



285296

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

por "PROCEDIMIENTO PARA EL TEÑIDO DE MATERIAL FIBROSO DE POLIESTERES AROMATICOS", a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, residente en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Se ha observado, que se obtienen teñidos y estampados valiosos sobre material fibroso de poliésteres aromáticos, si se utilizan, como colorantes, antraquinonas, las cuales contienen en posición 1, un grupo amino, y en

5. posición 2, un radical heterocíclico que consta a lo sumo de 3 anillos condensados.

El radical heterocíclico de los colorantes a utilizar, de acuerdo con el presente procedimiento, contiene preferentemente 2 heteroátomos en el heterociclo.

10. Son especialmente interesantes los colorantes de la

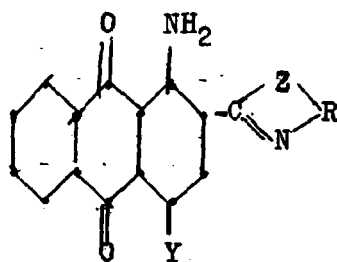
= 2 =



285296

fórmula

5.



en la que

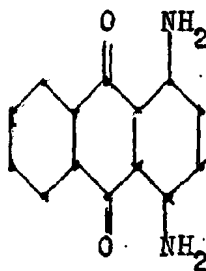
- Y significa un átomo de hidrógeno, un grupo hidroxilo o un grupo amino eventualmente alquilado,
10. Z significa un átomo de azufre o un átomo de oxígeno o un grupo imino.
- R significa un radical de etileno o un radical o-arileno que contiene a lo sumo 2 sustituyentes.

- El radical o-arileno presente preferentemente un radical fenileno o naftileno que puede llevar, como sustituyentes,
15. radicales alquilo, alcoxi, amino, arilsulfonilo, amidosulfonilo o átomos de halógeno.

- Preferentemente, se utilizan aquellos colorantes, que contienen, como radical heterocíclico, un radical oxazol, especialmente un radical benzoxazol.
- 20.

Se citan como ejemplos, de los colorantes utilizables de acuerdo con el procedimiento, antraquinonas de la fórmula.

= 3 =

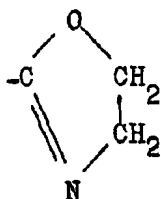


285296

5.

en la que

X significa un radical de la fórmula



10.

o un radical benzoxazol eventualmente sustituido, por ejemplo uno de estos, que contiene en posición 5 un sustituyente, como fenilo, metilo, metoxi, amino, cloro o bromo o que contiene en posición 4,5 o 5,6 un radical fenileno condensado.

Se citan asimismo como otros ejemplos, aquellos colorantes de la fórmula anterior, en los que X significa un radical benzotiazol o bencimidazol, que puede contener asimismo en el núcleo fenileno los sustituyentes arriba citados, o bien asimismo aquellos colorantes de la fórmula anterior en los que X significa un radical oxidiazol, que puede contener en posición 5 un radical fenilo o alquilo.

285296



Se citan además, como colorantes utilizables de acuerdo con la invención, la 1-amino-4-hidroxi-2-(2'-benzoxazolil)-antraquinona, la 1-amino-4-ciclohexilamino-2-(2'-benzoxazolil)-antraquinona y la 1-amino-2-(2'-benzoxazolil)-antraquinona.

5. Los colorantes citados presentan en general, compuestos conocidos, que pueden prepararse según procedimientos conocidos, por ejemplo por condensación de cloruro del ácido 1-amino-4-nitroantraquinon-2-carboxílico con 1 amina, que muestra en posición contigua al grupo amino, un grupo hidroxilo, mercapto o amino, por ejemplo o-aminofenol, o-aminotiofenol o bien o-fenilenediamina, para constituir la amida correspondiente como compuesto intermedio, y seguidamente cerrando el anillo por acción del monohidrato del ácido p-toluenosulfónico en un disolvente de alto punto de ebullición y reducción del grupo nitro, por ejemplo con sulfuro sódico.
- 10.
- 15.

20. Si se utiliza en lugar de haluros del ácido 1-amino-4-nitroantraquinon-2-carboxílico, haluros del ácido 1-aminoantraquinon-2-carboxílico, se llega a los colorantes que se derivan de 1-amino-antraquinona.

En lugar de los colorantes citados, pueden utilizarse, asimismo, mezclas de colorantes, por ejemplo mezcla de dos de los colorantes utilizables de acuerdo con el procedimiento.

25. Para el teñido, se utilizan los colorantes citados, preferentemente en forma finamente dividida y se tinte con adición de dispersantes como jabón, lejía de celulosa al sulfito, o detergentes sintéticos o bien una combinación de humectantes y dispersantes diferentes. Por lo general,



285296

- es conveniente transformar los colorantes a utilizar para el teñido en un preparado de teñido, que contiene un dispersante y el colorante finamente dividido de tal forma que se origine una dispersión fina al diluir los preparados de color con agua. Tales preparados de color, pueden obtenerse en forma de por sí conocida, por ejemplo, al precipitar el colorante en ácido sulfúrico y triturar la suspensión así originada con lejía sulfúrica, y asimismo triturar eventualmente el colorante en molinos de acción rápida en forma seca o húmeda con o sin adición de dispersantes durante el proceso de molido.
- 5.
- 10.

- Para alcanzar tinciones muy fuertes sobre fibras de tereftalato de polietileno, es conveniente adicionar al baño de color un esponjante, o se realiza especialmente el proceso de teñido bajo presión a temperaturas por encima de 100° C, por ejemplo a 120°. Como esponjantes, son adecuados los ácidos carboxílicos aromáticos, por ejemplo ácido benzoico o ácido salicílico, fenoles, como por ejemplo o-oxidifenilo o bien p-oxidifenilo, compuestos <sup>halógeno</sup>/aromáticos, como por ejemplo, clorobenceno, o-diclorobenceno o bien triclorobenceno, fenilmetilcarbinol o difenilo. Para teñir a presión es ventajoso preparar el baño de teñido debilmente ácido, por ejemplo mediante adición de un ácido débil, por ejemplo ácido acético.
- 15.
- 20.

25. Los colorantes a utilizar de acuerdo con la invención, son adecuados preferentemente para teñir según el procedimiento llamado de termofijación, según el cual el tejido a teñir se impregna, preferentemente a temperaturas de 60°C a lo sumo, con una dispersión acuosa del

285296



- colorante, que contiene de 1 al 50% de urea y un espesante, especialmente alginato sódico, y se exprime en forma usual. Se exprime, preferentemente, de forma que el género impregnado retenga desde el 50 al 100% de su peso de partida en fluido de teñido.
5. Para fijar el colorante se calienta el tejido así impregnado a temperaturas superiores a 100°C. por ejemplo entre 180 y 220° C., preferentemente tras secado previo, por ejemplo en una corriente de aire caliente.
10. El procedimiento de termofijación, arriba citado, es de interés especial para teñir tejidos de mezcla de fibras de poliéster y fibras de celulosa, especialmente algodón.
15. En este caso, los flúidos de impregnación junto a los colorantes utilizables, de acuerdo con la invención, contienen todavía colorantes adecuados para el teñido de algodón, en especial colorantes de tina, o bien colorantes reactivos, es decir, colorantes, que son fijables sobre la fibra de celulosa bajo formación de una unión química, y asimismo por ejemplo, colorantes, que contienen un radical clorotriazínico o clorodiazínico. En último caso, es conveniente adicionar a la solución del fular un agente fijador de ácido, por ejemplo un carbonato alcalino o fosfato alcalino, borato alcalino o perborato alcalino, o bien sus mezclas. Al utilizar colorantes de tina es necesario un tratamiento del tejido fulardeado, según el termotratamiento con una solución acuosoalcalina de un agente reductor usual en la tintorería de tina.
20. Los tintes obtenidos de acuerdo con el presente procedimiento se someten adecuadamente a un tratamien-
25. 30.

285296



to posterior, por ejemplo mediante calentado con una solución acuosa de detergente exento de iones.

- Los colorantes indicados, de acuerdo con el presente procedimiento, pueden asimismo introducirse en lugar de por impregnado por estampado. Para este objeto se utiliza, por ejemplo, un color de estampado, que junto a los medios usuales en el estampado, como humectantes y espesantes, contiene el colorante finamente dispersado, eventualmente en mezcla con uno de los colorantes de algodón arriba citados, eventualmente en presencia de urea y/o un agente fijador de ácido.
- 5.
- 10.

- Según el presente procedimiento, se obtiene tinciones y estampados fuertes, y valiosos de propiedades de solidez a la humedad características y en especial solidez a la luz y a la sublimación inmejorables.
- 15.

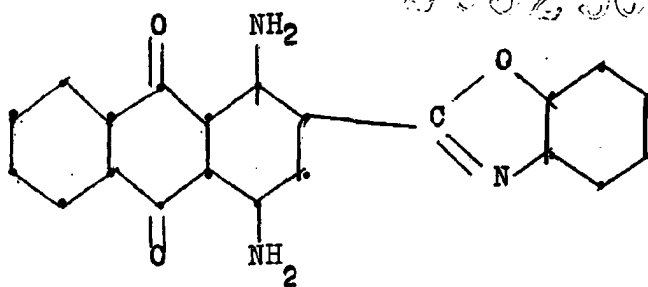
En los ejemplos siguientes, las partes, mientras no se indique lo contrario, significan partes en peso, los porcentajes, tantos por ciento sobre el peso, y las temperaturas se indican en grados Celsius.

20. E J E M P L O 1

Se muele en un molino de rodillos para constituir una pasta fina con un contenido de colorante de aproximadamente el 10%, una parte de una pasta acuosa del colorante de la fórmula



285296



5.

con aproximadamente una parte de lejía de celulosa al sulfito seca.

10.

100 partes de material fibroso de tereftalato de polietileno se purifican previamente durante una media hora en un baño, que sobre 1000 partes de agua contiene de 1 a 2 partes de sal sódica del ácido N-bencil- $\mu$ -heptadecil-bencimidazol-disulfónico y una parte de solución amoniacal concentrado-acuosa. Seguidamente se lleva el material a un baño de teñido de 3.000 partes de agua, en el que se disolvió la pasta de colorante obtenida, de acuerdo con el párrafo 1 bajo adición de 4 partes de sal sódica del ácido N-bencil- $\mu$ -heptadecilmencimidazol-disulfónico.

15.

La totalidad se calienta a 120° en un recipiente de presión y se mantiene a esta temperatura durante aproximadamente media hora. Seguidamente se enjuaga a fondo y

20.

en caso necesario, se lava entre 60 y 80° durante una media hora con una solución que sobre 1.000 partes de agua contiene una parte de sal sódica del ácido N-bencil- $\mu$ -heptadecil-bencimidazol-disulfónico. Se obtiene una

25.

coloración azul de excelente solidez a la sublimación y a la luz.



285296

E J E M P L O 2

- 100 partes de material fibroso de tereftalato de polietileno, se purifican previamente durante una media hora en un baño, que sobre 1.000 partes de agua, contienen de 1 a 2 partes de sal sódica del ácido N-bencil-mu-heptadecil-bencimidazol-disulfónico y 1 parte de solución de amoníaco concentrado-acuosa. Seguidamente el material se esponjó a 80° durante una media hora en un baño de color, que en 300 partes de agua contiene 15 partes de una mezcla de aproximadamente partes iguales de o-oxidifenilo, aceite de pino y aceite de rojo turco y 15 partes de ácido acético. Después se deja enfriar el baño a 50° y se añade la pasta de colorante obtenida de acuerdo con el ejemplo 1. Se hace hervir el baño en el término de media a tres cuartos de hora y se tiñe posiblemente a temperatura de ebullición durante una a una y media horas. Seguidamente se enjuaga a fondo y eventualmente se lava entre 60 y 80° durante media hora con una solución, que contiene sobre 1.000 partes de agua, una parte de sal sódica del ácido N-bencil-mu-heptadecil-bencimidazoldisulfónico. Se obtiene una coloración azul de solidez a la sublimación y a la luz excelentes.

E J E M P L O 3

Se mezclan,



285296

- 300 partes de goma arábiga (1:1)
- 300 partes de goma cristalina (1:2)
- 250 partes de agua
- 40 partes de ciclohexanona
- 5. 40 partes de tiodiglicol
- 50 partes de una solución al 10% de sal sódica del ácido m-nitrobencensulfónico
- 20 partes de una mezcla de oleato potásico y aceite de pino
- 10. 1000 partes.

- En 800 partes de este espesante de origen se introducen agitando hasta la total dispersión con ayuda de agitador rapido, 200 partes del colorante utilizado en el ejemplo 1. Con esta pasta se estampa tejido de tereftalato de polietileno. El tejido se seca tras el estampado y se gasea durante 45 minutos a tres cuartos de sobrepresión atmosférica, se enjuaga en agua fría durante 10 minutos, se centrifuga y se seca. Se obtiene un estampado azul sólido.
- 15.

E J E M P L O 4

20. 14 partes del colorante utilizado en el ejemplo 1, se muelen finamente en un molino de bolas con 126 partes de una solución neutra de 125 partes de ácido dinaftilmetandisulfónico en 1000 partes de agua.

- Se elabora un baño para impregnar de la siguiente
25. composición:



285296

200 partes de la pasta de colorante arriba descrita.

300 partes de alginato sódico 1:100

500 partes de agua

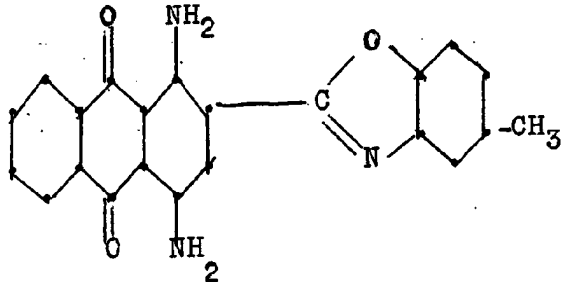
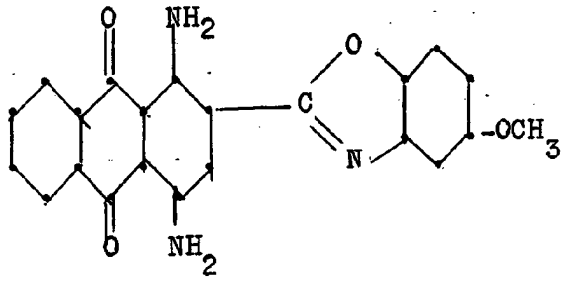
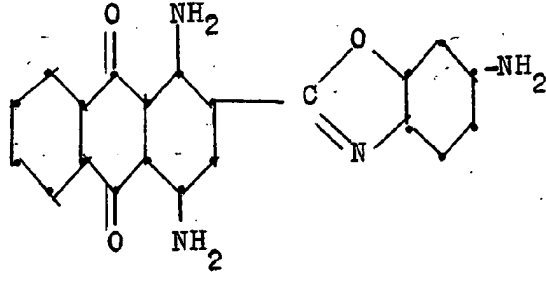
1000 partes.

5. Un tejido de poliester se impregna (dos pasadas) en el fular con el baño de tratamiento descrito, de forma que aumente su peso alrededor del 50 al 60% y luego se seca a 60°. Seguidamente, el tejido se somete a un termotrata-  
10. miento a la temperatura de 200 a 220° durante 15 a 120 segundos. A continuación se enjabona hirviendo durante 30 minutos con una solución de 5 g de jabón en un litro de agua y se acaba en forma usual (enjuagado, secado). Se obtiene una coloración azul pura de solidez característica.

- Si se tifie en lugar del colorante utilizado en el  
15. ejemplo 1 con uno de los colorantes indicados en la columna I de la siguiente table, se obtienen coloraciones muy sólidas a la luz y a la sublimación, con los tonos de color indicados en la columna II.

285296



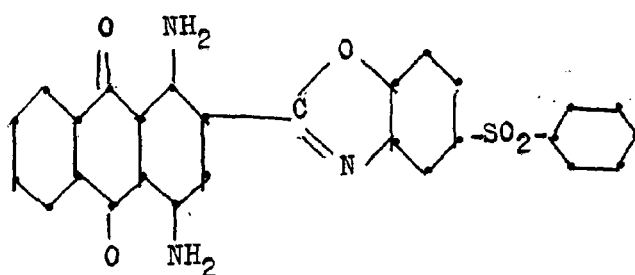
	I	II
5.	1 	azul
10.	2 	azul
15.	3 	azul

285296



5.

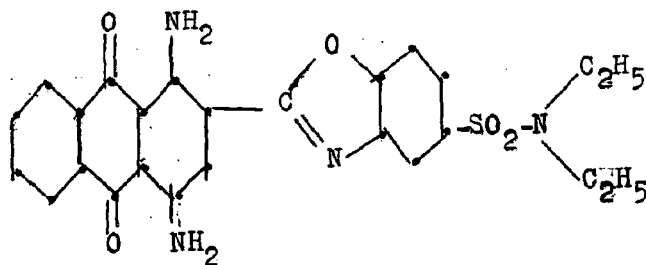
4



azul

10.

5

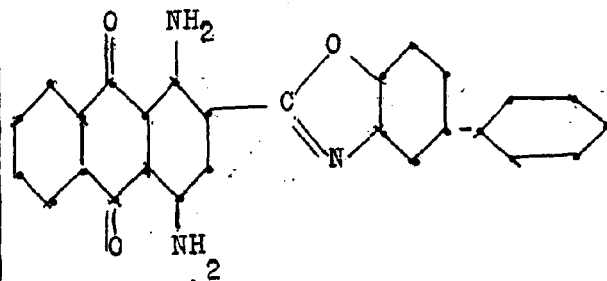


azul

15.

20.

6

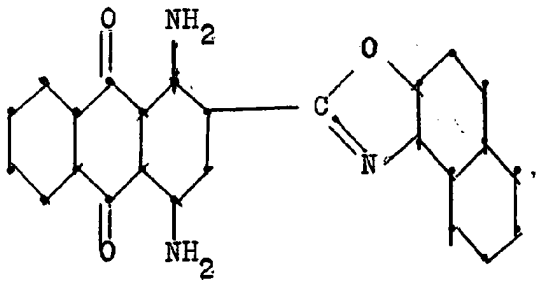
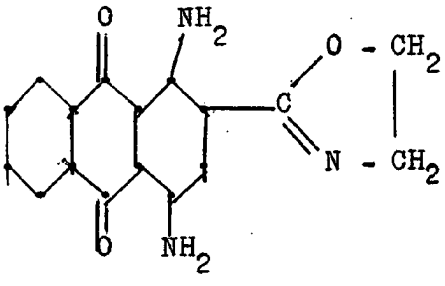
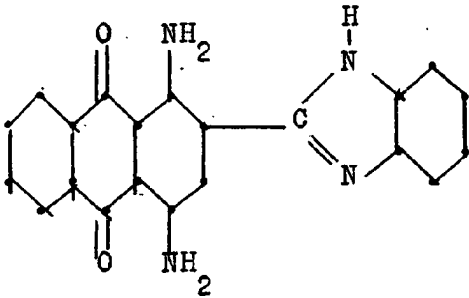


azul

25.

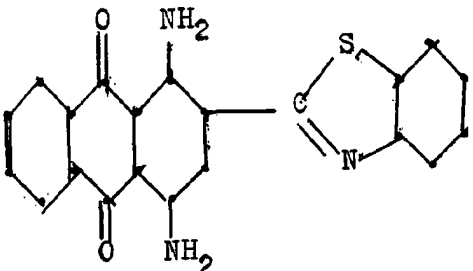
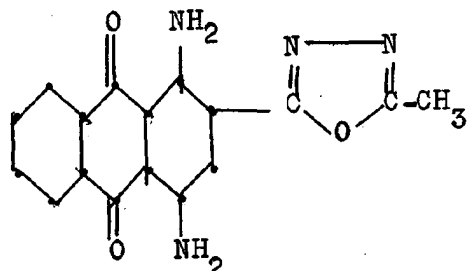
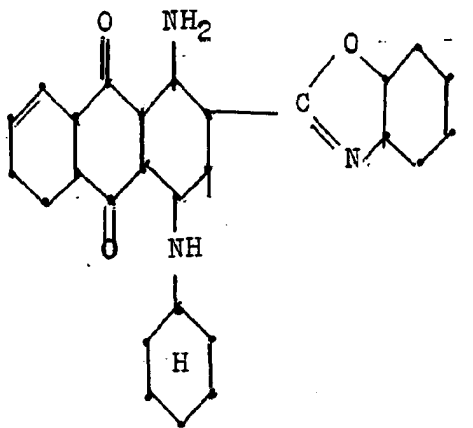


285296

	I	II	
5.			
7		verde	
10.			
15.	8		azul
20.			
25.	9		azul



285296

	I	II
5.		
10.		azul
15.		azul
20.		
25.		azul

285296



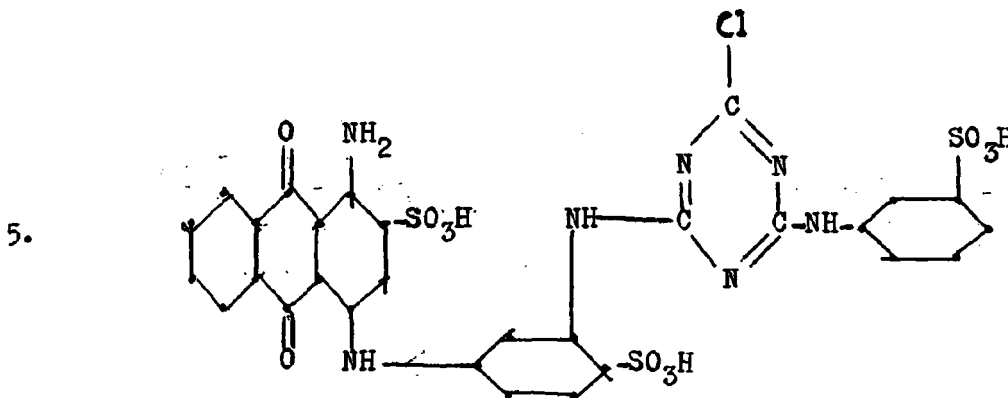
	I	II
5. 13	<chem>Nc1c2c(c3c1C(=O)C(=O)c3)oc4cc(Cl)nn42</chem>	rosa
10. 14	<chem>Nc1c2c(c3c1C(=O)C(=O)c3)oc4cc(O)nn42</chem>	violeta
15.		



285296

EJEMPLO 5

Se disuelven por ebullición en 400 partes de agua, 200 partes de urea y 20 partes del colorante de la fórmula



10. A esta solución se vierten 100 partes de una dispersión acuosa, que contiene 22 partes del colorante utilizado en el ejemplo 1 y 2 partes de sal sódica del ácido di-isobutilnaftalinsulfónico, se mezcla en un agitador rápido durante algunos minutos en el que se adicionen simultáneamente 100 partes de una solución de carbonato sódico al 20% y 400 partes de una solución de alginato sódico al 50%.

20. Con la solución espesa así obtenida se fulardea entre 50 y 60° un tejido de mezcla de 35 partes de algodón y 65 partes de fibras de tereftalato de polietileno, de forma que el género impregnado retenga en solución de colorante del 65 al 70% de su peso de origen, se seca y seguidamente se somete a un termotratamiento durante 1 minuto entre 200 y 210°.

Seguidamente se lava, a temperatura de ebullición



5. durante 20 minutos, en una solución que contiene 2 g por litro de un detergente exento de iones y 2 g por litro de carbonato sódico calcinado; se enjuaga y se seca. Se obtiene una coloración azul para de muy buenas propiedades de solidez.

E J E M P L O 6

10. 14 partes del colorante utilizado en el ejemplo 1 y 14 partes de indantrona diclorada, se muelen finamente en un molino de bolas con 28 partes de ácido dinaftilmendisulfónico y 84 partes de agua. Se elabora un baño para impregnar de la composición siguiente:

200 partes de la pasta de color arriba descrita

300 partes de alginato sódico 1:100

500 partes de agua.

1000 partes.

15. Un tejido de mezcla de poliester-algodón se impregna (dos pasadas) en el fular con el baño de tratamiento descrito, de forma que retenga al\_ rededor del 50 al 60% de su peso, y luego se seca a 60°. Seguidamente el tejido se somete a un termotratamiento a una temperatura de 200 a 220° durante 15 a 120 segundos y a continuación se trata
20. durante 10 minutos a 60° y luego durante 20 minutos a 50° en un baño, que contiene 4 g por litro de bisulfito sódico, 6 g por litro de lejía de sosa de 36° Beaumé y 30 g por litro de cloruro sódico. Luego se oxida, se enjuaga y se acaba de acuerdo con el ejemplo 1. Se obtie-
25. ne una coloración azul de solidez característica.



285296

REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de las solicitudes de patentes suizas nº 2091/62 del 21 de Febrero de 1962 y 1.125/63 del 30 de Enero de 1963, existiendo en ambas unidad de invención.

5.

1. Procedimiento para el teñido de material fibroso de poliésteres aromáticos, caracterizado, porque se utilizan como colorantes antraquinonas, que contienen en la posición 1 un grupo amino y en la posición 2 un radical heterocíclico que consta de 3 anillos condensados a lo sumo.

10.

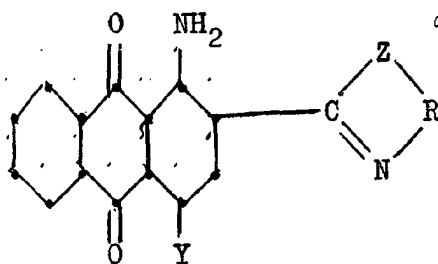
2. Procedimiento, conforme a lo definido en la reivindicación 1, caracterizado porque se utilizan colorantes en los que el radical heterocíclico contiene 2 heteroátomos en el heterociclo.

15.

3. Procedimiento, conforme a lo definido en las reivindicaciones 1 a 2, caracterizado porque se utilizan colorantes, que corresponden a la fórmula



285296



5. en la que

Y significa un átomo de hidrógeno, un grupo hidróxilo o un grupo amino eventualmente alquilado,

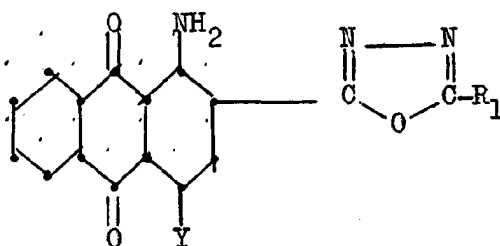
Z significa un átomo de azufre o un átomo de oxígeno o un grupo imino, y

10.

R significa un radical etileno o un radical o-fenileno que contiene 2 sustituyentes a lo sumo.

4. Procedimiento, conforme a lo definido en la reivindicación 1, caracterizado, porque se utilizan colorantes, que corresponden a la fórmula

15.



20.

en la que

R<sub>1</sub> significa un radical alquilo inferior o de benceno e

Y tiene la significación arriba indicada.



285296

5. Procedimiento, conforme a lo definido en la reivindicación 3, caracterizado porque se utilizan colorantes, en los que el radical heterocíclico pertenece a la serie oxazol.

5. 6. Procedimiento, conforme a lo definido en la reivindicación 3, caracterizado, porque se utilizan colorantes, en los que el radical R de la fórmula arriba citada, significa un radical o-fenileno, que puede llevar como sustituyentes, radicales

10.                   alquilo,  
                      álcoxi  
                      amino,  
                      arilsulfónilo,  
                      amidosulfónilo  
15.                   o átomos de halógeno.

7. Procedimiento para el teñido de material fibro-  
de poliésteres aromáticos.

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

20.

Madrid, a 20 de Febrero de 1963

CIBA SOCIETE ANONYME

p.a.

JAIME ISERN

P. P.