ejemplo 1, a cuyo efecto el tratamiento, no obstante, se lleva a cabo en vaso cerrado a 120°. Aquí resultan del ensayo comparativo debajo de la lámpara Xenotest, con un tiempo de exposición a la luz de 200 horas, los valores siguientes:

	Resistencia a la rotura en kg		Alargamiento en %	
	no expuesto a la luz	expuesto a la luz	no expuesto a la luz	expuesto a la luz
Sin medio protector contra la luz	22,0	17,3	58	43
Con medio protector contra la luz	20,9	19,1	55	59

La invención, dentro de su esencialidad, puede ser llevada a la práctica 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.



N O T A

255281

Descrito el objeto de la invención, se declara nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridades suizas números 68 346 del 15 de Enero de 1959 y 81 553 del 8 de Diciembre de 1959, existiendo en ambas unidad de invención:

5. 1. Procedimiento para la protección de las fibras totalmente sintéticas contra la radiación ultravioleta, caracterizado porque se fija en las fibras sintéticas, de baño ocuoso compuestos incoloros hasta a lo sumo débilmente coloreados de fórmula

10.



en la que  $R_1$  y  $R_2$  significan radicales aromáticos y dos átomos de carbono vecinos del radical  $R_2$  formen eslabones del anillo triazólico.

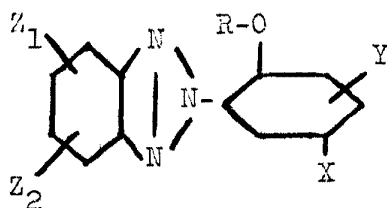
15. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se utiliza triazolcompuestos de fórmula indicada en la que  $R_1$  y  $R_2$  significan radicales de la serie bencénica.

20. 3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se utiliza compuestos triazólicos de la fórmula indicada, cuyos radicales  $R_1$  contienen en posición orto con respecto al enlace con el anillo triazólico un grupo oxi, eventualmente modificado de modo funcional.

4. Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque se utiliza triazolcompuestos de fórmula

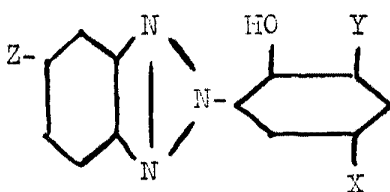


255281



en la que significan

- X un grupo alkilo, un grupo alcoxi, o un átomo de cloro,
- Y un átomo de hidrógeno, un grupo alkilo, o un átomo de cloro,
5. Z<sub>1</sub> un átomo de hidrógeno, un átomo de cloro, un grupo alkilo, un grupo alcoxi, o un grupo de éster alquílico de ácido carboxílico, y
- R un átomo de hidrógeno, un grupo -CO-alkilo, un grupo aroílo de la serie bencénica, un grupo arilsulfonilo de la serie bencénica, o un grupo alkilo.
10. 5. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque se utiliza triazolcompuestos de fórmula



en la que significan

15. X un radical hidrocarburo con a lo sumo 6 átomos de carbono,
- Y un átomo de hidrógeno o un grupo alkilo de bajo peso molecular, y
- Z un átomo de hidrógeno, un átomo de cloro, o un grupo alkilo de bajo peso molecular.
- 20.

255281



5. 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque se opera en baño ácido hasta débilmente alcalino.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el baño de tratamiento contiene un dispersante.
10. 8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque el tratamiento tiene lugar a temperatura aumentada, preferentemente, a temperaturas de entre 80 y 120°.
9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque se trata fibras poliamídicas de la manera indicada.
15. 10. Procedimiento para la protección de las fibras totalmente sintéticas contra la radiación ultravioleta.
- Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de diecisiete hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

20. Barcelona para Madrid, a 14 de Enero de 1960  
CIEA SOCIÉTÉ ANONYME  
p.a.

JAIME ISERN  
P. P. 