



(Case 1-2349)

336921

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

por "PROCEDIMIENTO PARA TEÑIR Y ESTAMPAR MATERIAL FIBROSO SINTETICO", a favor de la firma J.R. GEIGY, A.G., de nacionalidad suiza, residente en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de teñir y estampar material fibroso sintético y, en calidad de producto industrial, las materias fibrosas sintéticas teñidas y estampadas según el

5. procedimiento de acuerdo con la invención, así como las materias fibrosas sintéticas con un contenido en colorantes de la fórmula subsiguiente.

Se encontró que el material fibroso sintético se puede estampar y teñir en valiosas tonalidades amarillas fluorescentes, de color sólido, tratándolos con colorantes de la

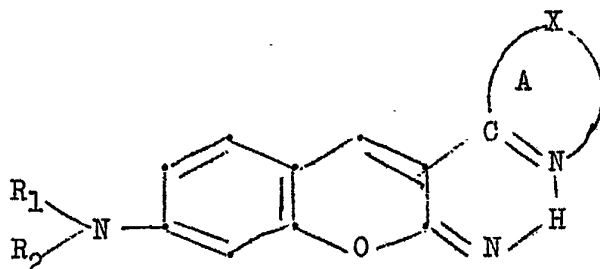
10.



fórmula I

336921

5.



(I)

en la que

10.

X significa un radical bivalente que completa el anillo A que contiene nitrógeno, formando un anillo pentagonal o hexagonal de carácter aromático, y

15.

R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> significan, independientemente una de otra, cada una hidrógeno, un grupo alquílico eventualmente sustituido o un grupo cicloalquílico, o bien

20.

R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> pueden formar, conjuntamente con el átomo de nitrógeno, un anillo heterocíclico, eventualmente bajo la influencia de un ulterior heteriátomo,

dispersables en agua, exentos de grupos que los hacen solubles en agua y que se disocian, con agua, en forma ácida.

25.

El anillo A que contiene nitrógeno es, de acuerdo con la definición, un anillo pentagonal o hexagonal de carácter aromático, es decir, en la práctica o un anillo de azol o de



# 336921

azina, el cual, oventualmente, está condensado con anillos carbocíclico-aromáticos, por ejemplo con el anillo de la naftalina, o, preferentemente, con el anillo bencénico.

- Si el heterociclo A que contiene nitrógeno es un
5. anillo azólico, el radical X bivalente que completa este anillo, de acuerdo con la fórmula I precedente, significa por ejemplo el radical vinilamino  $-\text{CH}=\text{CH}-\text{NH}-$ , el radical viniltio  $-\text{CH}=\text{CH}-\text{S}-$ , el radical viniloxi  $-\text{CH}=\text{CH}-\text{O}-$  o bien los radicales  $-\text{CH}=\text{N}-\text{NH}-$ ,  $-\text{N}=\text{CH}-\text{O}-$ ,  $-\text{N}=\text{CH}-\text{S}-$ . Con estas sig-
10. nificaciones X completa a un anillo del pirazol o bien del imidazol, o a los anillos del tiazol, oxazol, 1,2,4-triazol, 1,3,4-oxdiazol o al 1,3,4-tiadiazol. Si X representa, por ejemplo, un radical bivalente o-fenilimino  $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-$ , o-feniltio  $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{S}-$  o bien o-fenoxi  $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-$ , el anillo
15. heterocíclico se trata correspondientemente de un anillo del bencimidazol, benzotiazol y benzoxazol.

- Si el heterociclo A que contiene nitrógeno es un anillo de la azina, entonces el radical X bivalente complementario, de acuerdo con la fórmula I precedente, tiene, por
20. ejemplo, la significación del radical butadienilénico  $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$ , del radical estirilénico  $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH}-$  unido en posición orto al grupo vinilénico o bien del radical propenilimino  $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{N}-$ . Con estas significación X completa
25. a un anillo de la piridina, de la quinolina o de la pirimidina unido, en posición 2, al radical de la cumarinimida.



336921

Los anillos carbociclo-aromáticos condensados en el anillo A que contiene nitrógeno, especialmente el anillo ben-

cénico, pueden ser substituidos ulteriormente, excepción

5. hecha con los grupos que los hacen solubles en agua, que se disocian con agua en forma ácida, excluidos de acuerdo con la definición. Como substituyentes en el anillo entran en consideración átomos inertes y grupos, especialmente halógenos, como cloro o bromo, grupos alquílicos inferiores, preferentemente el grupo metílico; el grupo trifluormetílico,
10. grupos alcoxi inferiores, como grupos metoxi o etoxi; grupos alquilsulfonílicos inferiores, como los grupos metilsulfonílico o etilsulfonílico; grupos de los ésteres del ácido carboxílico, especialmente grupos carbalcoxi inferiores, como los grupos carbometoxi o carboetoxi, o el grupo carbobenciloxi;
15. el grupo carbamoílico o los grupos carbamoílicos substituidos en N-mono o bien en N,N-di ; grupos acilaminos, por ejemplo grupos alcancilaminos inferiores, como el grupo acetilamino o grupos alquilsulfonilaminos inferiores, como el grupo metilsulfonilamino.

20. En los colorantes preferidos de la fórmula I, X representa un radical bivalente que completa al anillo A que contiene nitrógeno, formando un anillo del azol condensado con anillos carbociclo-aromáticos, especialmente formando un anillo de benzazol.

25. En los colorantes preparables de manera especialmente sencilla de la fórmula precedente, X significa un radical



336921

o-fenilimino bivalente, es decir X completa al anillo A que contiene nitrógeno formando un anillo del bencimidazol. Este anillo está unido, en posición 3, al radical de la cumarinimida y, como se ha descrito, puede además ser substituído.

5. Si en los colorantes de la cumarinimida utilizables de acuerdo con la invención los substituyentes del nitrógeno  $R_1$  y  $R_2$  representan, independientemente uno de otro, cada uno un radical alquílico de cadena lineal o ramificada, éste muestra, preferentemente, de 1 hasta 6 átomos de carbono. Si
10. este radical alquílico está substituído, entran en consideración como substituyentes que en agua no se disocian de forma ácida, por ejemplo halógenos como cloro o bromo, el grupo ciano, el grupo hidroxílico, grupos de éteres, especialmente grupos alcoxi inferiores, grupos aciloxi, preferentemente
15. grupos alcanoiloxi inferiores, y grupos arílicos, como en especial el grupo fenílico, con lo que entonces  $R_1$  y  $R_2$  significan, por ejemplo, los grupos beta-cloroetílico o beta-bromoetílico, beta-cianético, beta-hidroxietílico, beta-hidroxipropílico o gamma-hidroxipropílico, beta,gamma-dihi
20. droxipropílico, beta-metoxi o beta-etoxietílico, gamma-metoxi o gamma-etoxipropílico, beta-acetoxi o beta-propioniloxietílico, carbometoxi-oxietílico, carbetoxi-oxietílico o el bencílico. Si  $R_1$  y  $R_2$  significan un grupo cicloalquílico, se trata en primer lugar del grupo ciclohexílico. Si  $R_1$  y
25.  $R_2$  forman conjuntamente con el átomo de nitrógeno un anillo heterocíclico, se trata, por ejemplo, del anillo de la pirro-

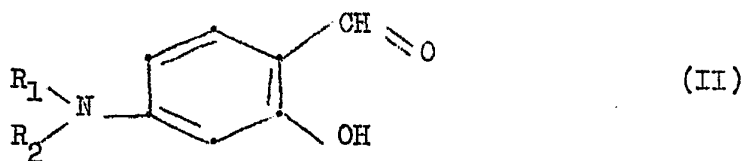


# 336921

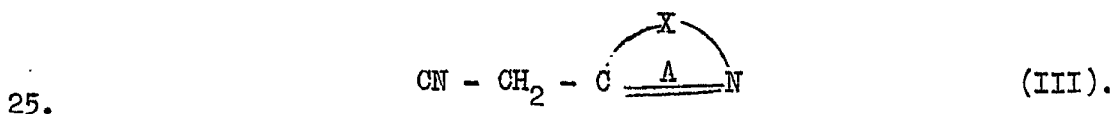
lidina o del anillo de la piperidina, y en caso de que este anillo encierre un ulterior heteroátomo, por ejemplo, nitrógeno, se trata del anillo de la morfolina.

5. Preferentemente son  $R_1$  y  $R_2$  idénticos y significan un grupo alquílico no sustituido con 1 hasta 6 átomos de carbono, en especial los grupos metílico o etílico.

10. Una parte de los colorantes utilizables de acuerdo con la invención de la precedente fórmula I, así como su obtención son conocidos como productos intermedios en la obtención de los compuestos de la cumarina sustituidos heterocíclicamente en la posición 3 descritos en la patente alemana Nº 1 098 125. Su obtención tienen lugar, preferentemente, por condensación aldólica y posterior cierre en el anillo de la cumarina de un 2-hidroxi-4-amino-benzaldehído de la fórmula II
- 15.



con un compuesto cianometílico de la fórmula III





# 336921

- En estas fórmulas es válido para  $R_1$ ,  $R_2$ , X y A lo antes indicado. Como componentes de aldehídos de la fórmula II se citan por ejemplo el 4-amino-benzaldehído, el 4-dimetilamino-benzaldehído, el 4-dietilamino-benzaldehído, el 4-etilamino-benzaldehído, 4-N-metil-N-bencilamino-2-hidroxi-benzaldehído
- 5.
- y como compuestos heterocíclicos que contienen nitrógeno de la fórmula III ante todo azoles y en especial azoles condensados con anillos carbociclo-aromáticos, como por ejemplo compuestos de benzotiazol, del benzimidazol y del benzoxazol
- 10.
- con el grupo cianometílico apto para reaccionar.

- La condensación del componente aldehídico de la fórmula II con el componente heterocíclico de la fórmula III tiene lugar, adecuadamente, en un disolvente orgánico polar en presencia de agentes de condensación básicos orgánicos o
- 15.
- inorgánicos y a temperaturas preferentemente de 0 hasta 50° C. Como disolventes orgánicos polares entran en consideración por ejemplo alcoholes, especialmente alcoholes inferiores, como metanol o etanol, éteres cíclicos, como dioxano, y ante todo amidas de ácidos grasos inferiores, como formamida o
- 20.
- dimetilformamida, o dialquilsulfóxidos, como dimetilsulfóxido. Como agentes de condensación básicos se citan, por ejemplo, sales de metales alcalinos del ácido carbónico, como carbonatos sódico o potásico; sales de metales alcalinos de ácidos grasos inferiores, como acetatos sódico y potásico o
- 25.
- bien alcoholatos de metales alcalinos, en especial alcanola-



336921

tos, como metilatos o etilatos sódicos o potásicos, o también bases del nitrógeno, como piperidina, hexametenimina, piridina y preferentemente pirrolidina.

- Como tejidos de fibras sintéticas se citan, por ejemplo:
5. ésteres de las celulosas, sobre todo acetatos de celulosa, como diacetato y triacetato de celulosa; poliésteres, en especial productos de policondensación de ácidos dicarboxílicos aromáticos con glicoles, como tereftalatos de polietilenglicol o isoftalatos de polietilenglicol, o tereftalatos de polihexahidroxililidol (por ejemplo "Dacron" <sup>®</sup>, "Terylene" <sup>®</sup>, "Kodel" <sup>®</sup> y "Vicron" <sup>®</sup>); poliamidas sintéticas, especialmente productos de policondensación de diaminas con ácidos dicarboxílicos, ante todo ácidos dicarboxílicos alifáticos saturados, como adipinamida de polihexametileno (Nylon 66) y productos de policondensación de lactamas, como poli-omega-caprolactamas (Nylon 6) o productos de polimerización de ácidos omega-aminocarboxílicos, como poli-omega-amino-undecanoico (Nylon 11); poliuretanos, en especial productos de policondensación de urea con nonametilendiamina; y acrilonitrilo polímero y copolímero, que, en su mayor parte consta de acrilonitrilo polímero, preferentemente del 80 al 100%, y del 20 hasta el 0% de acetato vinílico o piridina vinílica copolímeros. Estas materias fibrosas pueden presentarse, por ejemplo, en forma de hilos torcidos, hilos, borras, estambres, tejidos, fibras para hilados u hojas.
  - 10.
  - 15.
  - 20.
  - 25.



# 336921

Ciertos ésteres de la celulosa, como el diacetato de celulosa, y ante todo el triacetato de celulosa pueden teñirse en la masa para hilar, ya que los colorantes de la cumarínimida utilizables según la invención son bien solubles en muchos disolventes orgánicos, por ejemplo, en acetona.

5.

El teñido y estampado de las materias fibrosas citadas tiene lugar preferentemente en dispersión acuosa con los colorantes de la cumarínimida de la fórmula precedente. Se utilizan, adecuadamente, dispersiones de estos colorantes

10.

de la cumarínimida moliéndolos con agentes dispersantes en forma finamente dividida. Dispersantes adecuados lo son, por ejemplo, productos de condensación aniónicos - como sulfonatos alquil-arílicos - del formaldehído con ácidos sulfóniconaftalínicos o sulfonatos de lignina, o productos de condensación no ionógenos, como éteres del poliglicol de alcoholes grasos. Se emplean, con ventaja, mezclas de los citados agentes dispersantes.

15.

El teñir las materias de fibras sintéticas con los colorantes utilizables de acuerdo con la invención tiene lugar en dispersión acuosa según procedimientos corrientes. Poliésteres de ácidos dicarboxílicos aromáticos con glicoles se tiñen, a presión, preferentemente a temperaturas por encima de los 100°C. El teñido puede realizarse también en el punto de ebullición del baño en presencia de portadores de colorantes (carriers), como fenilfenol, policlorobenceno o parecidos agentes auxiliares, o bien también según el procedimiento del

20.

25.



336921

fular y posterior fijación térmica a 180 hasta 210°C. Fibras de diacetato de celulosa se tiñen, preferentemente, a temperaturas desde 80 a 85° C, mientras que las fibras de triacetato de celulosa, al igual que las sustancias poliamídicas

5. se tiñen en el punto de ebullición del baño. Al teñir las clases de fibras ultimamente citadas se economiza el empleo de portadores de colorantes. El teñido de fibras de acrilonitrilo polímero y copolímero tiene lugar, a la temperatura de ebullición, en baños ácidos, con preferencia en baños de ácido acético.
- 10.

El estampado de las materias citadas se efectúa según métodos corrientes. Se estampa, por ejemplo, el substrato con una pasta presionada acuosa de los colorantes utilizables de acuerdo con la invención y se evapora entre unos 90 y 110°C o bien se fija térmicamente entre unos 120 y 140° C.

- 15.
- No pudo preverse que derivados de la cumarinimida utilizables según la invención se adaptan como colorantes para teñir y estampar las materias fibrosas sintéticas citadas y que muestren, en especial, una pronunciada afinidad para los productos textiles de poliésteres o poliamidas sintéticas en dispersiones acuosas, ya que los compuestos de la cumarinimida, como ya se sabe, son inestables y en medios acuosos hirvientes por lo general, se saponifican formando los correspondientes compuestos de la cumarina. Los colorantes de la 7-aminocumarina-2-imida utilizables según la invención se caracterizan, respecto a los colorantes de la 7-amino
- 20.
- 25.



336921

cumarina y a los compuestos de la cumarinimida exentos de grupos amino en posición 7, por su estabilidad a la hidrólisis.

- Del gran número de colorantes por dispersión amarillos para fibras sintéticas podían, hasta ahora, utilizarse técnicamente sólo pocos colorantes dispersantes amarillos, fluorescentes, por ejemplo, derivados de la naftoperinona. Colorantes de dispersión de tal clase tienen, empero, grandes desventajas, tales como malas posibilidades para fijarlos, reducida intensidad del color e insuficientes resistencias al lavado, a la sublimación y a la luz. Los colorantes utilizados según la invención están sorprendentemente exentos de estos defectos. Se caracterizan por tonalidades amarillo verdosas, amarillas y amarillo rojizas de la máxima fuerza luminosa y fluorescencia, gran intensidad del color y así se caracterizan por su gran rentabilidad y además por sus buenas posibilidades de síntesis y su elevada resistencia a la sublimación. Los teñidos son perfectamente resistentes al bataneo, a los disolventes y al cambio de color. Poseen además una característica resistencia al uso, especialmente una muy buena resistencia a la luz, al lavado, al rozamiento, contra el sudor y los gases. Además estos colorantes tienen la valiosa cualidad de economizar ampliamente algodón y lana, lo cual en el teñido de tejidos de mezclas es de gran importancia técnica. Gracias a la gran resistencia a la sublimación de estos colorantes se pueden emplear muy bien en mezclas con otros colorantes de dispersión
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

336921



resistentes a la sublimación para teñir materiales fibrosos según el procedimiento de fijado térmico de fular.

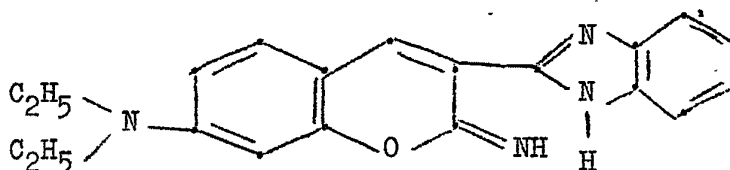
Los siguientes ejemplos aclaran la invención. En ellos las temperaturas se indican en grados celcius.

5.

EJEMPLO 1

1 g del colorante de la fórmula

10.



15.

se muele finamente con una mezcla de 1 g de sulfonato de lignina y 1 g de la sal sódica de un producto de condensación de ácido naftalin-2-sulfónico y formaldehido.

20.

1 g del preparado de colorante así obtenido se dispersa en 4000 g de agua. A esta dispersión se añade, en calidad de agente hinchante, 20 g de sal sódica de o-fenilfenol así como 20 g de sulfato diamónico y con ello se tiñen 100 g de hilo de tereftalato de poliglicol en el transcurso de 1 1/2 horas de 95 hasta 98°. El baño para teñir se agota completamente. El teñido se enjuaga con agua y después se trata posteriormente, a 80°, durante 15 minutos en 4000 cc de agua con 12 g de hidróxido sódico al 30% y 4 g de éter octilfenilpoli-

25.



336921

glicólico. Finalmente el material teñido se enjuaga otra vez con agua y se seca. Se obtiene así un teñido amarillo verdoso de la máxima brillantez con descollante resistencia frente al lavado y la sublimación y buena resistencia frente a la luz.

5.

Si en este ejemplo se suplen los 20 g de sal sódica del o-fenilfenol por 20 g de uno de los preparados hinchantes corrientes en el comercio que se citan a continuación, por ejemplo por 20 g de emulsión de o-fenilfenol en agua o 20 g de emulsión de p-clorofenoxietanol o 20 g de emulsión de diclorofenol o 20 g de emulsión de éster metílico del ácido cresotínico o 20 g de una emulsión de una mezcla de 1 parte éster metílico del ácido tercftálico y 1 parte de benzanilida, y se procede, por lo demás, como se describe en este ejemplo, se obtienen teñidos fluorescentes, igualmente brillantes de idénticas resistencias.

10.

15.

La obtención del colorantes utilizado arriba tiene lugar, a temperatura ambiente, por condensación de 19,3 g de 2-hidroxi-4-dietil-amino-benzaldehido y 15,7 g de bencimidazol-2'-il-acetonitrilo en 200 g de dimetilformamida en presencia de 10 g de pirrolidina y 1 g de ácido acético. El producto reaccional precipita en forma cristalina y se aísla por filtración, de 25 hasta 30°, después de agitar 24 horas.

20.

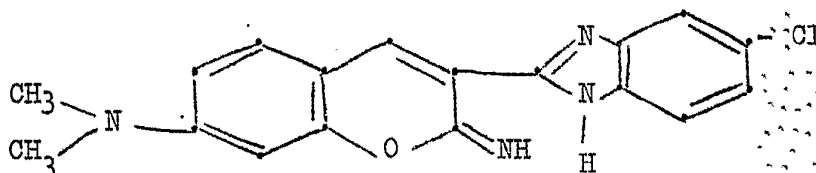


# 336921

## EJEMPLO 2

En un aparato para estampar a presión se suspenden finamente 0,5 g del colorante de la fórmula

5.



10.

en 2000 cc de agua que contiene 4 g de éter oleilpoliglicólico, 4 g de la sal sódica de un producto de condensación de ácido naftalin-2-sulfónico y formaldehído y 10 g de sulfato diamónico. El valor del pH del baño para teñir se ajusta, por adición de ácido acético, de 6 hasta 6,5.

15.

Se introducen, a 50°, 100 g de tejido de tereftalato poliglicólico fuertemente bobinado, se calienta el baño en un autoclave durante 30 minutos a 130° y se tiñe el tejido durante 50 minutos a esta temperatura. El baño para teñir se agota completamente. El teñido se lava después con agua, se enjabona, se enjuaga otra vez con agua y se seca. Se obtiene así un teñido amarillo verdoso resistente al lavado, al sudor, a la luz y a la sublimación y de máxima brillantez.

20.

La obtención del colorante de la fórmula precedente utilizado en este ejemplo tiene lugar por condensación de 16,5 g de 2-hidroxi-4-dimetilamino-benzaldehído y 19,1 g de 5'-cloro

25.

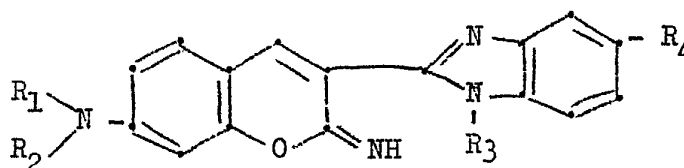


# 336921

benzimidazol-2'-il-acetonitrilo - a temperatura ambiente en 200 cc de sulfóxido dimotílico en presencia de 20 g de piperidina y 2 g de ácido acético, durante 24 horas.

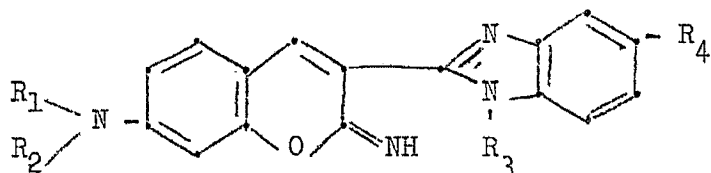
Los colorantes reseñados en la siguiente tabla I proporcionan, bajo las mismas condiciones, y sobre fibras de tereftalato poliglicólico, teñidos de parecidas buenas cualidades.



T A B L A I



Ejemplo Nº	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	Tono del color sobre fibras de tereftalato poliglicólico
3	-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	-CH <sub>3</sub>	amarillo verdoso
4	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	-SO <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	"
5	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-SO <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	"
6	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>3</sub>	-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	"
7	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>3</sub>	-OCH <sub>3</sub>	"
8	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>3</sub>	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	"

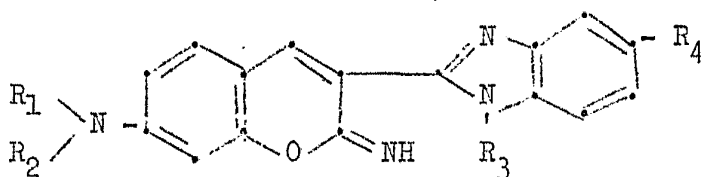
336921



Ejem- plo Nº	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	Tono del color sobre fibras de tereftalato poliglicólico
9	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	amarillo verdoso
10	-CH <sub>2</sub> - 	-CH <sub>3</sub>	H	Br	"
11	-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	H	H	H	"
12	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> CN	H	"
13	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -CN	-CH <sub>3</sub>	H	H	"
14	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -OH	-CH <sub>3</sub>	H	H	"
15	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -OH	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	-CH <sub>3</sub>	"
16	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	H	H	"
17	H	H	-CH <sub>3</sub>	H	"
18	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -Cl	-CH <sub>3</sub>	H	H	"
19	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	H	-COO-CH <sub>2</sub> - 	"



336921



Ejem plo Nº	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	Tono del color sobre fibras de tereftalato poliglicólico
20	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	H	-O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	amarillo verdoso
21	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	"
22	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	H	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	"
23	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	H	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	"
24	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	-CF <sub>3</sub>	"
25	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	H	-COOCH <sub>3</sub>	"
26	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	H	-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	"
27	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	-COOCH <sub>3</sub>	"
28	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	H	-CONH <sub>2</sub>	"
29	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	H	-CO <sub>2</sub> NHCH <sub>3</sub>	"
30	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	H	-NH-COCH <sub>3</sub>	"
31	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	H	-NH-SO <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	"
32	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	H	-CO-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	"

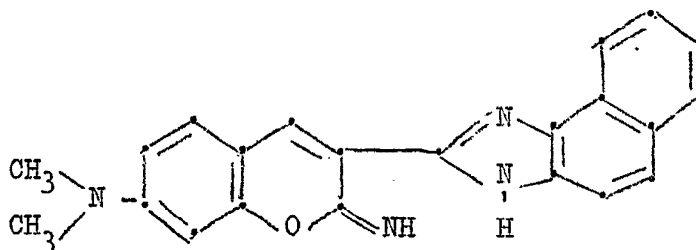
336921



E J E M P L O 33

Si se emplea en vez del derivado de la cumarinimida descrito en el ejemplo 1, el colorante de la fórmula

5.



10.

y se procede por lo demás como indicamos en el ejemplo 1, se obtiene igualmente un tejido amarillo verdoso de cualidades parecidas.

El colorante de la fórmula precedente se obtiene por condensación a 30° de 16,5 g de 2-hidroxi-4-dimetilamino-benzaldehído con 20,9 g de (nafto-1',2":4',5')-imidazol-2'-il-acetonitrilo en etanol absoluto en presencia de 20 g de etilato sódico.

20. E J E M P L O 34

Un tejido de tereftalato poliglicólico (por ejemplo "Dacron"®), E.J. Du Pont de Nemours, Wilmington, Delaware, USA) se impregna sobre un fular a 40°, con un baño de la composición siguiente:

25.

336921



- 10 g del colorante descrito en el ejemplo 1  
finamente dispersado en
5. 7,5 g de alginato sódico,  
20 g de trietanolamina,  
20 g de éter octilfenilpoliglicólico, y  
900 g de agua.

10. El tejido se exprime de una cantidad de baño de aproximadamente el 100% y se seca a 100°. Entonces se fija la tinción durante 30 segundos a una temperatura de 200 hasta 210°. El género teñido se enjuaga con agua, se enjabona y se seca. Se obtiene así un teñido resistentes al lavado, al rozamiento, a la luz, a la sublimación, muy brillante y de color amarillo verdoso.

15. Los colorantes utilizados en los otros ejemplos dan, con este procedimiento, tinciones de idéntica calidad.

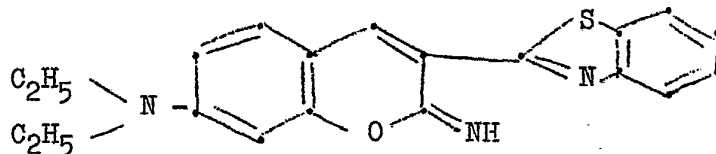
20. Bajo las mismas condiciones se obtiene sobre la parte de poliéster de un tejido de mezcla que consta del 50% de algodón y 50% de tereftalato poliglicólico una tinción amarillo verdoso fluorescente, al paso que la porción de algodón queda bien conservada.

E J E M P L O 35

2 g del colorante de la fórmula



336921



5. se dispersan en 4000 cc de agua.

A 70° se introducen 100 g de tejido de poliamida sintética (por ejemplo Nylon 6) y se aumenta la temperatura del baño durante 30 minutos a 100°. Finalmente se tiñe el tejido, a ebullición durante una hora. El género teñido se enjuaga con agua, se enjabona, se lava otra vez con agua y se seca.

10.

Se obtiene una tinción extraordinariamente brillante de color amarillo verdoso.

La obtención del colorante de la fórmula precedente tiene lugar por condensación, a 30°, de 19,3 g de 2-hidroxi-4-dietilamino-benzaldhído con 15,9 g de benzotiazol-2'-il-acetonitrilo en 200 g de dimetilformamida y en presencia de 10 g de pirrolidina y 10 g de acetato de pirrolidina.

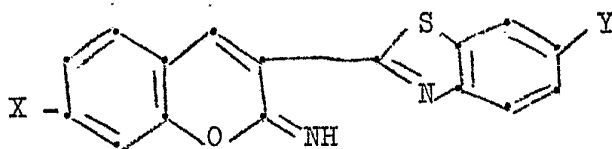
15.

Sobre fibras de poliuretanos y poliamidas sintéticos se obtienen tinciones con parecidas buenas cualidades empleando los colorantes señalados en la siguiente tabla II y trabajando en idéntica forma.

20.



336921



Ejem- plo No	X	Y	Tono de color sobre fibras de poliamida sintética
46		H	amarillo- verdoso
47		H	"
48		H	"
49	$(C_4H_9)_2N-$	H	"
50	$Br-CH_2CH_2-NH-$	H	"
51	$CH_3O-CH_2-CH_2-NH-$	H	"



336921

E J E M P L O 52

5. 1 g del colorante según el ejemplo 2 se dispersa finamente conjuntamente con 8 g de N-metiltaururo de ácido oleico en 4000 cc de agua. A 40° se introduce en el baño 100 g de tejido de diacetato de celulosa y se aumenta finalmente la temperatura del baño, en el transcurso de 30 minutos, a 80°. Luego se tiñe el tejido a esta temperatura durante 1 1/2 hora.

10. El material teñido se enjuaga bien con agua caliente y fría y se seca. Se obtiene así un teñido amarillo verdoso, brillante, bien resistente a la humedad.

E J E M P L O 53

15. 1 g del colorante según el ejemplo 1 se dispersa finamente conjuntamente con 8 g de N-metiltaururo del ácido oleico en 4000 cc de agua. A 60° se introducen 100 g de tejido de triacetato de celulosa y se sube la temperatura del baño a 100° en el transcurso de 30 minutos. Finalmente se tiñe el tejido a ebullición durante 1 1/2 horas. Se enjuaga el teñido y  
20. después durante 15 minutos se trata, de 60 hasta 70°, con una solución de 4 g de un sulfonato de ácido graso en 4000 cc de agua. Finalmente se enjuaga bien el género teñido con agua y se seca.

25. El teñido amarillo obtenido se caracteriza por su brillantez y su buena resistencia a la humedad, a la luz y a la sublimación.



336921

Se llega a tejidos parecidos, algo rojizos, cuando se emplea 2-(piridin-2'-il)-7-dietilamino-cumarinimida o bien 3-(quinolin-2'-il)-7-dietilamino-cumarinimida.

5. La substancia citada en primer término puede obtenerse por reacción de 11,8 g de 2-cianometil-piridina (descrito en Winterfeld und Flick, Archiv der Pharmazie, 289./61 Vol, 1956, N<sup>o</sup> 8, pág 450) y 19,3 g de 2-hidroxi-4-dietilamino-benzaldehído en 100 cc de etanol y en presencia de 2 g de piridina a 25 hasta 30<sup>o</sup>; la substancia ultimamente citada se obtiene en forma análoga, si se emplea en vez de los 11,8 g de 2-cianometilpiridina 16,8 g de 2-cianometil-quinolina.
- 10.

E J E M P L O 54

15. Un tejido de tereftalato poliglicólico se estampa con una estampadora, a 25<sup>o</sup>, con una pasta de estampar de la siguiente composición:

- 30 g de colorante según el ejemplo 1 finamente dispersado en 300 g de agua,
20. 40 g de urea,
- 400 g de espesante gomoso cristalino, y
- 200 g de una emulsión de o-fonilfenol acuosa al 10%.

El tejido estampado se evapora 1 hora a 100<sup>o</sup>, después se enjabona, se enjuaga con agua y se seca.

25. De esta forma se obtiene un estampado de color amarillo verdoso, brillante, que se caracteriza por una buena resistencia



336921

al lavado, al rozamiento, a la luz y a la sublimación.

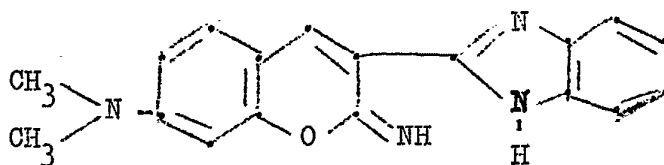
Un estampado de parecidas buenas cualidades se obtiene, si se suple en el ejemplo anterior los 200 g de la emulsión de o-fenilfenol al 10% por 200 g de agua y el tejido estampado

5. se evapora durante 30 minutos bajo una sobrepresión de 1,5 atmósferas o bien se fija durante 1 minuto en una corriente de aire caliente a una temperatura de 210°.

10. Los colorantes descritos en los otros ejemplos proporcionan, empleándolos sobre tejidos de tereftalato poliglicólico, y según este procedimiento, estampados de color de parecida calidad.

E J E M P L O 55

15. 1 g del colorante de la fórmula



20. se dispersa finamente en 4000 cc de agua, que contiene 8 g de N-metiltaururo del ácido oleico. A 70° se introducen en el baño 100 g de tejido de poliamida (por ejemplo Nylon 66) y se aumenta la temperatura del baño durante 30 minutos a 100°.
25. Finalmente se tific el tejido a ebullición durante una hora. Después se enjuaga el género teñido con agua, se enjabona, se



336921

enjuaga otra vez con agua y se seca.

El teñido fluorescente amarillo-verde intenso se caracteriza por su buena resistencia a la humedad y a la luz.

5. EJEMPLO 56

10. 1 g del preparado de colorante descrito en el ejemplo 1, párrafo 1 se dispersa en 4000 cc de agua en presencia de 20 g de ácido acético y 25 g de acetato sódico. Con este baño para teñir se tiñen, durante 1 1/2 horas de 95 hasta 98°, 100 g de fibras de poliacrilonitrilo, por ejemplo tejido de "Orlon" <sup>(R)</sup> (Du Pont de Nemours, Wilmington, Delaware, USA). El baño para teñir se agota completamente. El teñido se enjuaga con agua, se enjabona, finalmente se enjuaga otra vez con agua y se seca.

15.

Se obtiene un teñido amarillo verdoso, muy brillante, y con gran resistencia a la luz y al lavado.

-----



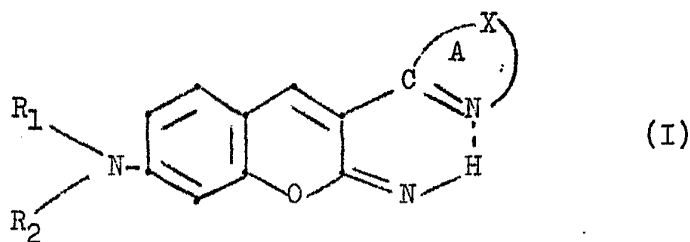
336921

N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patente suiza nº 2438/66 del 17 de Febrero de 1966

- 5. 1. Procedimiento para teñir y estampar material fibroso sintético, caracterizado porque este se trata con colorantes dispensables en agua, exentos de grupos acuosolubles, que disocian ácido en agua, de la fórmula I

10.



15. en la que

- X significa un radical bivalente, que complementa el anillo A, conteniendo nitrógeno para formar un anillo de 5 o 6 miembros de carácter aromático, y
- R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> significan independientemente entre sí, cada una hidrógeno, un grupo alquílico eventualmente sus-

20.

336921



tituido o un grupo cicloalquílico o

$R_1$  y  $R_2$  pueden formar junto con el átomo de nitrógeno, eventualmente bajo inclusión de otro heteroátomo, un heteroanillo.

5. 2. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque se utiliza aquellos compuestos de la fórmula I, en los que X significa un radical bivalente, que complementa el anillo A conteniendo nitrógeno para formar un anillo de azol condensado con anillos carbocíclicos aromáticos.

10.

3. Procedimiento, según la reivindicación 1 y 2, caracterizado porque se utilizan aquellos compuestos de la fórmula I, en los que X significa un radical bivalente, que complementa el anillo A conteniendo nitrógeno para formar un anillo de benzazol.

15.

4. Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque se utiliza aquellos compuestos de la fórmula I en los que X significa un radical bivalente, que complementa el anillo A conteniendo nitrógeno para formar un anillo de bencimidazol.

20.

5. Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque se utilizan aquellos compuestos de la fórmula I en los que  $R_1$  y  $R_2$  significan, cada uno,

336921



un grupo alquílico insustituído con 1. a 6 átomos de carbono.

5. 6. Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque se utiliza los colorantes de la fórmula I en forma de sus dispersiones acuosas.
10. 7. Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque se utiliza como material fibroso sintético, poliésteres de ácidos dicarboxílicos aromáticos con glicoles, en especial tereftalato de polietilenglicol.
15. 8. Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque como material fibroso sintético, se utiliza éster de celulosa, en especial triacetato de celulosa.
20. 9. Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque como material fibroso sintético se utiliza poliamidas sintéticas .
10. 10. Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque se utiliza como material fibroso sintético, acrilonitrilo, polímero o copolímero.
11. Procedimiento para teñir y estampar material



336921

fibroso sintético.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 30 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 16 de Febrero de 1967

P.a.

JAI ME ISE RN

Firmado: JOSE RODRIGUEZ