



P A T E N T E
D E
I N V E N C I Ó N

por "PROCEDIMIENTO PARA TEÑIR Y ESTAMPAR MATERIALES FIBROSOS DE POLIOLEFINAS NIQUELADAS", 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 de poliolefinas (como polietileno, polipropileno o poliisobutileno) niqueladas, si se emplean colorantes insolubles en agua de la fórmula

5.

1) $A - N = N - B$

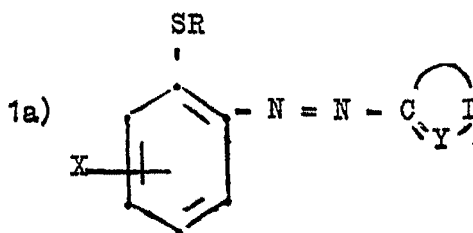
donde

A significa un radical bencénico que presenta en posición



orto respecto al grupo azoico un grupo alkilmercapto, fenalkilmercapto o fenilmercapto, y

5. B significa un radical heterocíclico que está ligado al grupo azoico por medio de un átomo de carbono, el cual a su vez está ligado a un átomo de nitrógeno ligado heterocíclicamente o a un grupo carbonilo enolizable. Así pues, los colorantes que, en selección más estricta, entran en consideración pueden caracterizarse por la fórmula que sigue:



10. donde

X representa un átomo de hidrógeno o de halógeno o un grupo alkilo o alcoxi,

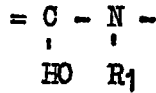
R representa un radical alkilo (eventualmente substituído por grupos carbalcoxi, ciano o fenilo) o un radical bencénico,

15.

D representa la agrupación atómica necesaria para el cierre de un anillo heterocíclico de 5 o 6 miembros, que contiene únicamente átomos de C y de N, e

Y representa el miembro =N- o

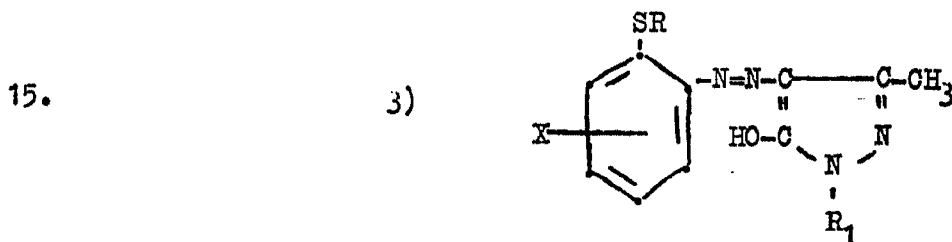
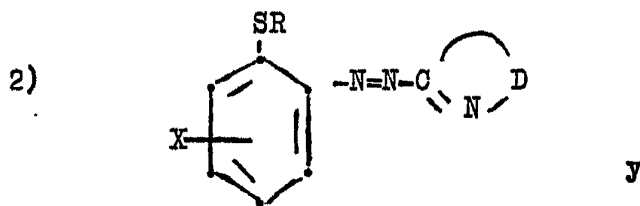
310124



en que R_1 significa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo o un grupo fenilo.

5. Las poliolefinas utilizables según este procedimiento contienen como compuesto de níquel preferentemente sales de níquel, por ejemplo estearato de níquel, acetato de níquel o tiocarbamato de níquel. Las poliolefinas modificadas metálicamente contienen por lo general tales compuestos como protección contra la irradiación ultravioleta, en cantidades de 0,05 a 2%, aproximadamente.
- 10.

Los colorantes utilizables según este procedimiento corresponden preferentemente a una de las fórmulas:





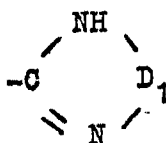
310124

donde

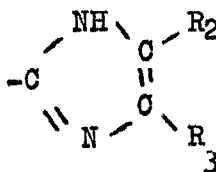
- R significa un radical alquilo (eventualmente substituído por grupo carbalcoxi, ciano o fenilo) o un radical ben-
cénico,
- 5. X significa un átomo de hidrógeno o de halógeno o un grupo
alquilo o alcoxí,
- D significa la agrupación atómica necesaria para el cierre
de un anillo heterocíclico de 5 o 6 miembros que contiene
únicamente átomos de carbono y de nitrógeno y
- 10. R₁ significa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo o fe-
nilo.

De los colorantes de la fórmula 1) tienen predo-
minante interés los tipos en que B denota un radical de la
fórmula

15.



y en particular un radical de la fórmula



donde

310124

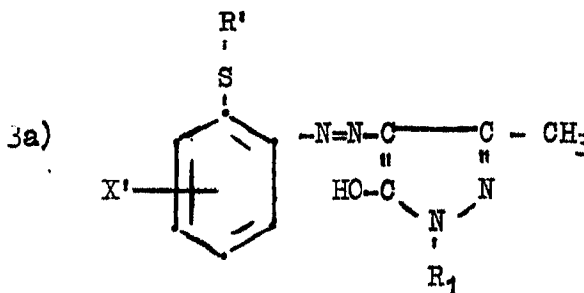


D₁ significa la agrupación atómica necesaria para el cierre de un anillo heterocíclico de 5 o 6 miembros que contiene solamente átomos de carbono y de nitrógeno, en tanto que

5. R₂ y R₃ significan grupos alkilo o fenilo.

Según una modalidad particularmente preferida para la realización de este invento, entran en cambio en consideración los colorantes de la fórmula 3) que corresponden a la fórmula 3a) siguiente:

10.



En esta fórmula:

15.

R₁ significa un átomo de hidrógeno, un grupo alkilo (preferentemente con 10 átomos de carbono a lo sumo), un grupo fenilo, un grupo fenilo halogen-substituído o un grupo fenilo alkilo-substituído,

R' significa un grupo metilo o un grupo fenilo, y

X' significa hidrógeno o un átomo de halógeno.

Los colorantes de este invento se obtienen si se copula un aminobenceno, que presenta en posición orto respecto al grupo



amino un grupo alkilo o fenilmercapto, con un componente azoico heterocíclico.

Como ejemplos de o-aminoalkil- o -fenil-mercaptanos, cabe citar:

5. el 1-amino-2-metilmercapto-benceno,
el 1-amino-2-etilmercapto-benceno,
el 1-amino-2-fenilmercapto-benceno,
el 1-amino-2-bencilmercapto-benceno,
el 1-amino-2-cianoetilmercapto-benceno,
10. el 1-amino-2-carbometoximetilmercapto-benceno,
el 1-amino-2-etilmercapto-5-nitrobenceno,
el 1-amino-2-metilmercapto-5-clorobenceno,
el 1-amino-2-metilmercapto-5-metoxibenceno,
el 1-amino-2-metilmercapto-5-metilbenceno,
15. el 1-amino-2-metilmercapto-4-clorobenceno,
el 1-amino-2-metilmercapto-4-metilbenceno,
el 1-amino-2-metilmercapto-4-metoxibenceno,
el 1-amino-2-metilmercapto-4,5-dimetilbenceno,
el 1-amino-2-metilmercapto-5-trifluorometil-benceno,
20. el nitrilo de ácido 1-amino-2-metilmercapto-bencen-5-carboxílico,
el 1-amino-2-n-butylmercapto-5metilbenceno,
la fenilamida de ácido 2-amino-feniltioglicólico,
el sulfúro de 2-amino-2',3',4'-triclorodifenilo,
25. el sulfuro de 2-amino-4-metil-difenilo,
el sulfuro de 2-amino-5-metil-difenilo,
el sulfuro de 2-amino-2',5-dimetil-4'-cloro-difenilo,
el sulfuro de 2-amino-4'-metil-difenilo y
el éster etílico de ácido 2-aminodifenilsulfuro-2'-carboxílico.
- 30.

310124



Como ejemplos de componentes azoicos cabe citar los siguientes:

- el 4,5-dimetil-1,3-imidazol,
- el 4,5-difenil-1,3-imidazol,
- 5. el 4-metil-5-fenil-1,3-imidazol,
- el bencimidazol,
- la 3-metil-pirazolona-5,
- la 1,3-dimetil-pirazolona-5,
- la 1-etil-3-metil-pirazolona-5,
- 10. la 1-n-butil-3-metil-pirazolona-5,
- la 1-n-hexil-3-metil-pirazolona-5,
- la 1-n-octil-3-metil-pirazolona-5,
- la 1-fenil-3-metil-pirazolona-5,
- la 1-(p-clorofenil)-3-metil-pirazolona-5 y
- 15. la 1-(p-metilfenil)-3-metil-pirazolona-5

La reacción de los compuestos diazoicos con los componentes de copulación se efectúa con ventaja en medio acuoso y, de conveniencia, en medio ácido. Se recomienda aquí como norma amortiguar el exceso de ácido mineral en el curso de la reacción por medio de aditivos apropiados, como acetato sódico, bicarbonato sódico o piridina. En muchos casos puede también ser ventajoso efectuar la reacción en un disolvente orgánico, como por ejemplo ácido acético glacial, piridina, dimetilformamida, benceno o acetona.

- 25. Para teñir, los colorantes citados se emplean convenientemente en forma finamente dividida y se tiñe con adición de dispersantes, como jabón, lejía residual de celulosa sulfítica o detergentes sintéticos, o de una combinación de diversos agentes humectantes y dispersantes. Por lo general es conveniente transformar los colorantes que se han de
- 30.



- emplear, antes de la tinción, en un preparado tintóreo que contenga un dispersante y colorante finamente dividido, de tal forma que al diluir los preparados tintóreos con agua se origine una dispersión fina. Los preparados tintóreos de este
5. tipo pueden obtenerse de manera conocida, por ejemplo mediante reprecipitación del colorante en ácido sulfúrico y molien- da de la suspensión así obtenida con lejía residual sulfítica, y en ocasiones también mediante molienda del colorante en dispositivos molturadores de gran eficacia, en forma seca o húme- da y con o sin adición de dispersantes durante la molturación.
- 10.

- Se tiñe convenientemente en dispersión acuosa, a temperaturas cercanas al punto de ebullición del baño tin- tóreo, ventajosamente a la temperatura de ebullición, en pre- sencia de un humectante. Resulta ventajoso ajustar el baño
15. tintóreo a ligera acidez (lo mejor a pH 4-7 aproximadamente), por ejemplo mediante adición de sustancias débilmente ácidas, como el ácido acético, el ácido fórmico o el sulfato amónico. Cabe suponer que durante la operación tintórea el colorante reacciona con los compuestos metálicos contenidos en la fibra, formando un complejo metálico.
- 20.

- En lugar de la tinción, según el procedimiento aquí expuesto los colorantes indicados pueden aplicarse también por fulardeo o estampación. Con tal fin se emplea, por ejemplo, una tinta de imprimir que además de los agentes coadyuvantes
25. usuales en la estampación, como humectantes y espesantes, con- tiene el colorante finamente disperso.

Por el procedimiento aquí expuesto se obtienen

310124

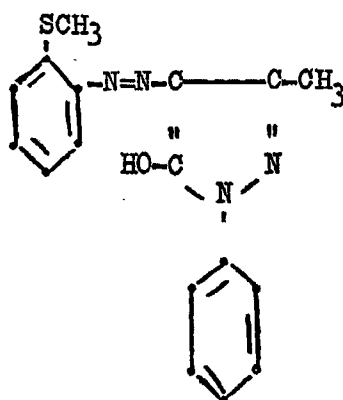


tinturas y estampados plenos e intensos, de extraordinarias propiedades de solidez, en particular excelente solidez a la luz y a la limpieza en seco, solidez a la sublimación, al almacenamiento y al frote.

- 5. 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 expresadas en $^{\circ}\text{C}$.

EJEMPLO 1.

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



- 15. con 1 parte aproximadamente de lejía residual de celulosa sulfítica, seca, o de otro dispersante apropiado, en un molino de rodillos, hasta formar una pasta fina, con un contenido de colorante al 10%.

- 20. 100 partes de polipropileno niquelado se depuran previamente, durante media hora en un baño que contiene por 1000 partes de agua 1 a 2 partes de la sal sódica del ácido N-bencil- μ -heptadecil-bencimidazol-disulfónico y 1 parte de solución acuosa concentrada de amoníaco. A continuación se pone el material en un baño tintóreo que contiene, por 2000 partes de agua, 10 partes de la pasta

310124



colorante obtenida según el párrafo 1, 3 partes de la sal sódica del ácido N-bencil- μ -heptadecilbencimidazol-disulfónico y 1 parte de ácido acético al 40%. Se calienta durante 1 hora en ebullición y luego se enjuaga y se seca el material teñido. Se obtiene una

5. tintura amarilla de gran solidez a la luz y a la limpieza en seco.

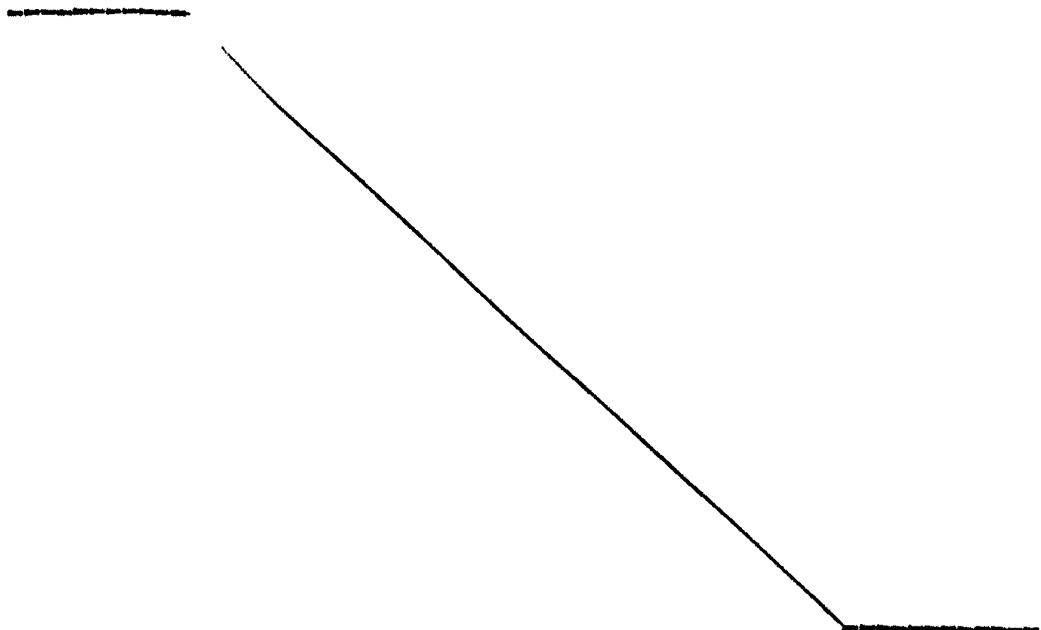
El colorante utilizado en los párrafos anteriores, puede obtenerse como sigue:

13,9 partes de 2-aminotioanisol se disuelven en 200 volúmenes de agua y 40 volúmenes de ácido clorhídrico concentrado y se enfría hasta temperatura de 0 a 5°. Se instilan 25 volúmenes de solución 4-n de nitrito sódico y se hace afluir la solución diazoica así obtenida a una solución de 17,4 partes de 1-fenil-3-metil-5-pirazolona en 40 volúmenes de solución de hidróxido sódico al 30% y 150 volúmenes de agua. Terminada la copulación,

10. se separa por filtración el colorante precipitado.

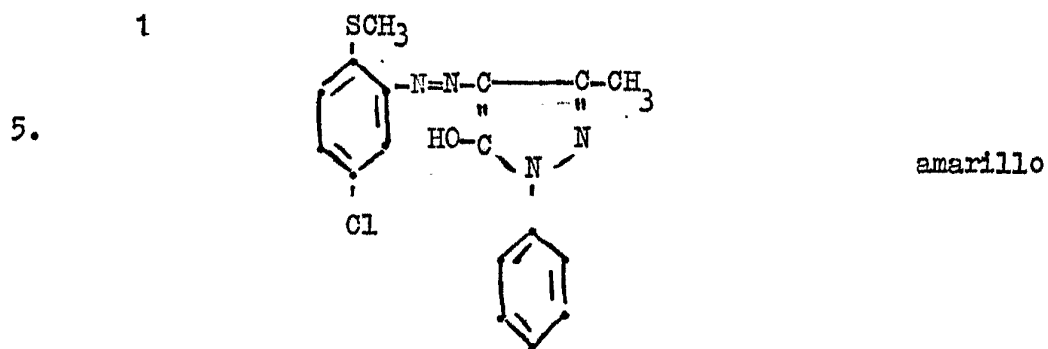
15.

En la Tabla que sigue se reseñan una serie de otros colorantes que dan sobre las fibras de polipropileno niquelado tinturas de buena solidez a la luz y a la limpieza en seco, en los matices que se indican.

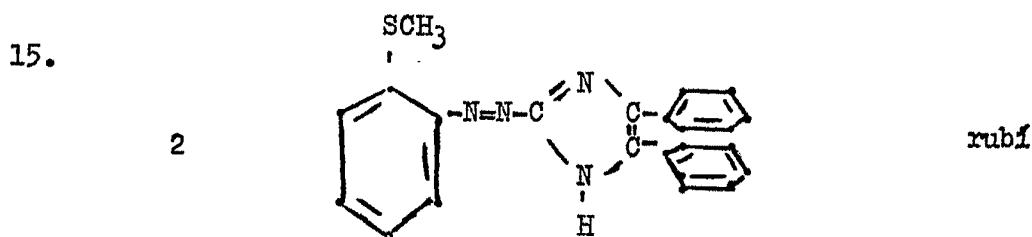




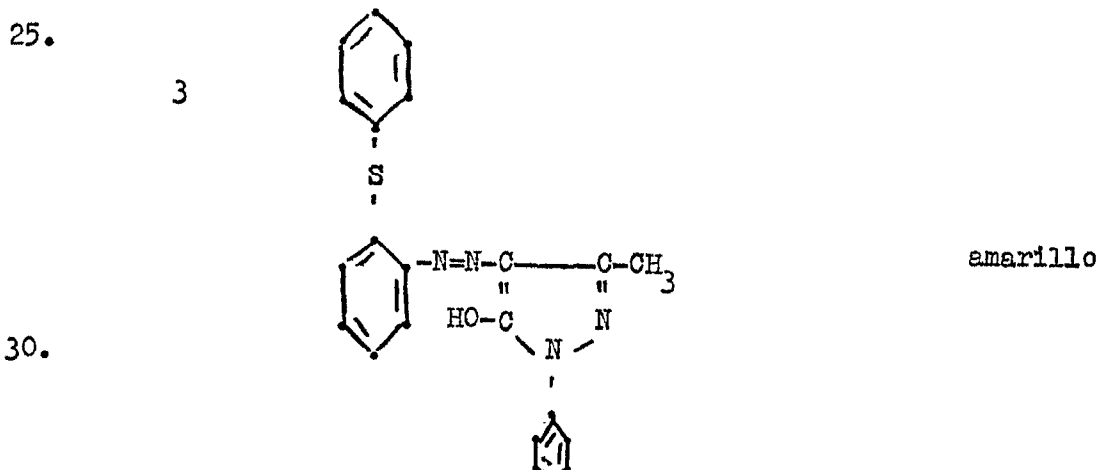
Nº Colorante Matiz



10.



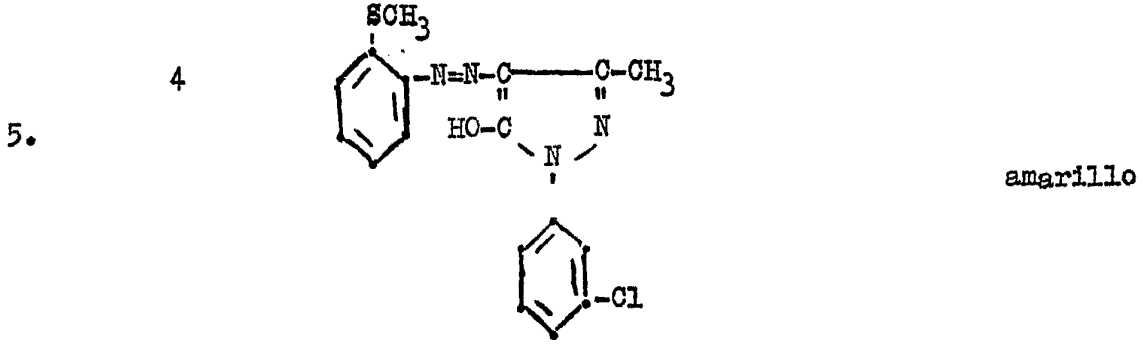
20.



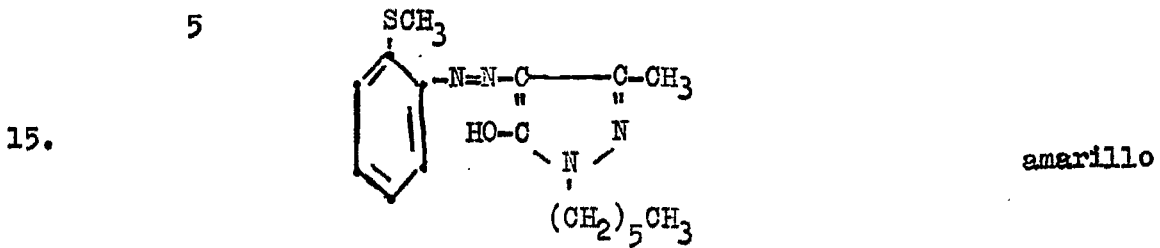


310124

No	Colorante	Matiz
----	-----------	-------



10.



20.

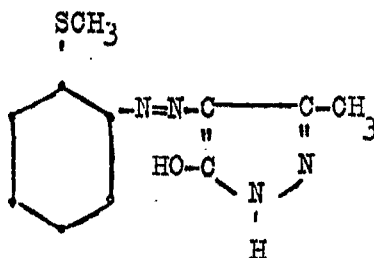
Los colorantes reseñados en la Table anterior pueden obtenerse, según procedimiento conocido, por diazoción de la amina correspondiente y copulación del compuesto diazoico con el componente azoico correspondiente, conforme a las indicaciones del párrafo 3.



310124

EJEMPLO 2.

En un molino de rodillos se muele una parte de una pasta acuosa del colorante de la fórmula



5. con una parte, aproximadamente, de ácido 1,1'-dinaftilmetan-2,2'-disulfónico, hasta formar una papilla fina, con un contenido de colorante del 10%. Se mezclan entonces

- | | |
|-----|---|
| | 60 partes de esta papilla |
| 10. | 350 " de agua fría |
| | 50 " de urea |
| | 500 " de una solución acuosa al 5% de alginato sódico |
| | <u>40 " de sulfato amónico</u> |
| | 1000 partes |

15. en un agitador rápido. Con la pasta de estampar así obtenida, se estampa un tejido de polipropileno niquelado. Después de la estampación, se seca el tejido, se le vaporiza durante 30 minutos, se le enjuaga durante 10 minutos en agua fría, se le centrifuga y se le trata durante 10 minutos, a 60%, con una solución que contiene por litro de agua 2 g del producto de condensación de 9 moles

20.

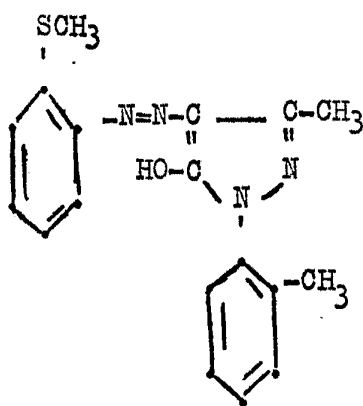


310124

de óxido de etileno por 1 mol de nonilfenol. Se obtiene una tintura amarilla, de muy buenas propiedades de solidez.

EJEMPLO 3.

5. En un molino de rodillos se muele una parte de una pasta acuosa del colorante de la fórmula



con 1 parte, aproximadamente, de un ácido 1,1'-dinaftilmetan-2,2'-disulfónico, hasta formar una papilla fina con un contenido de colorante de 10%. Se mezcla entonces

- 100 partes de esta papilla
 - 200 partes de una solución acuosa al 2,5% de alginato sódico
 - 700 partes de agua
 - 1000 partes
-

15. Con la mezcla se fulardea a 20-30° un tejido de polipropileno niquelado, que a continuación se trata durante 30 minutos en una atmósfera de vapor acetificada, a unos 110°.

= 15 =

3 1 0 1 2 4



Luego se enjuaga el tejido y se le enjabona. Se obtiene una tintura de color amarillo intenso, con muy buenas propiedades de solidez.

= . =



310124

N O T A

Descrito el objeto de la invención, se declara nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridades suizas números 2848/64 del 5 de Marzo de 1964 y nº 1066/65 del 26 de Enero de 1965, existiendo en ambas unidad de invención:

5. 1. Procedimiento para teñir y estampar materiales fibrosos de poliolefinas niqueladas, caracterizado por emplearse colorantes insolubles en agua, de la fórmula



donde

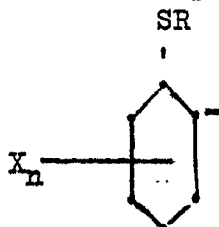
10. A significa un radical bencénico que presenta en posición orto respecto al grupo azoico un grupo alquil-, fenil-, o fenil-mercapto, y

15. B significa un radical heterocíclico, ligado al grupo azoico por medio de un átomo de carbono, el cual a su vez está ligado a un átomo de nitrógeno ligado heterocíclicamente o a un grupo carbonilo enolizable.

2. Procedimiento, como se define en la reivindicación 1, caracterizado por emplearse colorantes de la fórmula indicada en que A significa el radical de la fórmula



310124



donde

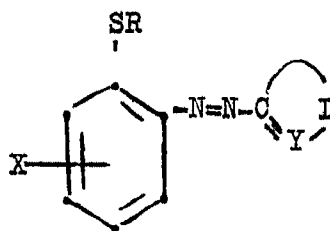
R significa un radical alquílico (eventualmente substituído por grupos de fenilo, ciano, carbalcoxi o carbamido) o un radical bencénico,

5. X significa un átomo de hidrógeno o de halógeno o un grupo alkilo o alcoxi inferior, y

n significa uno o dos.

3. Procedimiento, según las reivindicaciones precedentes, caracterizado por emplearse colorantes insolubles en agua, de la fórmula

10.



donde

X significa un átomo de hidrógeno o de halógeno o un grupo alkilo o alcoxi,

R significa un radical alquílico (eventualmente substituído por grupos carbalcoxi, ciano, o fenilo) o un radical bencénico,

15.

310124

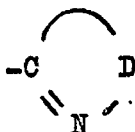


D significa la agrupación atómica necesaria para el cierre de un anillo heterocíclico de 5 o 6 miembros que contiene solamente átomos de carbono y de nitrógeno, e

5. Y significa el miembro =N- o $\begin{matrix} \text{=C} & \text{---} & \text{N-} \\ | & & | \\ \text{OH} & & \text{R}_1 \end{matrix}$, donde R₁ representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo o un grupo fenilo.

4. Procedimiento, como se define en las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por emplearse colorantes de la fórmula indicada en que B significa un radical de la fórmula

10.

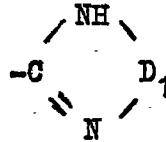


donde

15. D significa la agrupación atómica necesaria para el cierre de un anillo heterocíclico de 5 o 6 miembros que contiene solamente átomos de carbono y de nitrógeno.

5. Procedimiento, como se define en las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por emplearse colorantes de la fórmula indicada en que B significa un radical de la fórmula

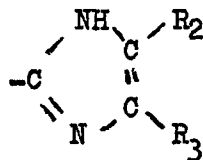
310124



donde

D_1 significa la agrupación atómica necesaria para el cierre de un anillo heterocíclico de 5 o 6 miembros que contiene solamente átomos de carbono y de nitrógeno.

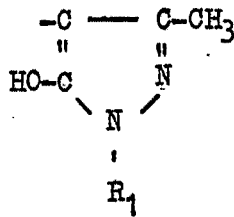
5. 6. Procedimiento, como se define en las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por emplearse colorantes de la fórmula indicada en que B significa un radical de la fórmula



donde R_2 y R_3 significan radicales alifáticos o fenílicos.

10. 7. Procedimiento, como se define en las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por emplearse colorantes de la fórmula indicada en que B significa un radical de la fórmula

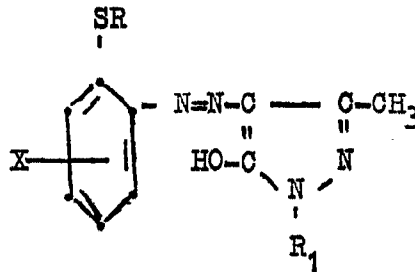
310124



donde

R₁ significa un átomo de hidrógeno o un grupo alifático o fenílico.

8. Procedimiento como se define en las reivindicaciones 5. 1 a 3, caracterizado por emplearse colorantes de la fórmula



donde

- R significa un radical alifático (eventualmente sustituido por grupos carboxilo, ciano o fenilo) o un radical bencénico,
10. X significa un átomo de hidrógeno o de halógeno o un grupo alquilo o alcoxi,

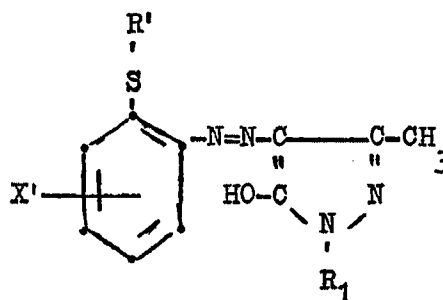


310124

D significa la agrupación atómica necesaria para el cierre de un anillo heterocíclico de 5 o 6 miembros que contiene solamente átomos de carbono y de nitrógeno, y

5. R_1 significa un átomo de hidrógeno o un grupo alquílico o fenílico.

9. Procedimiento, como se define en la reivindicación 7, caracterizado por emplearse colorantes de la fórmula



10. donde

R_1 significa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo (preferentemente con 10 átomos de carbono a lo sumo), un grupo fenilo, un grupo fenilo halogen-substituído o un grupo fenilo alquil-substituído,

15. R' significa un grupo metilo o un grupo fenilo, y

X' significa hidrógeno o un átomo de halógeno.

310124



10. Procedimiento para teñir y estampar materiales fibrosos de poliolefinas niqueladas.

Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de 22 hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

5.

Madrid, a 4 de Marzo de 1965

p.a.

JARNE IBERIA

P. P.