

2 72 853



22 FEB 1954

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

por "PROCEDIMIENTO PARA TERNIR Y ESTAMPAR MATERIAL FIBROSO A BASE DE POLIESTERES AROMATICOS", a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, domiciliada en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Se ha descubierto que se obtienen tinturas y estampados valiosos sobre material fibroso a base de poliésteres aromáticos, y en particular tereftalatos de polietileno, si se emplean en concepto de colorantes antraquinonas a lo sumo tetracíclicas, carentes de grupos ácidos acuosolubilizantes y que presentan un grupo arilsulfonilamino.

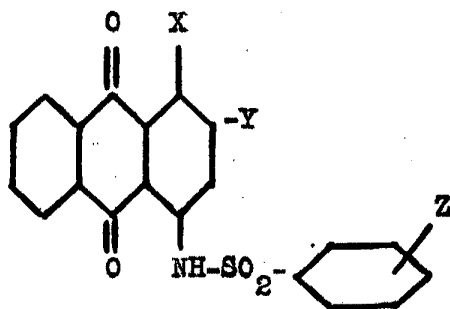
Las antraquinonas que se han de emplear conforme a este invento contienen el grupo arilsulfonilamino de preferencia en posición alfa y junto al grupo mencionado es conveniente que contengan además por lo menos un auxocromo.

2 72 853



- En calidad de auxocromos cabe mencionar los grupos amino, oxi, alcoxi o alquiltercapto o los átomos de halógeno. El auxocromo puede ser también un miembro de un anillo heterocíclico yuxtacondensado, como por ejemplo en la isotiazolantrona. Como radicales arilsulfonilo cabe mencionar a título de ejemplo los radicales del ácido 1- o 2-naftalinsulfónico, pero en particular los del ácido bencensulfónico, o respectivamente sus derivados substituídos en el núcleo bencénico por, verbigracia, átomos de halógeno, grupos oxi, alcoxi inferior o alquilo.

Interés especial presentan los colorantes de la fórmula



en que

- X significa un grupo amino u oxi
Y significa un átomo de hidrógeno o de halógeno, un grupo alcoxi o alquiltercapto, y
Z significa un átomo de hidrógeno o de halógeno o un grupo oxi, alquilo o alcoxi.

- Los grupos alquilo y alcoxi contienen de preferencia a lo sumo 5 átomos de carbono y pueden contener además substituyentes, por ejemplo grupos oxi o alcoxi.



3- 272353

Como ejemplos de los colorantes para emplear conforme a este procedimiento, cabe mencionar los siguientes:

- la 1-p-toluensulfonilaminoantraquinona,
- la 1-cloro-4-p-toluensulfonilaminoantraquinona,
- 5. - la 1-oxi-4-p-toluensulfonilaminoantraquinona,
- la 1,4-dioxi-5-p-toluensulfonilaminoantraquinona,
- la 1-metoxi-4-p-toluensulfonilaminoantraquinona,
- la 1-amino-4-p-toluensulfonilaminoantraquinona,
- la 1-metilamino-4-bencensulfonilaminoantraquinona,
- 10. - la 1-fenilamino-4-bencensulfonilaminoantraquinona,
- la 1-amino-2-metoxi-4-p-toluensulfonilaminoantraquinona,
- la 1-amino-2-metoxi-4-beta-naftalinsulfonilaminoantraquinona,
- la 1-amino-2-(beta-oxietoxi)-4-p-toluensulfonilaminoantraquinona,
- 15. - la 1-amino-2-(beta-metoxietoxi)-4-bencensulfonilaminoantraquinona,
- la 1-amino-2-bromo-4-bencensulfonilaminoantraquinona, y
- la 4- o 5-bencensulfonilamino-1,9-isotiazolantrona.

20. Los colorantes mencionados constituyen en parte compuestos conocidos, que pueden obtenerse por procedimientos ya sabidos, por ejemplo mediante reacción del compuesto amino correspondiente con un sulfocloruro de arilo, o por condensación de un alfa-halogenantraquinona con una aril-sulfoamida.
- 25.

- En lugar de los colorantes puros, pueden emplearse también mezclas de colorante, por ejemplo mezclas de dos de los colorantes que pueden utilizarse conforme a este procedimiento que se distinguen por los substituyentes en el radical bencensulfonilo. Tales mezclas manifiestan a menudo
- 30.

272853



mejor poder de fijación que los colorantes sueltos.

Para teñir es conveniente emplear los colorantes mencionados en forma de distribución fina y efectuar el

5. tinte con adición de dispersantes, como jabón, lejía residual de celulosa sulfítica o detergentes sintéticos, o una combinación de diversos agentes humectantes y dispersantes. Por lo general es conveniente convertir los colorantes que se han de emplear, antes del tinte, en un preparado tintórico que contenga un dispersante y colorante distribuido
10. finamente en forma tal que, al diluir el preparado colorante con agua, se origine una dispersión fina. Tales preparados colorantes pueden obtenerse de manera conocida, por ejemplo mediante reprecipitación del colorante en ácido sulfúrico y molturación con lejía residual sulfítica de
15. la suspensión así obtenida, y eventualmente también mediante molturación del colorante en dispositivos molturadores de gran eficacia, en forma seca o húmeda y con o sin adición de dispersantes durante la operación de molienda.

- Para lograr tinturas más intensas sobre fibras
20. de tereftalato de polietileno, resulta conveniente añadir al baño tintórico un agente esponjante o, en particular, efectuar la operación tintórea bajo presión y a temperaturas superiores a 100°, por ejemplo de 120°. Como agente esponjante son aptos los ácidos carboxílicos aromáticos, por
25. ejemplo el ácido benzoico o el ácido salicílico, los fenoles, como por ejemplo el o- o p-oxidifenilo, los compuestos aromáticos de halógeno, como por ejemplo el clorobenceno, el o-diclorobenceno o el triclorobenceno, el fenilmetilcarbinol o el difenilo. Para las tinturas bajo presión, resulta ventajoso ajustar el baño tintórico a ligera acidez,
- 30.

-5-

272853



por ejemplo mediante adición de un ácido débil, como el ácido acético.

- Los colorantes para emplear según este invento se prestan también, gracias a su solidez frente a los álcalis, para teñir por el procedimiento llamado "de la termofijación", según el cual el tejido que se ha de teñir se impregna, de preferencia a temperaturas de 60° a lo sumo, con una dispersión acuosa del colorante, que es conveniente contenga 1 a 50% de urea y un espesante, en particular alginato sódico, y se exprime como de ordinario. Es conveniente exprimir de manera que el género impregnado retenga en líquido tintóreo del 50 al 100% de su peso inicial.

- Para la fijación del colorante, el género así impregnado se calienta (para mayor conveniencia después de secado previo, por ejemplo en una corriente de aire caliente) a temperaturas superiores a 100°, verbigracia entre 180 y 210°.

- Particular interés tiene el procedimiento de termofijación que acaba de mencionarse para teñir tejidos mixtos a base de fibras de poliéster y fibras de celulosa, en particular algodón. En este caso el líquido de impregnación contiene, además de los colorantes que se han de emplear según este invento, otros colorantes apropiados para teñir el algodón, en particular colorantes de tina, o los llamados colorantes reactivos, es decir, colorantes que son fijables a la fibra de celulosa con formación de un enlace químico, o sea por ejemplo los colorantes que contienen un radical clorotriazínico o clorodiazínico. En el último caso es conveniente añadir a la solución de fulardeo un agente fijador de ácido, por ejemplo un carbonato alcalino o fosfato alca-

272853



lino, borato o perborato alcalino o respectivamente sus mezclas. Si se emplean colorantes de tina es necesario un tratamiento del tejido fulardeado, después del tratamiento térmico, con una solución alcalinoacuosa de un agente reductor de los corrientes en la tintorería de tina.

5.

Las tinturas obtenidas según el procedimiento aquí expuesto se someten convenientemente a un tratamiento final, por ejemplo mediante calentamiento con una solución acuosa de un detergente desionizado.

10.

En lugar de la impregnación, los colorantes indicados en el procedimiento que aquí se expone pueden aplicarse también por estampación. A tal fin se emplea, por ejemplo, una pasta de estampar que, además de los agentes auxiliares corrientes en la estampación, como humectantes y espesantes, contenga el colorante finamente disperso, eventualmente en mezcla con uno de los colorantes para algodón antes mencionados y eventualmente en presencia de urea y/o de un agente fijador de ácido.

15.

Por el procedimiento aquí expuesto se obtienen tinturas y estampados intensos, plenos, de excelentes propiedades de solidez frente a la mojadura y en particular de extraordinaria solidez a la luz y a la sublimación.

20.

En los Ejemplos que siguen, las partes significan, en tanto no se indique otra cosa, partes en peso, y los porcentajes, porcentajes en peso; las temperaturas están registradas en grados Celsius.

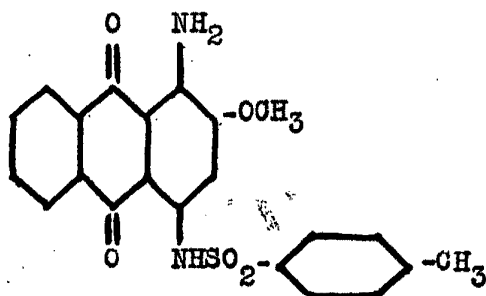
25.

E J E M P L O 1.

Se muele 1 parte de una pasta acuosa del colorante de la fórmula

30.

272353



con una parte aproximadamente de lejía residual de celulosa sulfítica, seca, en un molino de cilindros, hasta formar una papilla fina con un contenido de colorante del 10%.

5. 100 partes de material fibroso de tereftalato de polietileno se depuran previamente, durante media hora, en un baño que contiene 1 a 2 partes de sal sódica de ácido N-bencil-mu-heptadecil-bencimidazol-disulfónico y 1 parte de solución acuosa concentrada de amoníaco en 1000 partes de agua. A continuación se pasa el material a un baño tintóreo de 3000 partes de agua en el que se ha dispersado la papilla de colorante obtenida según el primer párrafo, con adición de 4 partes de sal sódica de ácido N-bencil-mu-heptadecilbencimidazol-disulfónico. Todo ello se calienta a 120° en un recipiente de presión y se mantiene a dicha temperatura durante media hora aproximadamente. A continuación se aclara bien y, si es preciso, se lava a temperatura de 60 a 80° durante media hora con una solución que contiene 1 parte de sal sódica de ácido N-bencil-mu-heptadecilbencimidazol-disulfónico en 1000 partes de agua. Se obtiene una tintura rojorrosada pura, de excelente solidez a la sublimación y a la luz.



272853

El buen poder de fijación de este colorante a las fibras de poliéster es asombroso, pues las 1-amino-2-alcoxi-4-benzoilamino-antraquinonas según la patente alemana 1.039.161 se emplean como colorantes pigmentarios, que, como se sabe, no presentan ningún poder de fijación a las fibras sintéticas.

5.

En la tabla que sigue se mencionan una serie de otros colorantes que, aplicados por el procedimiento expuesto en el primer párrafo, tiñen las fibras de tereftalato de polietileno con los matices señalados en la columna II.

10.

Nº	I	II
1	1-bencensulfonilaminoantraquinona	amarillo tirando a verde
2	1-cloro-4-bencensulfonilaminoantraquinona	amarillo
3	1-amino-2-(beta-oxietoxi)-4-p-toluensulfonilaminoantraquinona	rosa
4	1-amino-2-(beta-metoxietoxi)-4-p-toluensulfonilaminoantraquinona	"
5	1-amino-2-(beta-metoxietoxi)-4-bencensulfonilaminoantraquinona	"
6	1-amino-2-bromo-4-p-toluensulfonilaminoantraquinona	rosa tirando al azul
7	1-amino-2-metilmercapto-4-p-toluensulfonilaminoantraquinona	violeta rojizo
8	1-anilino-4-p-toluensulfonilaminoantraquinona	violeta azulado
9	5-bencensulfonilamino-1,9-isotiazolantona	amarillo tirando a rojo
10	5-p-toluensulfonilamino-1,9-isotiazolantona	"
11	1-amino-2-metoxi-4-beta-naftalinsulfonamido-antraquinona	rosa



12	1-amino-4-oxi-5-p-toluensulfonilamidoantraquinona	rojo tirando al azul
13	1-benzoilamino-8-p-toluensulfonamidoantraquinona	amarillo

E J E M P L O 2.

- 100 partes de material fibroso de tereftalato de polietileno se depuran previamente durante media hora en un baño que contiene 1 a 2 partes de sal sódica del ácido N-bencil-mu-heptadecilbencimidazol-disulfónico y 1 parte de solución acuosa concentrada de amoníaco en 1000 partes de agua.
5. A continuación se esponja previamente el material, a 80° y durante media hora, en un baño tintóreo que contiene en 300 partes de agua 15 partes de una mezcla en partes aproximadamente iguales de o-oxidifenilo, aceite de pino y aceite de rojo turquí y 15 partes de ácido acético. Luego se deja enfriar el baño hasta 50° y se le agrega la pasta de colorante obtenida según el primer párrafo del Ejemplo 1. Se lleva el baño a ebullición en el curso de 1/2 hora a 3/4 de hora y se
10. tiñe durante 1 a 1 1/2 horas lo más cercanamente posible de la temperatura de ebullición. A continuación se aclara bien y si conviene se lava durante media hora a temperatura de
15. 60 a 80° con una solución que contiene por 1000 partes de agua 1 parte de sal sódica del ácido N-bencil-mu-heptadecilbencimidazol-disulfónico. Se obtiene una tintura rojorrosada, de excelente solidez a la sublimación y a la luz.
- 20.

E J E M P L O 3.

- Se mezclan
- 300 partes de goma arábica (1:1)
25. 300 partes de goma cristalina (1:2)



27233

- 250 partes de agua
- 40 partes de ciclohexanona
- 40 partes de tioglicol
- 50 partes de una solución al 10% de la sal sódica del ácido m-nitrobencensulfónico

5. 20 partes de una mezcla de oleato potásico y aceite de pino

1000 partes.

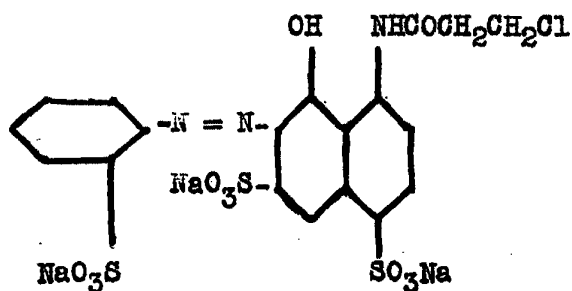
En 800 partes de este espesamiento generatriz se mezclan con ayuda de un agitador rápido 200 partes del colorante obtenido según el párrafo 1º del Ejemplo 1, hasta dispersión completa. Con esta pasta se estampa un tejido de tereftalato de polietileno. Después de la estampación, se seca el tejido y se le vaporiza durante 45 minutos a 3/4 de atmósfera, se le aclara durante 10 minutos en agua fría, se le centrifuga y se le seca. Se obtiene una tintura rosa sólida.

10.

15.

EJEMPLO 4.

En 400 partes de agua se disuelven 200 partes de urea y 20 partes del colorante rojo de la fórmula



por ebullición. A esta solución se vierten 100 partes de una dispersión acuosa que contiene 30 partes de 1-amino-2-metoxi-4-p-toluensulfonamidoantraquinona y 2 partes de la sal sódica

20.

- 11 -

272373



del ácido diisobutilnaftalinsulfónico, se mezcla bien durante algunos minutos con el agitador rápido y al mismo tiempo se agregan 100 partes de una solución al 20% de carbonato sódico y 400 partes de una solución al 5% de alginato sodico.

5.

Con la solución impregnadora así obtenida se fulardea a temperatura de 50 a 60° un tejido mixto compuesto por 35 partes de algodón y 65 partes de fibra de tereftalato de polietileno, de modo que el género impregnado retenga del 65 al 70% de su peso inicial en solución de colorante, se seca y a continuación se somete durante un minuto a un tratamiento térmico a temperatura de 200 a 210°.

10.

Seguidamente se lava a temperatura de ebullición, durante 20 minutos, en una solución que contiene 2 g/l de un detergente desionizado y 2 g/l de carbonato sódico calcinado, se aclara y se seca. Se obtiene una tintura rosa pura, de muy buenas propiedades de solidez.

1=.



272853

N O T A

Descrito el invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridades suizas Nº 13 148 del 23 de noviembre de 1.960 y Nº 12 902/61 del 7 de noviembre de 1.961, existiendo en ambas unidad de invención.

5.

1. Procedimiento para teñir y estampar material fibroso a base de poliésteres aromáticos, en particular de tereftalato de polietileno, caracterizado por el hecho de que en concepto de colorantes se emplean antraquinonas que contienen a lo sumo cuatro anillos condensados, que están exentas de grupos ácidos acuosolubilizantes y que contienen un grupo arilsulfonilamino.

10.

2. Procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que se emplean antraquinonas que contienen el grupo arilsulfonilamino en una posición alfa.

15.

3. Procedimiento en conformidad con lo definido en las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por el hecho de que se emplean antraquinonas que, además del grupo arilsulfonilamino, contienen por lo menos un auxocromo.

20.

4. Procedimiento en conformidad con lo definido en las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por el hecho de que se emplean antraquinonas que en concepto de grupo arilsulfonilamino contienen un grupo fenilsulfonilamino.

25.

5. Procedimiento en conformidad con lo definido en las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por el empleo de colo-

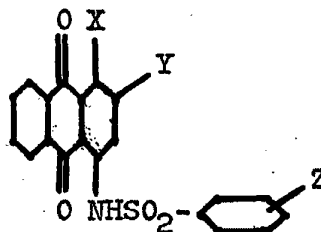
22 FEB. 1962



rantes de la fórmula

272853

5.



en que

10.

- X significa un grupo amino u oxi,
- Y significa un átomo de hidrógeno o de halógeno, un grupo alcoxi o un grupo alquilmecapto, y
- Z significa un átomo de hidrógeno o de halógeno, un grupo oxi o un grupo alcoxi o alquilo inferior,

15.

6. Procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 5, caracterizado por el empleo de colorantes de la fórmula expresada, en que X significa un grupo NH₂, Y significa un grupo alcoxi y Z tiene el significado antes indicado.

20.

7. Procedimiento para teñir y estampar material fibroso a base de poliésteres aromáticos.

Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de 13 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

25.

Barcelona para Madrid, a 22 de noviembre de 1961.

CIBA SOCIETE ANONYME.

p. a.

BOYCE WOODS BULLLES

1961