

927199



260122

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA TINTURA DE PRODUCTOS ORGANICOS CON COLORANTES DE PIGMENTOS", a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, domiciliada en BASILEA (Suiza):

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Mientras que en el orden de los colorantes azules y verdes en las ftalocianinas, o bien ftalocianinas cloradas y en las indantronas han sido encontrados pigmentos orgánicos que satisfacen la mayoría de las exigencias y que además son muy favorables de precios, faltaban hasta el presente pigmentos pardos orgánicos sólidos y de precio razonable. Por otra parte, precisamente la necesidad de pigmentos pardos es particularmente grande, por ejemplo para la tintura del cuero, o para la confección de medias de viscosa teñidas en la hilatura, de manera que hasta el presente se estaba obli-

5.

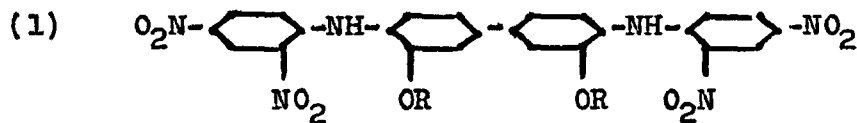
10.



260122

gado a utilizar pigmentos pardos inorgánicos, particularmente óxidos de hierro. Pero éstos tienen la desventaja de una intensidad de color reducida y presentan, a consecuencia de su peso específico relativamente elevado, durante los procesos de aplicación, tendencia a la sedimentación.

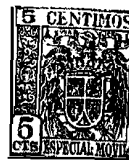
Ahora bien, se ha encontrado que compuestos de fórmula general



en la que R significa un grupo alquilo inferior, por ejemplo un grupo etilo, propilo, isopropilo, butilo, o isobutilo, pero particularmente un grupo metilo, satisfacen en alto grado tanto con respecto a solidez, brillo, rendimiento y baratura las exigencias que ha de llenar un pigmento y que se prestan eminentemente para la pigmentación de productos orgánicos de la naturaleza más diversa.

Los pigmentos a utilizar según la invención pueden ser obtenidos de modo conocido convenientemente mediante condensación de un mol de un 4,4'-diamino-3,3'-dialcoxidifenilo con 2 moles de 2,4-dinitroclorobenceno.

Como materiales a teñir según el procedimiento se cita por ejemplo masas plásticas, como caucho, caseína, resinas de polimerización, como cloruro de polivinilo y sus copolímeros, polivinilacetales, polietileno, polipropileno, poliestireno, así como sus polimerizados mixtos con poliésteres de ácidos dicarboxílicos insaturados y dioles, poliacrilatos y sus copolimerizados, silicona y resinas de silicona. Los pigmentos a utilizar según el procedimiento, además son apropia-



260122

- dos para la preparación de resinas de condensación teñidas, particularmente aminoplastos, por ejemplo resinas de urea o de melamina formaldehídicas, resinas de poliadición, como epoxi-resinas o resinas de poliuretano, o alquidorresinas así
5. como para la fabricación de lacas teñidas que contienen una o varias de las resinas indicadas en un disolvente orgánico, o emulsiones acuosas que contienen una o varias de las resinas indicadas o precondensados, eventualmente en presencia de disolventes orgánicos, por ejemplo una emulsión de aceite-en-agua o agua-en-aceite. Tales emulsiones se prestan ante todo, para la impregnación o estampación de materiales textiles u otros productos superficiales, como papel, cuero, o tejidos a base de fibras de vidrio, eventualmente con subsiguiente endurecimiento mediante tratamiento de calor. Los pigmentos a utilizar según el procedimiento también pueden ser utilizados para la producción de fibras teñidas en la hilatura, por ejemplo a base de viscosa, ésteres celulósicos o poliacrilonitrilo. Además pueden ser utilizados ventajosamente en la elaboración de preparaciones cosméticas.
- 10.
- 15.
20. Los pigmentos a utilizar según el procedimiento que se presentan, por regla general, en la síntesis en una forma físicamente utilizable, son llevados, convenientemente, antes de su aplicación, en fina dispersión, por ejemplo mediante trituración de los pigmentos brutos en forma seca o acuoso-húmeda, con o sin adición de un disolvente orgánico y/o una sal eliminable mediante lavado.
- 25.
30. Los pigmentos a utilizar según el procedimiento pueden ser utilizados, ya sea en forma pura como llamados matizadores, ya sea en forma de preparados en los que el pigmento está presente en fina dispersión, convenientemente con un diámetro

260122



- de partícula que no excede de 3 μ . Tales preparados que pueden contener aun las adiciones usuales, por ejemplo dispersantes o aglutinantes, pueden ser elaborados de modo de por sí conocido mediante tratamiento mecánico intensivo, por ejemplo en molinos de cilindros, o en convenientes aparatos amasadores. Al efecto se selecciona el medio dispersador y que permite el tratamiento intensivo de acuerdo con la finalidad considerada, por ejemplo se utilizará para la elaboración de preparaciones acuosas dispersables, lejía residual de sulfito o dinaftilmetandisulfonatos, para la elaboración de preparaciones de hilatura de seda artificial al acetato, acetilcelulosa mezclada con poco disolvente.
5.
10.

- A consecuencia de la favorable forma física en la que son obtenidos, las más de las veces, los productos según la presente invención y debido a su indiferencia química y buena resistencia a las temperaturas, éstos normalmente pueden ser fácilmente dispersados en las masas, o bien preparaciones, de la naturaleza indicada, y ello convenientemente en un momento en que estas masas, o bien preparaciones, todavía no tienen su forma definitiva. Las medidas necesarias para la configuración, como hilatura, prensado, endurecimiento, colada, aglutinación, y otras más, entonces pueden ser llevadas a cabo también sin dificultad en presencia de los pigmentos presentes, sin que fuesen impedidas eventuales reacciones químicas del substrato, como ulteriores polimerizaciones, condensaciones, o poliadiciones. Ello no pudo esperarse desde un principio, ni particularmente que los 4 grupos nitro presentes en la molécula de colorante son sólidos a los productos químicos de efecto reductor, necesarios para la desulfuración de la viscosa.
15.
20.
25.

30. En los ejemplos siguientes, en tanto que no se indique

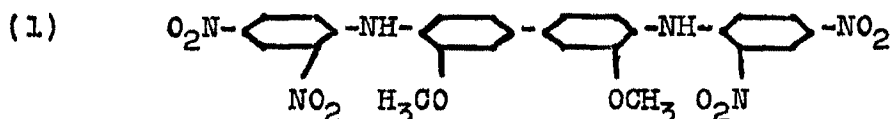


260122

otra cosa, las partes significan partes en peso, los porcentajes tantos por ciento en peso, y las temperaturas están indicadas en grados Celsius.

EJEMPLO 1.

5. 5 partes del colorante de fórmula



son mezcladas con 95 partes de ftalato de dioctilo y trituradas en un molino de bolas durante tanto tiempo hasta que las partículas de colorante son más pequeñas que 3 μ .

10. 0,8 partes de esta pasta de ftalato de dioctilo son mezcladas con 13 partes de cloruro de polivinilo, 7 partes de ftalato de dioctilo, 0,1 parte de estearato de cadmio, y 1 parte de dióxido de titanio, y seguidamente laminadas durante 5 minutos a 140° en el molino de dos cilindros.

15. Se obtiene una tintura parda de buena solidez a luz y migración.

El colorante de fórmula (I) puede ser obtenido del modo siguiente:

20. En un matraz redondo, provisto de agitador, refrigerante y termómetro, son calentadas bajo agitación enérgica a 135 - 140°, 24,4 partes de 3,3'-dimetoxi-4,4'-diaminodifenilo, 42,5 partes de 2,4-dinitro-1-clorobenceno y 20 partes de acetato sódico anhidro en 200 partes en volumen de nitrobenceno, manteniendo la mezcla durante 7 horas a esta temperatura. Después del enfriamiento a temperatura ambiente, el producto reaccional pardo es separado por filtración y lavado en el filtro de aspiración con nitrobenceno, clorobenceno y, finalmente, con alcohol. Entonces la torta de fil-

25.



260122

5. tración es suspendida en 1000 partes de agua y 15 partes de ácido clorhídrico al 30%, amasada durante 30 minutos a 70 - 80° y bien filtrada por aspiración. Seguidamente el residuo de filtración por aspiración es tratado igualmente durante 30 minutos a 70 - 80° en 1000 partes de agua y 20 partes de lejía de sosa al 30%. Después de la separación por filtración, se lava durante tanto tiempo el pigmento con agua hasta que el filtrado que sale presenta reacción neutra, siendo entonces secado al vacío a 80 - 90°. Se obtiene 48 partes del 4,4'-bis-(2'',4''-dinitro-fenilamino)-3,3'-dimetoxi-difenilo como polvo pardo que después de la recristalización de dimetilformamida presenta los valores de análisis siguientes:

10.	C	Calculado	54,17%	H	calculado	3,50%	N	calculado	14,58%
15.	C	encontrado	54,15%	H	encontrado	3,67%	N	encontrado	14,42%

E J E M P L O 2.

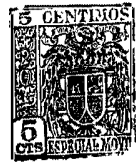
20. En un molino de barras son trituradas 40 partes de una laca de nitrocelulosa, 2,375 partes de dióxido de titanio, y 0,125 partes del colorante según el ejemplo 1, durante 16 horas. La laca obtenida es extendida en una hoja de aluminio en capa delgada. Se obtiene una pintura de laca parda de muy buenas solideces.

E J E M P L O 3.

25. En una amasadora se trata bajo enfriamiento una mezcla de 25 partes del colorante según el ejemplo 1, 25 partes de acetilcelulosa (54,5% de ácido acético fijado), 100 partes de cloruro sódico y 50 partes de alcohol diacetónico, hasta que se alcance el grado de finura deseado del pigmento. Entonces se añade 25 partes de agua y se amasa durante tanto tiempo hasta que se haya formado una masa de grano fino. Esta

30.

260122



es llevada en un filtro de aspiración y el cloruro sódico y el alcohol diacetónico son eliminados completamente mediante lavado. Se seca en el armario al vacío a 85° y se tritura en un molino de martillos.

5. Se adiciona a una masa de hilatura de seda al acetato consistente en 100 partes de acetilcelulosa y 376 partes de acetona, 1,33 partes del preparado de pigmentos obtenido. Se agita durante 3 horas, lo cual es suficiente para la distribución completa del colorante. El hilo obtenido a base de esta masa del modo usual según el procedimiento de secado presenta una coloración parda que posee muy buenas solidez.

EJEMPLO 4.

15. 0,25 partes del colorante según el ejemplo 1 son trituradas en un molino de barras durante 24 horas con 40 partes de una laca melaminalquídica al fuego que contiene 50% de materia sólida y 4,75 partes de dióxido de titanio. La laca obtenida es extendida sobre una hoja de aluminio en capa delgada y aplicada al fuego durante una hora a 120°. Se obtiene una pintura de laca parda con buena solidez a la luz.

EJEMPLO 5.

20. 4,8 partes del colorante según el ejemplo 1 son trituradas con 4,8 partes de la sal sódica del ácido 1,1'-dinaf-tilmetan-2,2'-disulfónico y 22,1 partes de agua, durante tanto tiempo en uno de los molinos coloidales conocidos hasta que todas las partículas de colorante estén más pequeñas que 1 μ . La suspensión de pigmentos así obtenida presenta un contenido de pigmentos de un aproximadamente 15%.

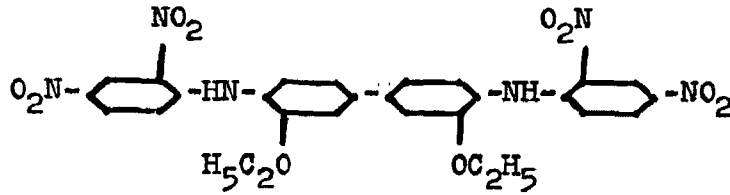
25. Si se vierte esta suspensión acuosa en masa de hilatura de viscosa, entonces, después del proceso de hilatura usual se obtiene un hilo celulósico teñido de pardo de muy
- 30.



buenas solideces. A pesar de los 4 grupos nitro contenidos en la molécula de colorante el pigmento de colorante no es atacado por los baños de desulfuración de efecto reductor.

Una tintura de hilatura con propiedades similares es obtenida con empleo del colorante de fórmula

5.



El pigmento de colorante utilizado en el párrafo 1 puede ser obtenido de la manera descrita en el ejemplo 1, por substitución de las 24,4 partes de 3,3'-dimetoxi-4,4'-diaminodifenilo por 27,2 partes de 3,3'-dietoxi-4,4'-diaminodifenilo. Se obtiene 50 partes del 4,4'-bis-(2'',4''-dinitro-fenilamino)-3,3'-dietoxidifenilo que presenta después de la recristalización de gamma-butirolactona los siguientes valores de análisis:

10.

C calculado 55,63%	H calculado 4,00%	N calculado 13,90%
C encontrado 55,40%	H encontrado 4,06%	N encontrado 13,92%

15.

E J E M P L O 6.

Se monta un baño tintóreo que contiene por 1000 partes de agua 15 partes de un látex de polimerizado mixto a base de 85,8 partes de acrilato de isobutilo, 9,6 partes de acrilonitrilo y 4,6 partes de ácido acrílico, 15 partes de una emulsión al 70% de un aliléter de metilolmelamina emulsionado con aceite de rojo turco, modificado con ácido graso de soja, 50 partes de un éter metílico hidrosoluble de un producto de condensación de formaldehído-urea que contiene por mol de urea más de 2 moles de formaldehído

20.

25.



26012

incorporados por condensación, 5 partes de la suspensión de pigmentos obtenida según el ejemplo 5, párrafo 1, y 20 partes de ácido fórmico al 10%.

5. Tejido de algodón es introducido seco a temperatura ambiente en el baño tintóreo anterior, exprimido en el fular con una absorción de líquido de 65 - 80%, secado de modo normal, eventualmente bajo tensión (sujetadores, o marcos de agujas) y, finalmente endurecido a 145 - 150° durante 5 minutos.

10. Se obtiene una tintura parda con buenas propiedades de solidez.

E J E M P L O 7.

15. 100 partes del colorante de pigmentos utilizado en el ejemplo 1 son mezcladas con 40 partes del producto de acumulación de 15 moles de óxido de etileno a 1 mol de di-butilo-terciario-p-cresol y 20 partes de agua en un aparato amasador en una masa homogénea tenaz, y amasadas durante tanto tiempo hasta que los aglomerados de colorante que se han formado durante el secado se hayan dispersado finamente. La masa

20. es cuidadosamente diluída bajo continuo amasamiento ulterior con 90 partes de agua y finalmente homogeneizada mediante un molino de tolva u otro aparato apropiado, de manera que se forma una pasta homogénea viscosa que contiene partículas primarias de colorante prácticamente dispersadas exclusivamente de a lo sumo 3 μ de diámetro. Se obtiene 250 partes de una

25. pasta parda que contienen 40% de pigmento.

30. 60 partes de esta pasta son convertidas en una pasta homogénea, viscosa, por mezclado con 850 partes de una emulsión de aceite-en-agua que contiene 55% de hidrocarburos de petróleo, 5% de un polimerizado mixto de emulsión de butadieno-



20 22

-estireno, así como 3,5% de una solución que consiste en aproximadamente 75% en peso de un condensado primario de formaldehido-melamina insoluble en agua, modificado con n-butanol y unos 25% en peso de n-butanol, como fases internas separadas y 36,5% de una solución acuosa que contiene 7,5 partes en peso de un emulgente exento de iones, preparado según la memoria de patente española 230.337, ejemplo 3, por 92,5 partes en peso de agua como fase externa, 80 partes de agua y 10 partes de nitrato de amonio, total 1000 partes.

5. Esta pasta puede ser estampada de modousual en tejidos a base de celulosa nativa o regenerada, o bien de fibras artificiales de la naturaleza más diversa, mediante cilindros o plantillas. Después del secado a temperatura normal o aumentada y un subsiguiente tratamiento térmico durante unos cuantos minutos a 120 - 150° se obtiene efectos de estampación pardos de excelente solidez a frote, lavado y luz.

E J E M P L O 8.

10. Se trata en una amasadora bajo enfriamiento una mezcla de 50 partes de colorantes de pigmento según el ejemplo 1, 100 partes de Staybelite Ester 10 (éster glicérico de colofonio hidrogenado), 200 partes de cloruro sódico y 18 partes de alcohol diacetónico, hasta el logro del grado de finura deseado del pigmento. Entonces es eliminado de la masa de amasamiento, mediante introducción de agua de 80°, el cloruro sódico y el alcohol diacetónico. Al efecto queda conservada la propia masa de amasamiento. El producto de amasamiento exento de sal y disolvente es secado totalmente mediante calentamiento de la amasadora con vapor y es pulverizado después del enfriamiento en la amasadora.

25. El preparado puede ser utilizado por ejemplo para la
- 30.



260122

tintura de lacas. Para esta finalidad el preparado es amasado ventajosamente con algo de tolueno y la pasta obtenida es amasada juntamente con la laca.

EJEMPLO 9.

5. 150 partes del pigmento pardo seco según el ejemplo 1 son molidas, juntamente con 300 partes de una solución de caseína al 20%, 40 partes de un dispersante y 250 partes de agua destilada durante tanto tiempo en un dispositivo apropiado, hasta que la porción principal de las partículas
10. de pigmento presenta una magnitud de menos que 1 μ . Se agita la pasta de pigmentos obtenida con 50 partes de una emulsión cérica al 30% y ulteriores 200 partes de una solución de caseína al 20%, obteniendo de esta manera una pasta de pigmentos homogénea al 15%. 50 partes de esta preparación de
15. pigmentos al 15% son bien mezcladas con 100 partes de una solución de caseína al 20%, 5 partes de sulforricinoleato sódico, 50 partes de una solución de albúmina de huevo al 10% y 870 partes de agua destilada.
20. Esta dispersión de pigmentos, lista para el uso es aplicada una o dos veces a cuero graneado al cromo previamente teñido, mediante tabla afelpada o cepillo de pelo. A continuación sigue la aplicación de igualación con la misma solución de pigmentos por pulverización a 4 - 5 ats. de presión. Seguidamente es aplicada del mismo modo una solución de ca-
25. seína al 20%, brevemente secada, y endurecida con una solución de formaldehído al 8 - 10%. Se concluye la aplicación de pigmentos mediante brillo por choque mecánico y compresión hidráulica a 60 - 80° y 150 - 200 ats. de presión de la superficie del cuero. La intura presenta una buena solidez a la luz, así
30. como excelente solidez al frote en húmedo y alta transparencia.



260122

Tanto en la producción de brillo por choque, como asimismo en el planchado en caliente no se puede observar ningún cambio de color.

5. Una duplicación de la cantidad de pigmentos utilizada en la solución de apresto produce una profundización de color sin desplazamiento del matiz de color.

10. La pasta de pigmentos parda antes descrita puede ser mezclada con preparados de pigmentos apropiados, de composición análoga. Así se obtiene por ejemplo en combinación con pigmentos blancos iguales tonos de pastel pardos de excelente solidez a la luz y migración.

E J E M P L O 10.

15. Para el llamado acabado por planchado pueden ser utilizados juntamente, además de la pasta de pigmentos parda, adicionalmente aglutinantes a base de ésteres poliacrílicos y otros, sin estorbo; así se obtiene capas de cubrición más flexibles, más blandas, que con el uso exclusivo de aglutinantes de caseína.

20. Para la preparación de un acabado de planchado la solución de pigmentos puede ser compuesta del modo siguiente:

50 partes de una pasta de pigmentos parda al 15%, 100 partes de una solución de caseína al 20%, 25 partes de sulforricinoleato sódico, 150 partes de una emulsión al 40% de un éster poliacrílico y 675 partes de agua destilada.

25. Esta suspensión de pigmentos fluida es aplicada, primero, mediante tabla afelpada al cuero a teñir, las más de las veces alisado. Después del secado y prensado hidráulico a 60° y 100 - 150 ats. de presión tiene lugar la aplicación igualadora con la misma solución de pigmentos por pulverización

30. a 4 - 5 ats. de presión.



26 - 22

5. Finalmente se lleva al cuero teñido una aplicación de brillo consistente en 150 partes de una solución de caseína al 20% que es fijada a continuación, pulverizando encima una solución de formaldehído al 8-10%. Después de secado bueno la superficie de cuero es prensada hidráulicamente otra vez (75-80°, 200 ats. de presión).

10. La tñtura es excelentemente sólida a frote en húmedo y a migración. Además de la buena solidez a la luz han de mencionarse, ante todo, la alta transparencia, vivacidad, el aspecto natural.

15. 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.



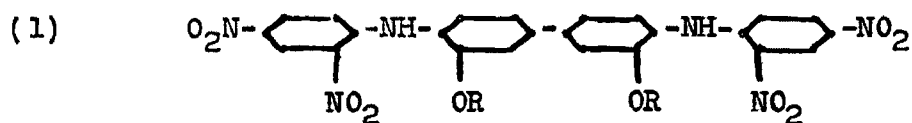
260122

N O T A

Descrito el invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridades de las patentes suizas No. 76250 del 27 de Julio de 1.959 y 5130/60 del 5 de Mayo de 1.960, existiendo en ambas unidad de invención.

5.

1. Procedimiento para la tintura de productos orgánicos con colorantes de pigmentos, caracterizado porque se utiliza como pigmentos, compuestos de fórmula



en la que R significa un grupo alquilo inferior, particularmente un grupo metilo.

10.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que los pigmentos mencionados son aplicables para la tintura de masas hilables.

15.

3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, en el que los pigmentos mencionados son aptos para la tintura de viscosa en la masa de hilatura.

4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, en el que los pigmentos mencionados son aptos para la tintura de acetato de celulosa en la masa de hilatura.

20.

5. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que emulsiones de resina artificial acuosas pigmentadas son apropiadas para la tintura o estampación de textiles.



26-122

6. Procedimiento según la reivindicación 1, en el cual para la preparación de colorantes de cubrición de cuero se procede al mezclado del pigmento con una emulsión acuosa de un aglutinante en presencia de un dispersante.

5.

7. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, en el que los colorantes de fórmula (1) comprenden un diámetro de partícula medio de a lo sumo 3 μ , preferentemente de a lo sumo 1 μ .

10.

8. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, en el cual las preparaciones de pigmentos contienen el colorante de fórmula (1) con un diámetro de partícula medio de a lo sumo 3 μ , un dispersante y, eventualmente, un aglutinante.

9. Procedimiento para la tintura de productos orgánicos con colorantes de pigmentos.

15.

Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de quince páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 26 de Julio de 1960.

CIBA SOCIETE ANONYME.

20.

p. a.

JACQUES ISERN

d. p.