

PATENTE DE INVENCION
=====

Ref: Case 2413. 17/Dr.Zg/BS.

340242



CO13 002/140

Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para el teñido o estampado
de fibras".

=====

Solicitante: SANDOZ, A.G., entidad suiza, residente en Basilea,
Suiza.

=====

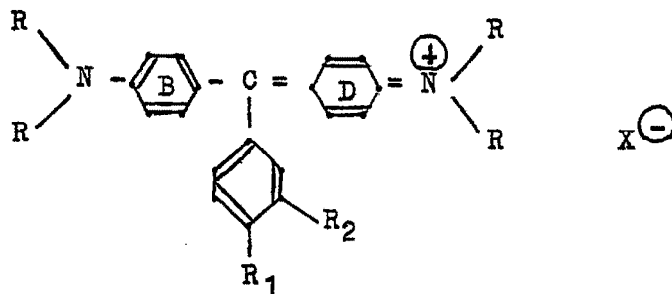
El objeto de la invención es un procedimiento
para el teñido o estampado de fibras, hilos o texti-
les fabricados de ellos, que se componen de polímeros
o copolímeros de acrilonitrilo o que los contienen,
5. con colorantes básicos de la serie diaminotriarilmeta

340242

28 MAY

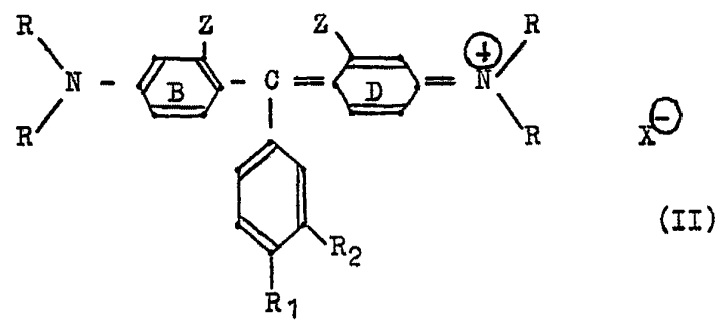


nica, caracterizado porque para ello se emplean colorantes de fórmula



5. en la cual uno de los símbolos R_1 y R_2 significa hidrógeno y el otro un resto ciano, alquilsulfonilo, arilsulfonilo, alquilcarbonilo o arilcarbonilo, o un resto de sulfonamida o carbonamida, dos de los restos R, cianalquilo o hidroxialquilo, los otros dos restos R restos de alquilo, en caso dado sustituidos y X^- un anión equivalente al catión colorante, y los anillos B y/o D pueden estar ulteriormente sustituidos.
- 10.

Colorantes óptimos, corresponden, por ejemplo, a la fórmula (I) en la cual los anillos aromáticos B y D están sustituidos. Excelentes tintes, se obtienen si, por ejemplo, se emplean colorantes de fórmula

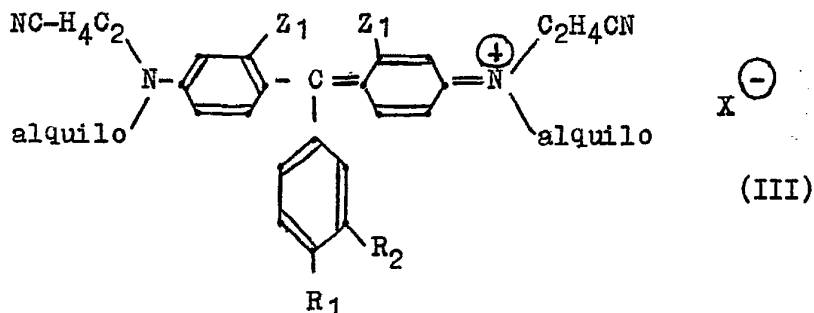


340242



en la que cada grupo Z significa un átomo de halógeno o un resto de alquilo o alcoxilo, en caso dado sustituido, preferentemente un resto de alquilo o alquilo de bajo peso molecular, en caso dado sustituido.

- 5. Igualmente se obtienen buenos teñidos si se emplean colorantes de fórmula

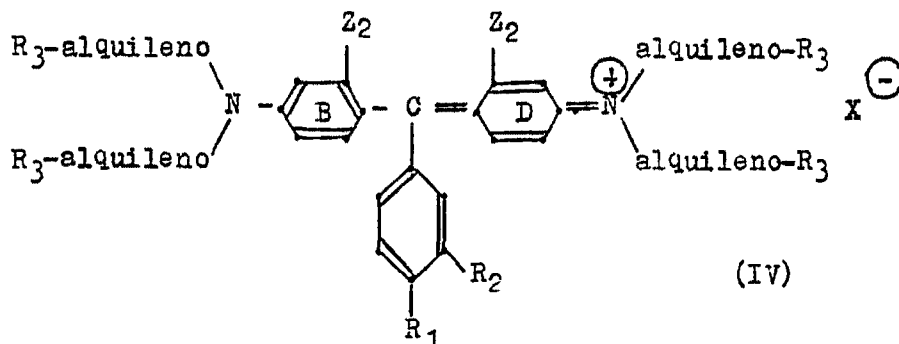


en la que cada grupo Z₁ significa un resto de alquilo o alcoxilo, con 1 hasta 4 átomos de carbono y "alquilo" significa un resto alquilo de bajo peso molecular.

- 10. Son especialmente adecuados aquellos colorantes de fórmula (III) en los que cada grupo Z₁ significa un resto metilo, etilo, metoxilo o etoxilo.

Teñidos de características similares a los anteriores se obtienen si se emplean colorantes de fórmula

- 15.

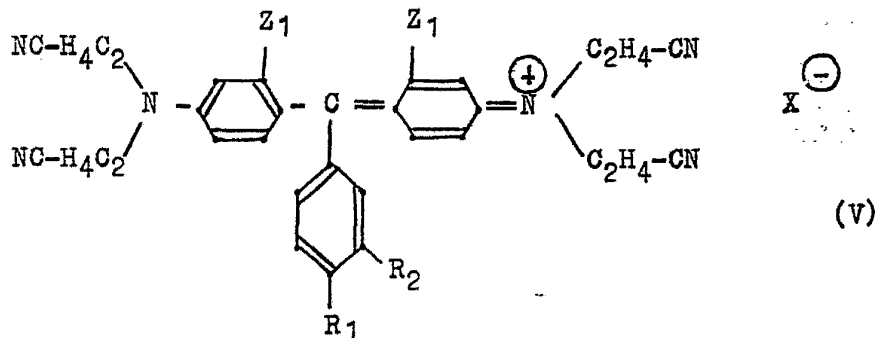


340242-8 MAY



en la que cada grupo R_3 significa el radical hidroxilo o ciano y cada grupo Z_2 un átomo de hidrógeno o halógeno o un resto alquilo o alcoxilo, en caso dado sustituido.

- 5. Teñidos especialmente buenos se obtienen si se emplean colorantes de fórmula



por ejemplo, los colorantes de fórmula (V) en la que cada grupo Z_1 significa un resto de alquilo o alcoxilo, con 1 hasta 4 átomos de carbono, especialmente un resto metilo, etilo, metoxilo o etoxilo.

- 10.

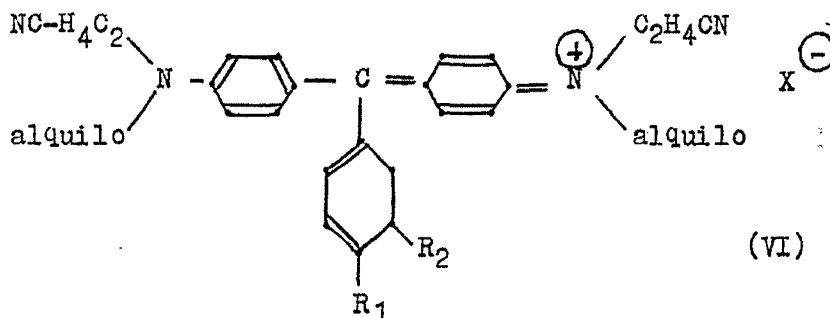
Teñidos especialmente buenos se obtienen con los colorantes de la fórmula (V) cuando Z_1 significa un resto metilo y R_1 un resto sulfonamida, en caso da do sustituido.

- 15.

Excelentes teñidos se obtienen con los colorantes de la fórmula (I) en la que R_1 significa un resto sulfonamida, en caso dado sustituido, o con los colorantes de fórmula

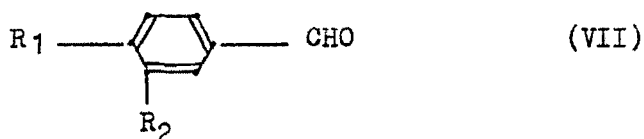
340242

18 MAY 1962

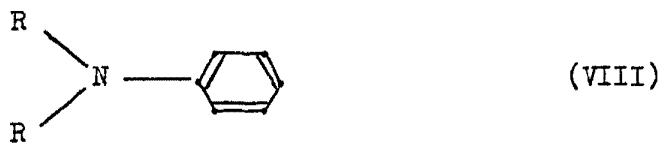


especialmente con aquellos colorantes de fórmula (VI) en la que "alquilo" significa un resto etilo y R₁ un radical sulfonamida, en caso dado sustituido.

5. Los colorantes de fórmula (I) se pueden obtener condensando 1 mol de un compuesto de fórmula



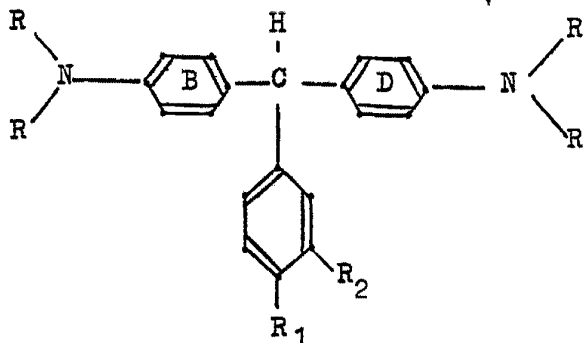
con 2 moles de un compuesto de fórmula



a la base leuco de fórmula

340242

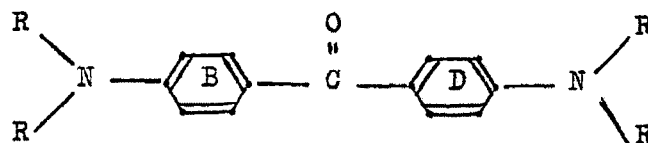
8 MAY 1942



(IX)

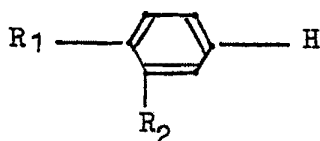
y oxidando ésta según métodos en si conocidos en solución ácida.

Los colorantes de fórmula (I) se pueden obtener también si un compuesto de fórmula



(X)

5. se hace reaccionar con un compuesto de fórmula



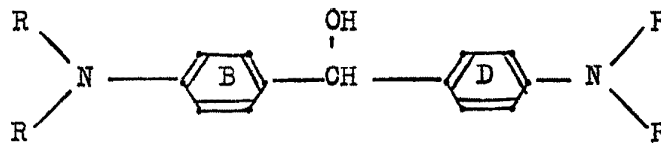
(XI)

a la correspondiente base carbinol y ésta se transforma mediante tratamiento con ácido en el colorante de fórmula (I).

- 7 -
340242



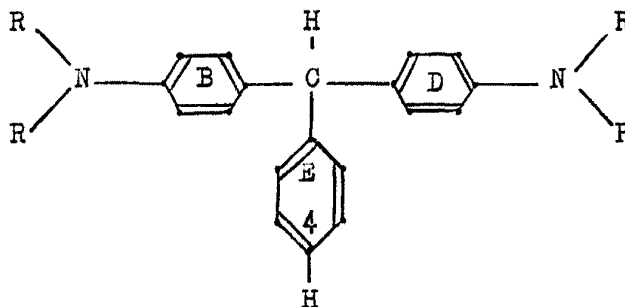
Los colorantes de fórmula (I) se pueden obtener también condensando un compuesto de fórmula



(XII)

con un compuesto de fórmula (XI) a la base leuco de fórmula (IX) y oxidando ésta.

5. Ciertos colorantes de fórmula (I) se pueden obtener si en una base leuco de fórmula



(XIII)

el hidrógeno en la posición 4 del anillo E se intercambia por un resto ciano, alquilsulfonilo, arilsulfonilo, alquilcarbonilo o arilcarbonilo o un resto sulfonamida o carbonamida, en caso dado sustituido, y el producto de reacción se oxida según métodos conocidos.

10.

Los colorantes de fórmula (I) se pueden emplear solos o en mezcla.

**POOR
QUALITY**

340242



Los restos de alquilo contienen por ejemplo 1 hasta 8 y preferentemente 1 hasta 4 átomos de carbono:

Los anillos B y/o D pueden estar sustituidos por ejemplo por halógeno, tal como cloro, bromo o

5. fluor, o por un resto alquilo o alcoxilo, en caso dado sustituido, por ejemplo $-CF_3$, con 1 hasta 10 y preferentemente 1 hasta 4 átomos de carbono. Dos de los restos R significan con especial ventaja un resto hidroxietilo o cianetilo y los dos otros restos R preferentemente un resto cianetilo o un resto alquilo insustituido, de bajo peso molecular, con 1 hasta 4 átomos de carbono.
- 10.

, Bajo el anión X^{\ominus} se entenderán tanto los iones orgánicos como también los inorgánicos, por ejemplo los iones de halógeno, tales como de cloro, bromo o yodo, de metilsulfato, sulfato, disulfato, perclorato, fosfato, fosforotungstenato, fosforotungstenmolibdato, bencenosulfonato, 4-clorobencenosulfonato, oxalato, maleinato, formiato, acetato, propionato, metansulfonato, cloracetato o benzoato, o los aniones complejos, tales como por ejemplo los de las sales dobles de clorocinc.

- 15.
- "Alquileno" significa preferentemente un resto de fórmula $-(CH_2)_n-$, en la que n representa un número entero de 1 hasta 6 y preferentemente 2. El resto alquileno puede estar también ramificado.
- 25.

Los restos alquilsulfonilo son por ejemplo restos de fórmula R_4-SO_2- , en la que R_4 puede significar un resto alquilo, en caso dado sustituido, por ejemplo con 1 - 6 átomos de carbono.

30.

340242



Los restos de arilsulfonilo son los restos de fórmula R_5-SO_2 , en la que R_5 puede significar un resto fenilo o naftilo, en caso dado sustituido.

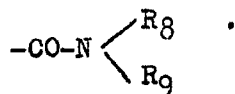
5. Los restos alquilcarbonilo son los restos de fórmula $-CO-R_6$, en la que R_6 puede ser un resto de alquilo, en caso dado sustituido, por ejemplo con 1-6 átomos de carbono.

10. Los restos arilcarbonilo son los restos de fórmula $-CO-R_7$ en la que R_7 puede significar un resto fenilo o naftilo, en caso dado sustituido.

15. Un radical sulfonamida significa un resto de fórmula $-SO_2-N \begin{matrix} R_8 \\ R_9 \end{matrix}$, en la que cada uno de los restos R_8 y R_9 significan un átomo de hidrógeno o un resto hidrocarburo, en caso dado sustituido, por ejemplo un resto alquilo, fenilo, naftilo o ciclohexilo.

El radical sulfonamida puede introducirse por ejemplo mediante una reacción consecutiva, por ejemplo, cuando R_1 ó R_2 significa $-SO_2-Cl$, por aminación del grupo mencionado en último lugar.

20. Un radical carbonamida significa un resto de fórmula



Bajo polímeros de acrilonitrilo se han de entender preferentemente aquellos con más de un 80 % de acrilonitrilo.

25. Copolímeros de acrilonitrilo son por lo general copolímeros de 80-95 % de acrilonitrilo y 20-25 % de acetato de vinilo, vinilpiridina, cloruro de vinilo,

- 10 -
340242



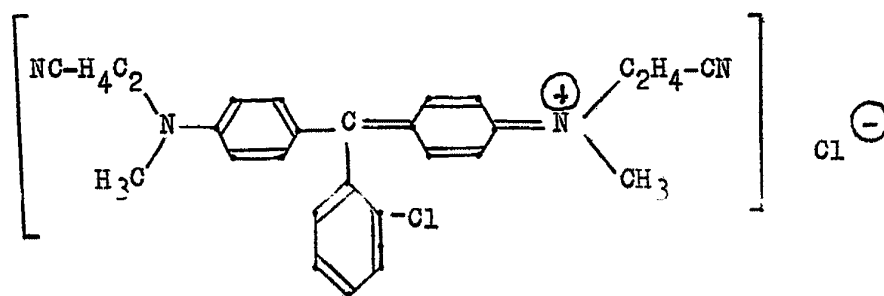
cloruro de vinilideno, ácido acrílico, acrilato, ácido metacrílico, metacrilato, etc.

- El teñido se realiza ventajosamente en agua, recomendándose trabajar en medio neutro o ácido a temperaturas de ebullición, o a temperaturas por encima de los 100°C bajo presión en recipiente cerrado. Los colorantes de fórmula (I) se pueden emplear disueltos en agua o como dispersiones, en caso dado en presencia de facilitador de la solución, por ejemplo, en un poliglicoleter de alcohol graso de alto peso molecular.

Ventajosamente se emplea por gramo de colorante unos 0,2 - 1 g de un poliglicoleter.

- El empleo de los retardadores usuales en el mercado no es perjudicial, sin embargo ya no es necesario para lograr teñidos homogéneos de excelente solidez.

Por la patente US Nº 3.021.344 se conoce el empleo del colorante de fórmula



- 11 -
340242



para el teñido de fibras de poliacrilonitrilo modifica-
do con grupos ácidos. El colorante posee sobre este
substrato una mala solidez a la luz.

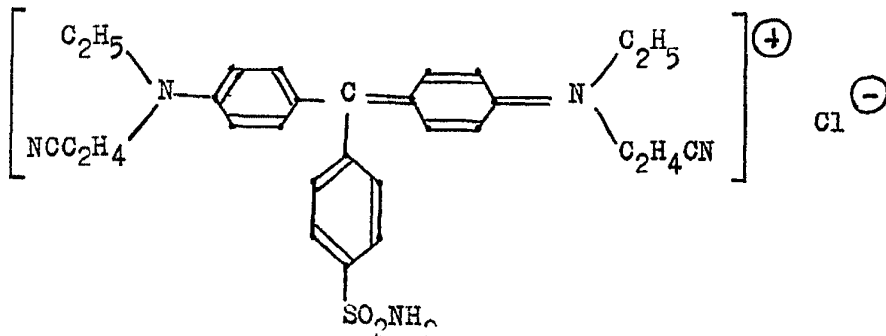
5. Era pues sorprendente y no de prever que los
colorantes de fórmula (I), tñiendo sobre estas fibras
poseyeran una elevada solidez a la luz.

10. Los teñidos son además muy sólidos al mojado; en
particular es especialmente buena su solidez al lavado,
al sudor, al agua, al agua de mar y al batanado. Los co-
lorantes reservan sobre lana.

En los ejemplos siguientes las partes signifi-
can partes en peso y los porcentajes porcentos en pe-
so. Las temperaturas están indicadas en grados centígra-
dos.

15. Ejemplo 1

1 parte de colorante de fórmula



20. se amasa con 1 parte de ácido acético al 40 %, la pas-
ta se recubre agitando continuamente con 400 partes de
agua destilada de 60° y se hierve brevemente. Se dilu-
ye con 7.600 partes de agua destilada, se agregan 2 par

340242

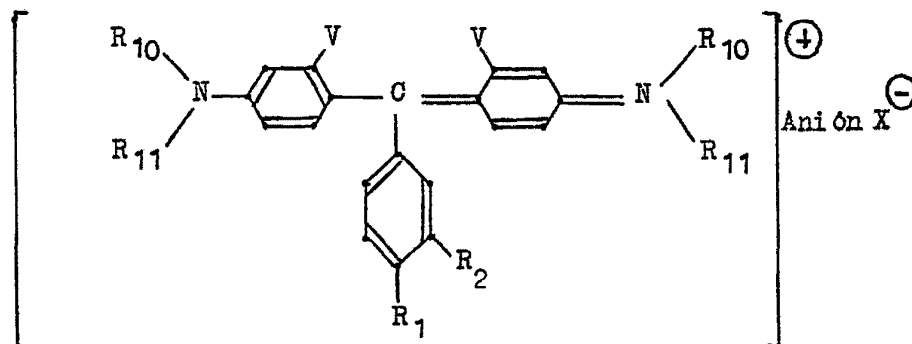


tes de ácido acético gracial y a 60° se introducen 100 partes de material textil de poliacrilonitrilo en el baño de teñido. El material se había tratado previamente durante 10 hasta 15 minutos a 60° en un baño de 8000 partes de agua y 2 partes de ácido acético gracial. Se calienta ahora en el plazo de 30 minutos a 100°, se hierve durante una hora y se enjuaga. Se obtiene un teñido verde brillante, homogéneo de buena solidez a la luz y al mojado.

- 5.
10. Un teñido igual se obtiene si el teñido del ejemplo 1 y los teñidos con los colorantes mencionados en la tabla siguiente, después de amasar en presencia de 0,2 - 1 partes de un poliglicoléter de un alcohol graso de elevado peso molecular se efectúa en forma análoga al ejemplo 1.
- 15.

Los mismos buenos teñidos se obtienen si se amasa en presencia de ácido sulfúrico 2N ventajosamente con 0,2 partes o con ácido fórmico, por ejemplo 1 parte de ácido fórmico al 80 %.

20. En igual forma pueden teñir los colorantes de la tabla mencionada a continuación. Corresponden a la fórmula



- 13 -
340242



en la que R₁, R₂, R₁₀, R₁₁, V y X tienen los significados señalados en la tabla.

Ejemplo nº	R ₁	R ₂	R ₁₀	R ₁₁	V	Anión X	Tonalidad del teñido sobre poliacrilonitrilo
2	$\text{SO}_2\text{N} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₄ CN	H	Cl	verde
3	SO ₂ NH ₂	H	CH ₃ -(CH ₂) ₃	C ₂ H ₄ CN	H	HSO ₄	verde
4	$\text{SO}_2\text{N} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	H	CH ₃	C ₂ H ₄ CN	H	Cl	verde
5	SO ₂ NHC ₂ H ₄ OH	H	CH ₃	C ₂ H ₄ CN	H	HSO ₄	verde
6	$\text{SO}_2\text{N} \begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_4\text{OH} \\ \text{C}_2\text{H}_4\text{OH} \end{matrix}$	H	CH ₃	C ₂ H ₄ CN	H	Cl	verde
7	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	C ₂ H ₄ CN	H	HSO ₄	verde
8	SO ₂ NH ₂	H	C ₂ H ₄ OH	C ₂ H ₄ OH	H	HCOO	verde
9	H	SO ₂ N(CH ₃) ₂	CH ₃	C ₂ H ₄ CN	H	Cl	verde azulado
10	CN	H	CH ₃	C ₂ H ₄ CN	H	Cl	verde
11	H	SO ₂ NH ₂	C ₂ H ₅	C ₂ H ₄ CN	H	HSO ₄	verde azulado
12	CONH ₂	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₄ CN	H	CH ₃ COO	verde
13	COCH ₃	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₄ CN	H	CH ₃ COO	verde
14	H	CONH ₂	C ₂ H ₅	C ₂ H ₄ CN	H	HSO ₄	verde azulado
15	SO ₂ NH ₂	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₄ CN	CH ₃	Cl	verde tirando a amarillo

340242



Ejemplo nº	R ₁	R ₂	R ₁₀	R ₁₁	V	Anión X ⁻	Tonalidad del teñido sobre poliacrilonitrilo.
16	SO ₂ N(CH ₃) ₂	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₄ CN	OCH ₃	Cl ⁻	verde
17	CN	H	C ₂ H ₄ OH	C ₂ H ₄ OH	H	CH ₃ COO ⁻	verde
18	SO ₂ NH ₂	H	C ₂ H ₄ OH	C ₂ H ₄ CN	H	CH ₃ COO ⁻	verde
19	H	SO ₂ NH ₂	C ₂ H ₄ OH	C ₂ H ₄ CN	H	CH ₃ COO ⁻	verde
20	H	CN	CH ₃	C ₂ H ₄ CN	H	CH ₃ COO ⁻	verde
21	H	SO ₂ -N(CH ₃) ₂	C ₂ H ₅	C ₂ H ₄ CN	H	CH ₃ COO ⁻	verde
22	H	SO ₂ CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₄ CN	H	CH ₃ COO ⁻	verde
23	H	COCH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₄ CN	H	CH ₃ COO ⁻	verde
24	SO ₂ -NH ₂	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₄ CN	CF ₃	CH ₃ COO ⁻	verde
25	SO ₂ -NH ₂	H	C ₂ H ₄ CN	C ₂ H ₄ CN	H	HCOO ⁻	verde tirando a azul
26	SO ₂ -NH ₂	H	C ₂ H ₄ OH	C ₂ H ₄ OH	CH ₃	HCOO ⁻	verde
27	H	SO ₂ NH ₂	C ₂ H ₄ CN	C ₂ H ₄ CN	C ₂ H ₄ CN	CH ₃ COO ⁻	verde tirando a amarillo
28	H	SO ₂ NH ₂	C ₂ H ₄ CN	C ₂ H ₄ CN	H	Cl ⁻	verde
29	H	SO ₂ NH ₂	C ₂ H ₄ OH	C ₂ H ₄ OH	H	H ₂ SO ₄ ⁻	verde
30	H	SO ₂ -N(CH ₃) ₂	C ₂ H ₄ CN	C ₂ H ₄ CN	CH ₃	HCOO ⁻	verde
31	SO ₂ -NH ₂	H	C ₂ H ₄ CN	C ₂ H ₄ CN	OCH ₃	CH ₃ COO ⁻	verde
32	SO ₂ -NH-C ₂ H ₅	H	C ₂ H ₄ CN	C ₂ H ₄ CN	CH ₃	HCOO ⁻	verde
33	SO ₂ -N(CH ₃) ₂	H	C ₂ H ₄ CN	C ₂ H ₄ CN	CH ₃	HCOO ⁻	verde

340242



Ejemplo nº	R ₁	R ₂	R ₁₀	R ₁₁	V	Anión X ⁽⁻⁾	Tonalidad del teñido sobre poliacrilonitrilo
34	SO ₂ -N-CH ₃ 	H	C ₂ H ₄ CN	C ₂ H ₄ CN	CH ₃	CH ₃ COO ⁽⁻⁾	verde
35	SO ₂ -NH-	H	C ₂ H ₄ CN	C ₂ H ₄ CN	CH ₃	CH ₃ COO ⁽⁻⁾	verde
36	H	SO ₂ -N(CH ₃) ₂	C ₂ H ₄ CN	C ₂ H ₄ CN	H	CH ₃ COO ⁽⁻⁾	verde tirando a azul
37	H	SO ₂ -CH ₃	C ₂ H ₄ CN	C ₂ H ₄ CN	H	HCOO ⁽⁻⁾	verde
38	H	SO ₂ -CH ₃	C ₂ H ₄ CN	C ₂ H ₄ CN	CH ₃	CH ₃ COO ⁽⁻⁾	verde
39	H	CO-NH ₂	C ₂ H ₄ CN	C ₂ H ₄ CN	CH ₃	CH ₃ COO ⁽⁻⁾	verde
40	COCH ₃	H	C ₂ H ₄ CN	C ₂ H ₄ CN	CH ₃	HCOO ⁽⁻⁾	verde
41	SO ₂ --CH ₃	H	C ₂ H ₄ CN	C ₂ H ₄ CN	CH ₃	CH ₃ COO ⁽⁻⁾	verde
42	SO ₂ -N(C ₂ H ₄ OH) ₂	H	C ₂ H ₄ CN	C ₂ H ₄ CN	CH ₃	HCOO ⁽⁻⁾	verde
43	SO ₂ -NH-C ₂ H ₄ OH	H	C ₂ H ₄ CN	C ₂ H ₄ CN	CH ₃	CH ₃ COO ⁽⁻⁾	verde
44	SO ₂ NH ₂	H	C ₂ H ₄ CN	C ₂ H ₄ CN	CF ₃	HCOO ⁽⁻⁾	verde
45	SO ₂ N(CH ₃) ₂	H	C ₂ H ₄ CN	C ₂ H ₄ CN	CF ₃	HCOO ⁽⁻⁾	verde

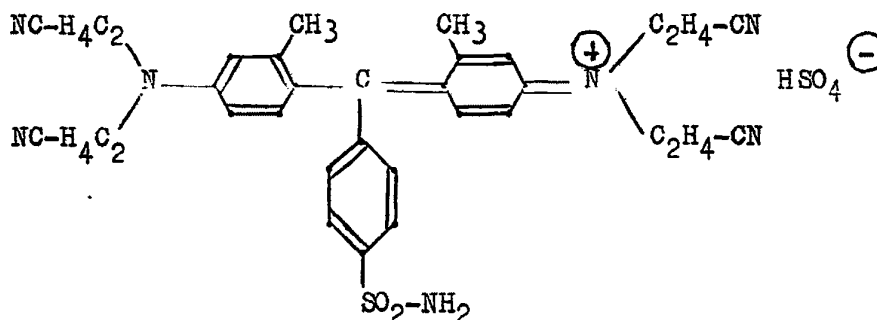
Ejemplo 46

340242

18 MAY



- Una mezcla, compuesta de 42,6 partes de 1-N,N-di-(2'-cianetil)-amino-3-metil-benceno, 10,6 partes de benzaldehido, 100 partes de alcohol isopropilico, 20 partes de ácido sulfúrico al 37 % y 5 partes de urea se agitan durante 3 horas bajo una corriente de nitrógeno a 70°. El producto de reacción cristaliza. Después de enfriar se filtra. La base leuco obtenida funde a 168°. 51,4 partes de esta base leuco se introducen, enfriando con hielo, en el transcurso de 2 horas, en una mezcla compuesta de 160 partes de ácido clorosulfónico y 24 partes de cloruro de tionilo. Se agita durante 4-5 horas a 0-5° y la masa se vierte sobre una mezcla de 2200 partes de hielo y 575 partes de amoníaco concentrado. Se separa la base por filtración, se lava con agua y se seca. 59,2 partes de la base leuco así obtenida se disuelven en 400 partes de ácido sulfúrico al 37 % y agitando se mezcla a 10-15° con una solución de 10 partes de bicromato sódico en 30 partes de agua. Se obtiene así el colorante de fórmula



340242¹⁷



Que tiñe el poliacrilonitrilo en brillantes tonalidades verde de excelente solidez a la luz y muy buena solidez al mojado.

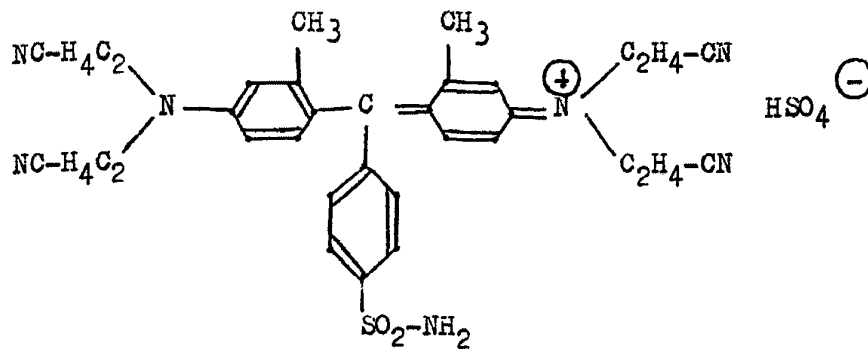
Ejemplo 47

5. Una mezcla compuesta de 42,6 partes de 1-N,N-di-(2'-cianetil)-amino-3-metilbenceno, 20 partes de benzaldehído-4-sulfonamida, 100 partes de alcohol isopropílico, 20 partes de ácido sulfúrico al 37 % y 5 partes de úrea se agita bajo una corriente de nitrógeno durante 3 horas a 70°.
- 10.

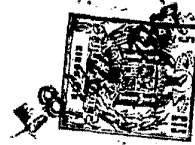
El producto de reacción cristaliza. Después de enfriar se separa por filtración. 51,4 partes de la base de leuco obtenida se disuelven en 400 partes de ácido sulfúrico al 37 % y a 10-15° se mezcla gota a gota con una solución de 10 partes de bicromato sódico en 30 partes de agua.

15.

El colorante de fórmula



- se separa por filtración, se lava con agua libre de ácido y se seca en vacío. Tiñe el poliacrilonitrilo en tonalidades verde brillantes de buena solidez a la
- 20.



luz y buena solidez al mojado.

340242

Ejemplo 48

5. 20 partes del colorante empleado en el ejemplo 1 se mezclan, con 80 partes de dextrina, íntimamente en un molino de bolas durante 48 horas.

Una pasta de estampación se prepara como sigue:

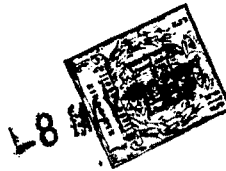
- 75 partes del preparado de colorante arriba mencionado,
10 partes de ácido acético concentrado,
10. 450 partes de espesamiento de alginato sódico,
25 partes de un reblandecedor catión-activo, por ejemplo de un producto de condensación de 1 mol de ácido esteárico y 1 mol de trietanolamina,
25 partes de sal de Glauber (sulfato sódico),
15. 415 partes de agua
1000 partes.

20. Un material textil de poliacrilonitrilo se estampa con la pasta de estampación de la composición de arriba según el proceso de estampación a mano usual, el material se seca a continuación al aire, se vaporiza en un evaporador de estrella con vapor saturado durante 20 minutos, se enjuaga, se saponifica y nuevamente se enjuaga. Se obtiene una estampación verde brillante con buenas propiedades de solidez.

25. - N O T A -

30. 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.

- 19 -
340242

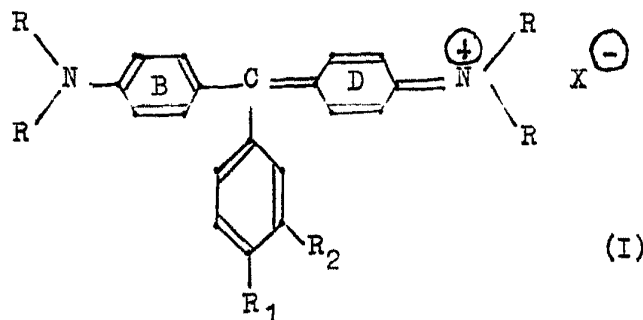


También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente presentada en Suiza, con fecha 10 de mayo de 1966, bajo el número 6797/66;

5. acogándose por lo 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 EL TEÑIDO O ESTAMPADO DE FIBRAS"; caracterizándose por lo siguiente:
- 10.

1a.- "Procedimiento para el teñido o estampado de fibras, hilos o textiles preparados de ellos, que se componen de polímeros o copolímeros de acrilonitrilo o que los contienen, caracterizado porque los mencionados materiales se someten a temperaturas entre 60°C y 100°C, o a temperaturas superiores bajo presión en recipientes cerrados a la acción de una flota neutra o ácida que contiene, en caso dado, agentes auxiliares y en la que se ha disuelto o insertado un colorante de fórmula general I,

20.



en la que uno de los símbolos R_1 y R_2 significa hi-

340242



5. drógeno y el otro un resto ciano, alquilsulfonilo, arilsulfonilo, alquilcarbonilo o arilcarbonilo, o un resto sulfonamida o carbonamida en caso dado sustituido, dos de los restos R cianalquilo o hidroxialquilo, los otros dos restos R restos de alquilo, en caso dado sustituidos y X[⊖] un anión equivalente al catión del colorante y los anillos B y/o D pueden estar ulteriormente sustituidos.

10. 2ª.-"Procedimiento para el teñido o estampado de fibras", tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

15.

Madrid

8 MAY. 1967

SANDOZ, A. G.

GOMEZ ACEBO Y MODET

p. p. Firmado: F. Hernández Ruiz