

33582⁴



PATENTE DE INVENCION

Le A 9841-Sp.

Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para teñir o estampar materiales -
textiles sintéticos".

- - - - -

Solicitante: FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad -
alemana, residente en Leverkusen-Bayerwerk, Alema-
nia.

- - - - -

Se ha encontrado que sobre materia
les textiles sintéticos de poliésteres, acetato de -
celulosa o poliamidas pueden obtenerse teñiduras de
buenas propiedades de resistencia, si se tratan es-
5. tos materiales con compuestos orgánicos de Cu, Ni, -

335824



Zn o Co prácticamente insolubles en agua y con isocin-
doleninas, de las cuales, bajo las condiciones de -
los procedimientos de teñir y/o de secar de materia-
les textiles, pueden obtenerse ftalocianinas, y que
5. subsiguientemente sobre las fibras por un tratamien-
to térmico, eventualmente en presencia de agentes re-
ductores se producen ftalocianinas.

Los compuestos orgánicos de Cu, Ni,
Zn o Co a aplicar de acuerdo con el invento, pueden
10. prepararse según métodos conocidos por reacción de so-
luciones acuosas o acuoso-metanólicas con soluciones
metanólicas de agentes formadores de complejos, tales
como por ejemplo ácidos carboxílicos, aminas, enoles
o fenoles. Preferiblemente se emplean compuestos de
15. quelato de Cu, Ni, Zn o Co.

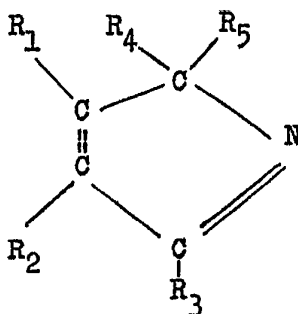
De la serie de estos quelatos me-
tálicos de aplicación preferida sean citados los com-
plejos de Cu, Ni, Zn o Co de acetilacetona, benzoila-
cetona, propionilacetona, 1,1,1-trifluorpentan-2,4-
20. diona, furoilacetona, salicilaldoxima, 2-hidroxi-ace-
tofenoxima, 5-clorosalicilaldoxima, 2-hidroxi-benzo-
fenonoxima, 8-hidroxiquinolina, 4-hidroxibenzotiazol,
N-nitroso-fenilhidroxilamina, ácido salicílico, sul-
furo de bis-(2-hidroxifenil), sulfóxido de bis-(2-hi-
25. droxifenil), bis-(2-hidroxifenil)-sulfona, 2'-hidro-
xifenil-benzotiazol, ditiocarbamatos o ácidos de hi-
droxama.

Los complejos metálicos pueden -
contener, por cada mol de metal, uno o dos restos or-
30. gánicos en su molécula.

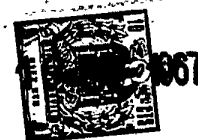
335824



Para el procedimiento de acuerdo con la invención convenientemente se aplican isoindoleninas que en una de sus formas tautómeras pueden ser caracterizadas por la siguiente fórmula general,



5. En esta fórmula, R_1 y R_2 representan substituyentes eventualmente enlazados entre sí en forma de anillo, pudiendo tratarse aquí por ejemplo de restos de hidrocarburos, tales como por ejemplo - los restos alquilo de bajo peso molecular, tales como
10. los restos metilo y etilo. Si hay una ligadura en forma de anillo de los restos R_1 y R_2 , por ejemplo - anillos de 5 o 6 miembros, entonces los restos R_1 y R_2 pueden formar también, conjuntamente con los dos átomos vecinos de carbono, sistemas de anillos aromáticos, que en el caso dado pueden contener heteroátomos, tales como azufre o nitrógeno. Estos restos, a su vez, pueden estar substituídos ulteriormente, -
15. por ejemplo por restos aromáticos, tales como restos fenilo o alcoxi.
20. El resto R_3 puede representar por ejemplo un grupo amino eventualmente substituído u otro resto orgánico, tal como un grupo alcoxi.



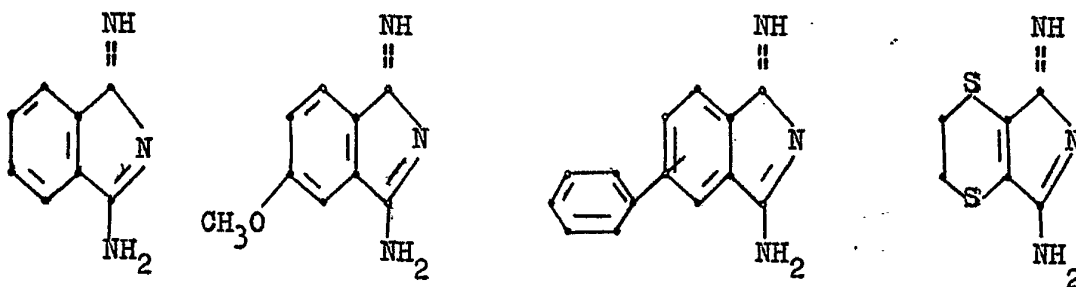
Los restos R_4 y R_5 pueden representar también grupos amino eventualmente substituidos o grupos alcoxi o bien los restos R_4 y R_5 juntos pueden representar un grupo imino eventualmente substituido. Ejemplos de isoindoleninas a aplicarse según el invento, están descritos por Baumann, Bienert, - Rösch, Vollmann y Wolff en *Angewandte Chemie*, año 68 (1956), páginas 133-150.

Además, puede aplicarse tales como

10. puestos que en el resto de isoindolenina contienen - uno o dos grupos alcoxi, tales como por ejemplo los grupos metoxi y etoxi, que eventualmente contienen - substituyentes ulteriores, tales como por ejemplo - grupos hidroxil.

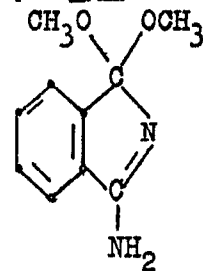
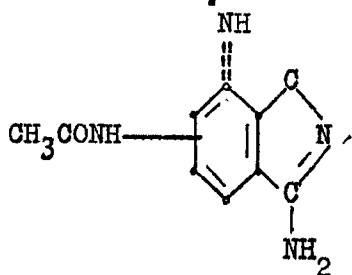
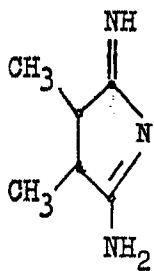
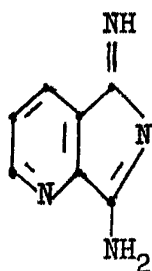
15. Las indoleninas aplicadas según el invento, no necesitan ser utilizadas en forma pura, sino que también pueden ser empleadas en forma de una mezcla, tales como las obtenidas por ejemplo en la - preparación a partir de los correspondientes dinitri - los.

20. Son ejemplos de las isoindoleninas aplicadas según el invento, las siguientes:



335824

19 FEB 1967



Los compuestos aquí citados pueden ser aplicados individualmente o en mezclas.

- Como ya se ha mencionado, para teñir, respectivamente estampar, son apropiados particularmente materiales textiles de poliésteres, tales como por ejemplo tereftalato de polietileno o de 1,4-bis-hidroximetilciclohexano y ácido tereftálico o policarbonatos hasta por ejemplo 4,4-dihidroxifenil-dimetil-metano. Además, son apropiados materiales de fibras de 2 1/2- acetato de celulosa o triacetato de celulosa o materiales de fibras de poliamidas.

- El procedimiento es apropiado también para teñir tejidos mixtos, tales como por ejemplo de poliésteres y algodón. Para teñir el componente de celulosa en los tejidos mixtos, se aplican los compuestos orgánicos o inorgánicos hidrosolubles de Cu, Ni, Zn o cO, conocidos de la literatura.

- Con el procedimiento según la invención se obtienen teñiduras o estampados muy brillantes de muy buena resistencia a la luz.

En sus detalles, el procedimiento puede ser llevado a cabo de tal manera que se aplica el compuesto metálico orgánico según procedimientos conocidos a los materiales textiles sintéticos antes

335824



de la aplicación o simultáneamente con la aplicación de las isoindoleninas y entonces se someten los materiales textiles a un tratamiento térmico.

5. En esto, es ventajoso que los compuestos orgánicos de Cu, Ni, Zn o Co, estén presentes en condición finamente dispersa, lo que se logra por trituración o amasamiento de los productos en bruto conjuntamente con agentes dispersantes.

10. Los compuestos metálicos orgánicos pueden encontrar aplicación en suspensión acuosa neutra hasta debilmente ácida. Preferiblemente se los aplican a temperaturas de 90-130°C al material a teñir. A temperaturas de hasta 100°C, en el caso de materiales de fibras fuertemente hidrófobas, por ejemplo en el caso de materiales de poliésteres, policarbonatos o triacetato de celulosa, es ventajoso agregar las llamadas sustancias portadoras. Son sustancias portadoras usuales, por ejemplo triclorobenzol, diclorobenzol, difenilo, difeniléter, ésteres de ácidos carboxílicos o ácidos oxicarboxílicos. Además, es conveniente agregar a los baños de tratamiento agentes dispersantes; son apropiados productos corrientes en el comercio, tales como productos de lejía de desecho de celulosa de sulfito, productos de condensación de alcoholes de elevado peso molecular y de óxido de etileno, éteres poliglicólicos de amidas aromáticas de ácidos grasos, productos de condensación de ácidos sulfónicos aromáticos o combinaciones con éstos. Los compuestos orgánicos de Cu, Ni, Zn o Co pueden ser aplicados también en forma de su suspen-

15.

20.

25.

30.

335824

19 FEB 1951



- sión o solución acuosa a la temperatura ambiente por impregnación de los tejidos en el Foulard. En este caso es conveniente que a continuación del secamiento los tejidos sean sometidos a un breve tratamiento con calor seco, por ejemplo a temperaturas de 140-215°C dentro de 30 segundos hasta 5 minutos. Con esto, los compuestos metálicos en la proximidad del punto de reblandecimiento de los materiales sintéticos se hacen entrar en las fibras por disolución; este proceso se conoce bajo el nombre "proceso termosol".
- 5.
- 10.

- Las isoindoleninas pueden ser aplicadas, conjuntamente con los compuestos orgánicos de Cu, Ni, Zn o Co o después de la aplicación de estos compuestos, según procedimientos en sí conocidos, por ejemplo por impregnación en el Foulard, a los materiales a teñir.
- 15.

- Para ello, las isoindoleninas convenientemente son disueltas en agua bajo adición de disolventes orgánicos, tales como alcoholes, polialcoholes o poliéteres, por ejemplo éteres poliglicólicos. Los baños acuosos de impregnación pueden contener todavía adiciones de agentes dispersantes, tales como úrea.
- 20.

- Después de la aplicación de los compuestos orgánicos de Cu, Ni, Zn o Co, así como de las isoindoleninas como componentes de reacción, procede la condensación para la formación del correspondiente complejo de ftalocianina por un tratamiento térmico de los tejidos impregnados. Para ello, los tejidos preliminarmente secados pueden ser sometidos
- 25.
- 30.

335824



por ejemplo a un proceso termosol a temperaturas de 140-215°C dentro de 30 segundos hasta 5 minutos.

5. Los colorantes de ftalocianinas -
formados sobre los materiales a teñir, subsiguiente-
mente pueden ser sometidos a un tratamiento posterior
usual. A los baños de tratamiento posterior conve-
nientemente se agregan agentes reductores, al objeto
de eliminar productos secundarios de reacción adheren-
tes a la superficie de fibras.

10. Si se desea, sobre los materiales
a teñir pueden lograrse también reservas, aplicándose
a los mismos por ejemplo una reserva de estampado an-
terior o posterior que como componente activo contie-
ne una amina alifática, tal como por ejemplo dieti-
lentríamina o etanolamina, que reaccionan con las -
15. isoindoleninas bajo formación de productos de conden-
sación no teñidas que son eliminados en el tratamien-
to posterior de los materiales teñidos. Las pastas
de estampado de reserva pueden contener también to-
20. davía otros colorantes para la obtención de efectos
de reserva de color.

Ejemplo 1

25. 0,4 g de 1:2-acetilacetato de -
cobre en forma finamente dispersa son introducidos -
bajo agitación en 1000 ml de agua que contienen 1 g
de un producto de condensación de un ácido naftalinsul-
fónico con formaldehído. En esta dispersión se tra-
tan 25 g de un tejido de un material de poliamida, -
en tal forma que se lo introduce en la misma en frío,
30. que se lo calienta dentro de 30 minutos a 100°C y que



335824

se lo trata a esta temperatura todavía durante 60 minutos. Después de un enjuague en caliente, se seca el tejido y subsiguientemente se lo impregna en el Foulard con la siguiente solución:

- 5. 10 g de l-amino-3-imino-isoindolenina
- 10 g de metanol
- 10 g de éter bencil-p-oxidifenilpoliglicólico
- 30 g de trietilenglicol
- 70 g de úrea
- 10. 870 g de agua
- 1000 g

Entonces se seca el tejido a 60-70°C y subsiguientemente se lo calienta durante 5 minutos a 160°C.

- 15. Después del enjuague, se somete el tejido a un tratamiento posterior con 1,5 ml de ácido fórmico y 1 ml de una solución de bisulfito de sodio 38° Be' en 1000 ml de agua durante 10 minutos a 80°C. Después del enjuague, se efectúa una saponificación
- 20. sosa-alcalina y a continuación la terminación de tejido.

Se obtiene un teñido azul turquí de muy buena resistencia a la luz y al lavado.

- 25. Si en lugar de 1 : 2-acetilacetato de cobre, se aplican iguales cantidades de los siguientes compuestos, se obtiene un teñido azul turquí similar:

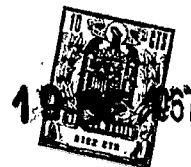
- 1 : 2-benzoilacetato de cobre
- 1 : 2-propionilacetato de cobre
- 30. cobre-1 : 2-acetoacetato de etilo

335824

cobre-1,2-benzoilacetato de etilo

cobre-(1 : 2)-8-hidroxiquinolina

cobre-1 : 2-salicilaldoxima



Ejemplo 2

5. 0,5 g de 1 : 2-salicilato de cobre en forma finamente dispersa se introducen bajo agitación en 1000 ml de agua que contienen 1 g de un producto de condensación de un ácido naftalinsulfónico con formaldehído y 5 g de un oxicarboxilato aromático.
10. Se ajusta esta dispersión con ácido acético a un pH de 4-5 y con ella se tratan 25 g de un tejido de tereftalato de polietileno como en el Ejemplo 1.

Después del enjuague y del secado, se impregna el tejido en el Foulard con la siguiente solución:

15. 20 g de 1-amino-3-imino-5-fenil-isoindolenina
100 g de metanol
40 g de éter bencil-p-oxidifenil-poliglicólico
30 g de trietilenglicol
20. 70 g de úrea
730 ml de agua
1000 g

Entonces se seca el tejido a 60-70°C y subsiguientemente se le calienta durante 1 minuto a 200°C.

25. Después del enjuague, se trata el tejido como en el Ejemplo 1 con ácido fórmico y bisulfito de sodio y, después de un enjuague ulterior, se le somete a una saponificación a la temperatura de ebullición y a la terminación de teñido.
- 30.

335824



- Puede efectuarse el tratamiento -
del tejido de tereftalato de polietileno con la dis-
persión de 1 : 2-salicilato de cobre también a 130°C
en recipientes de teñir a prueba de presión, en cuyo
5. caso no hace falta la adición del oxicarboxilato ar-
mático.

Se obtiene un teñido verde de muy
buena resistencia a la luz y a la sublimación.

Ejemplo 3

10. Un tejido de triacetato de celulo-
sa se impregna en el Foulard con siguiente solución:

- 25 g de 1 : 2-acetilacetato de cobre en forma
finamente dispersa
5 g de 1-amino-3-imino-isoindolenina
15. 20 g de 1-amino-3-imino-5-fenil-isoindolenina
100 g de metanol
40 g de éter bencil-p-oxidifenil-polglicólico
30 g de trietanolamina
70 g de úrea
20. 10 g de ácido acético al 30%
700 ml de agua
1000 ml

- Se seca el tejido a 60-70°C y sub-
siguientemente se le somete a un proceso, termosol -
25. durante 1 minuto a 215°C.

- Después del enjuague y de un tra-
tamiento reductivo posterior en caliente, así como -
después de la saponificación, se obtiene un teñido -
turquí brillante de muy buena resistencia a la luz -
30. y a la sublimación.



Ejemplo 4

- 0,4 g de l : 2-acetilacetato de cobre en forma finamente dispersa se introducen bajo agitación en 1000 ml de agua que contienen 1 g de un producto de condensación de un ácido naftalinsulfónico con formaldehído y 5 g de un oxicarboxilato aromático. Se ajusta esta dispersión con ácido acético a un pH de 4 a 5 y con ella se tratan 25 g de un tejido mixto de algodón y de tereftalato de polietileno
5. en tal forma que se le introduce en la dispersión en frío, que se le calienta en 30 minutos a 100°C y se le trata ulteriormente a esta temperatura durante 60 minutos. Después de un enjuague en caliente, se seca el tejido y subsiguientemente se le impregna en -
10. el Foulard con la siguiente solución:
- 20 g de l-amino-3-imino-5-metoxi-isoindolenina
 5 g de metil-amino-acetato de cobre
 20 g de metanol
 20 g de éter bencil-p-oxidifenil-poliglicólico
15. 30 g de trietilen glicol
 70 g de úrea
 10 g de ácido acético al 30%
- 825 ml de agua
 1000 g
20. Después de secarse el tejido y de someterlo al proceso termosol durante 1 minuto a 200°C, sigue el tratamiento reductivo ulterior con 2 g/l de lejía sódica 38°Be' y con 1 g/l de ditionilo de sodio durante 20 minutos a 80°C en una relación de baño de
25. 1 : 30. Después del enjuague se saponifica.



335824

Se obtiene un teñido verde tirante

al azul de muy buenas propiedades de resistencia.

Ejemplo 5

- Un tejido de material de poliamida se tratan previamente, como se ha descrito en el
5. Ejemplo 1, con 1:2-acetil acetato de cobre, enjuagado y secado. Entonces se estampa el material con la siguiente pasta de reserva:
10. 50 g de una suspensión de óxido de cinc en agua
1 : 1
50 g de dietilentriamina
500 g de caucho cristalino-espesativo 1:2
400 g de agua
1000 g
15. Subsiguientemente se seca y se impregna, como se ha descrito en el Ejemplo 1, en el Foulard con la siguiente solución:
20. 10 g de 1-amino-3-imino-isoindolenina
10 g de metanol
10 g de éter bencil-p-oxidifenil-poliglicólico
30 g de trietilenglicol
70 g de úrea
870 g de agua
1000 g
25. Entonces se seca el tejido a 60-70°C y subsiguientemente se le calienta durante un minuto a 170°C.
30. Después del enjuague, primeramente se trata el tejido con 5 ml de ácido clorhídrico concentrado en 1000 ml de agua durante 10 minutos a 80°C.

335824



Después de otro enjuague se somete el tejido a una sa-
ponificación sosa-alcalina y a la terminación.

Se obtiene un teñido azul turquí -
con dibujos estampados blancos.

5.

Si a la pasta de reserva se agre-
gan todavía 40 g del colorante azóico 1-amino-3-cloro-
4-cianobenzol-2-metil-indol, se obtiene un dibujo de
estampado amarillo brillante sobre un fondo azul tur-
quí.

10.

Ejemplo 6.

Se introducen 0,5 g de 1 : 2-aceti-
lacetonato de níquel en forma finamente dispersa ba-
jo agitación en 1000 ml de agua que contienen 1 g de
un producto de condensación de un ácido naftalinsulfó-
nico con formaldehído y 5 g de un oxicarboxilato aro-
mático. Se ajusta esta dispersión con ácido acético
a un pH de 5, entonces se agregan 2 g de acetato de
amonio, y con esta dispersión se tratan 25 g de un -
tejido de triacetato de celulosa como en el Ejemplo
1.

15.

20.

Después del enjuague y del secamien-
to se impregna el tejido en el Foulard con la siguien-
te solución:

25.

- 10 g de 1-amino-3-imino-isoindolenina
- 10 g de metanol
- 10 g de éter bencil-p-oxifenil-poliglicólico
- 30 g de trietilenglicol
- 70 g de úrea

30.

- 870 g de agua
- 1000 g

335824



Se seca el tejido a 60-70°C y sub-
siguientemente se le calienta durante un minuto a -
210°C.

5. Después del enjuague y de un tra-
tamiento ulterior reductivo en caliente, así como des-
pués de la saponificación, se obtiene un teñido tur-
quí brillante de muy buena resistencia a la luz y a
la sublimación.

10. Si se procede según lo arriba in-
dicado y, en lugar del complejo de níquel, se aplican
0,5 g de cobalto-1 : 2-acetilacetato, se obtiene un
teñido azul. Con la aplicación de 1 : 2-acetilaceto-
nato de cinc se obtiene un teñido verde tirante al -
azul.

15.

Ejemplo 7

Un tejido de material de poliami-
da se trata preliminarmente con 1 : 2-acetilacetato
de cobre, enjuagado y secado como se ha descrito en
el Ejemplo 1. Entonces se impregna el material en -
20. el Foulard con la siguiente solución:

40 g de nitrato de 2-amino-5-imino-3-metil-4-etil-
pirrolenina

40 g de metanol

40 g de éter bencil-p-oxififenil-poliglicólico

25. 20 g de trietilenglicol

25 g de trietanolamina

70 g de úrea

755 g de agua

1000 g

30.

Después de secarse el tejido y de

335824

- 16 -

19 DE



someterlo al proceso termosol durante 1 minuto a 170°C, se acidifica con ml/l de ácido clorhídrico concentrado a 80°C y se saponifica.

5. Se obtiene un teñido violeta de buenas propiedades de resistencia.

Se obtienen teñidos violetas similares si, en lugar de nitrato de 2-amino-5-imino-3-metil-4-etil-pirrolenina, se aplica el nitrato de 2-amino-5-imino-3,4-dimetil-pirrolenina.

10. Con la aplicación de la 4-aza-1,3-diimino-isoindolina o de su nitrato, se obtiene un azul brillante tirante al rojo.

15. Se obtiene un azul marino con la aplicación de la 1-amino-3-imino-4,7-ditio-4,5,6,7-tetrahidro-isoindolenina.

Ejemplo 8.

Se estampa un tejido de material de poliamida con la siguiente pasta de estampar:

- 50 g de 1-amino-3-imino-isoindolenina
- 20. 100 g de formamida
- 30 g de 1 : 2-acetilacetato de cobre
- 20 g de ácido cítrico
- 400 g de tragacanto
- 400 g de agua, respectivamente espesativo
- 25. 1000 g

Después de la estampación se seca, luego se trata con vapor de 0,2 atmósferas de presión relativa, se enjuaga y se saponifica. Se obtiene un estampado azul turquí.

30. En lugar del tratamiento con va-

335824

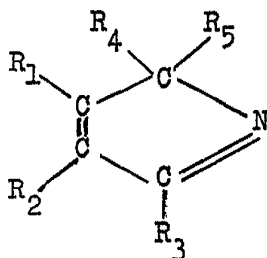
-.17 -



por puede efectuarse también un calentamiento durante 5 minutos a 150°C en seco.

N O T A

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Alemania con fecha 19 de Enero de 1.966, bajo el número F 48 206 IVc/8m, acogiéndose por tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo, lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España sobre: "PROCEDIMIENTO PARA TEÑIR O ESTAMPAR MATERIALES TEXTILES SINTETICOS"; caracterizándose por lo siguiente:
- 1ª.- Procedimiento para teñir o estampar materiales textiles sintéticos de poliésteres, acetato de celulosa o poliamidas, caracterizado porque comprende tratar dichos materiales con compuestos orgánicos de Cu, Ni, Zn o Co prácticamente insolubles en agua y con isoindoleninas de fórmula general,



335824

- 18 - 19 ENE 1961



- en la que R_1 y R_2 representan restos alquilo de bajo peso molecular o en la cual R_1 y R_2 conjuntamente con los dos átomos de carbono que lleva un enlace insaturado, representan un anillo de 5 ó 6 miembros -
5. que puede contener también heteroátomos y eventualmente substituyentes, y en la que R_3 , R_4 y R_5 representan un grupo amino eventualmente substituído o un grupo alcoxi y en la que R_4 y R_5 juntos pueden representar un grupo amino eventualmente substituído, de las
10. cuales pueden obtenerse ftalocianinas bajo las condiciones del procedimiento de teñir y/o estampar materiales textiles, y subsiguientemente se producen sobre la fibra ftalocianinas por un tratamiento térmico, eventualmente en presencia de agentes reductores.
15. 2ª.- Procedimiento para teñir o estampar materiales textiles sintéticos; tal y como - queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

20. Esta Memoria consta de dieciocho hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

19 ENE. 1961

FARBENFABRIKEN BAYER
AKTIENGESELLSCHAFT,

J. GOMEZ AGUDO Y COLA
p. p. Firmado, F. Hernández Ruiz