



340.356

340356

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

por "PROCEDIMIENTO PARA TEÑIR Y ESTAMPAR FIBRAS SINTÉTICAS"
a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, residente
en BASILEA (Suiza).

=.=

MEMORIA DESCRIPTIVA

- Este invento se refiere a un procedimiento para teñir y estampar artículos en forma de fibras, películas, hilos o cintas constituidos por fibras totalmente sintéticas, por ejemplo de poliésteres lineales de ácidos dicarboxílicos aromáticos (como el tereftalato de polietileno) o de polimerizados o polimerizados mixtos del dicianetileno asimétrico o del acrilonitrilo, Con la expresión "teñir" o "tinción" se entiende en lo que sigue también la tinción local, tal como se ejerce en la estampación de telas. El
5. procedimiento se caracteriza por emplearse colorante azoi-
- 10.

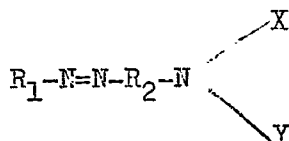
**POOR
QUALITY**

= 2 =



340356

cos sin grupos de ácido sulfónico o de carboxilo, de la fórmula



en la que

10. R_1 significa el radical de un componente diazoico (de preferencia, sin grupos azoicos) que, en el caso de presentar en la posición 2 respecto al grupo azoico un átomo de halógeno y en la posición 4 un grupo alcanarbonílico, un grupo alcan sulfonílico o un grupo aminosulfonílico alquilado, no debe contener en posición 5 ó 6 ningún otro átomo de halógeno y, en el caso de presentar en la posición 2 un átomo de halógeno y en la posición 4 un grupo nitro, no debe contener en la posición 6 respecto al grupo azoico ningún grupo nitro;
- 15.
20. R_2 significa un radical bencónico ligado en posición para respecto al grupo amínico al puente azoico;
- X significa hidrógeno, un grupo alquílico (eventualmente, substituido), un grupo arílico, un



340356

grupo aralquílico o un grupo cicloalquílico; e
Y significa un radical alquilónico al que está
ligado, en enlace directo a un átomo de alquil-
carbono, el átomo de nitrógeno cíclico de una
5. amina heterocíclica terciaria o cuaternaria;
en tanto que

N y X pueden formar parte de un anillo heterocíclico
yuxtacondensado a R₂.

Los colorantes de este invento constituyen
10. en su mayor parte compuestos conocidos (véase, por ejemplo,
la patente alemana 652,215) y pueden, por ejemplo, obtener-
se por copulación de los respectivos componentes.

En calidadde componentes de copulación que
entran en cuenta como materias de partida y que corres-
15. ponden a la fórmula

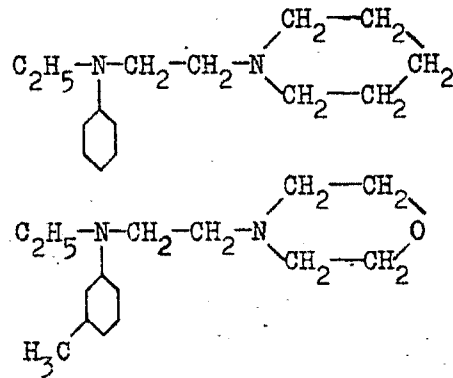


20. cabe señalar, por ejemplo, los siguientes:

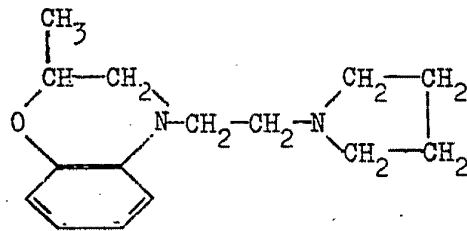


340356

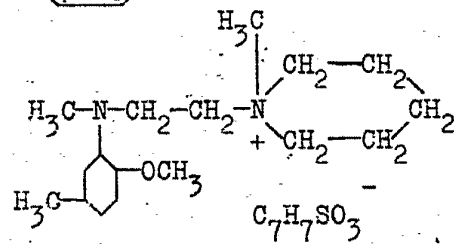
5.



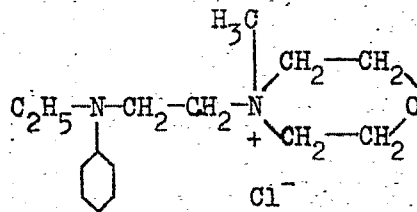
10.



15.



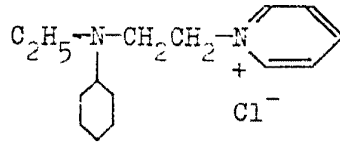
20.



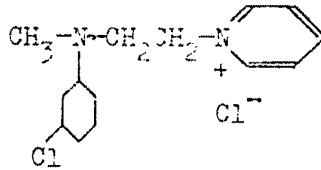


= 5 =

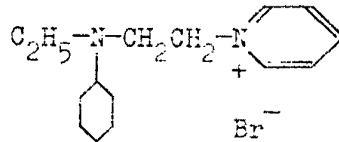
340356



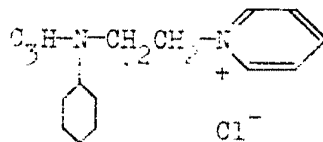
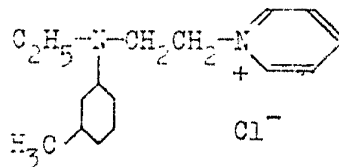
5.



10.



15.

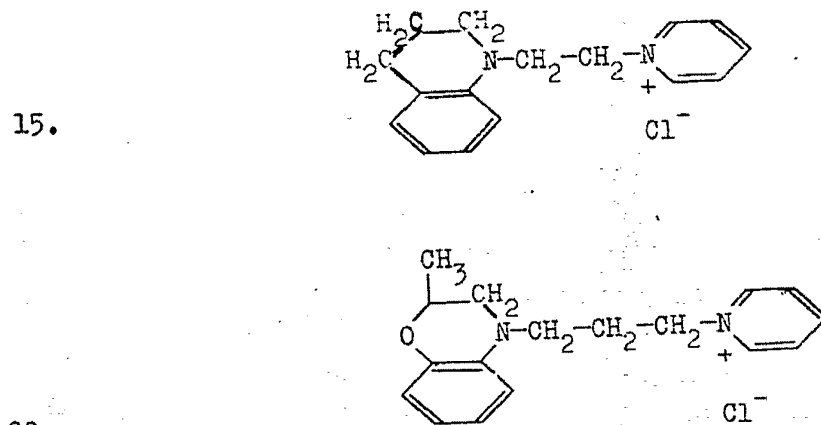
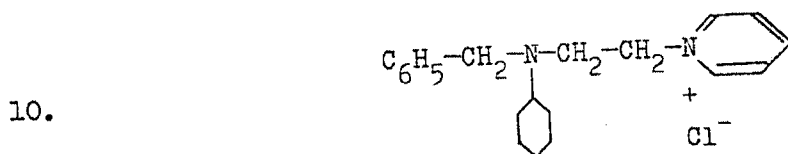
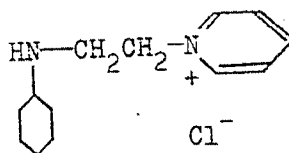
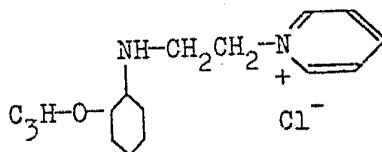


**POOR
QUALITY**

= 6 =



340356

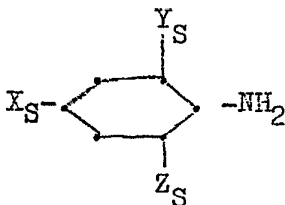




340356

Como ejemplos de compuestos diazoicos merecen mención sobre todo los aromáticos, por ejemplo los de la serie naftalínica y, en particular, los de la serie bencénica. Estos corresponden, por ejemplo, a la fórmula

5.



en la que

10.

X_S significa un átomo de hidrógeno o de halógeno o un grupo ciano, carboalcoxi, alcansulfonílico, sulfonamídico, fenilazoico o nitro;

Y_S

significa un átomo de hidrógeno o de halógeno o un grupo nitro, alquílico, alcoxílico, tri-

15.

fluorometílico, carboalcoxílico o ciano;

Z_S

significa un átomo de hidrógeno o de halógeno; y uno de los radicales, por lo menos,

X_S e Y_S

significa un átomo de halógeno o un grupo nitro, carboalcoxílico, ciano, alquilsulfonílico,

20.

sulfonamídico o fenilazoico.

A título de ejemplos cabe citar los aminobencenos siguientes:



340356

- 1-amino-3- o -4-clorobenceno,
- 1-amino-4-bromobenceno,
- 1-amino-2-, -3- o -4-metilbenceno,
- 1-amino-2-, -3- o -4-nitrobenceno,
- 5. 1-amino-4-cianobenceno,
- 1-aminobencen-3- o -4-metilsulfona,
- 1-amino-2,5-dicianobenceno,
- 1-amino-4-carboalcoxibenceno,
- 1-amino-2,4- o -2,5-diclorobenceno,
- 10. 1-amino-2,4-dibromobenceno,
- 1-amino-2-metil-4- o -6-clorobenceno,
- 1-amino-2-trifluorometil-4-clorobenceno,
- 1-amino-2-ciano-4-clorobenceno,
- 1-amino-2-ciano-4-nitrobenceno,
- 15. 1-amino-2-carbometoxi-4-clorobenceno,
- 1-amino-2-metansulfonil-4-clorobenceno,
- 1-amino-2-carbometoxi-4-nitrobenceno,
- 1-amino-2-fenoxi-4-nitrobenceno,
- 1-amino-2-cloro-4-cianobenceno,
- 20. 1-amino-2-cloro-4-nitrobenceno,
- 1-amino-2-metoxi-4-nitrobenceno,
- 1-amino-2-cloro-4-carboetoxibenceno,
- 1-amino-2,4-dinitrobenceno,
- 1-amino-2,4-dicianobenceno,
- 25. 1-amino-2,6-dicloro-4-cianobenceno,



340356

- 1-amino-2,6-dicloro-4-nitrobenzeno,
amida de ácido 1-amino-2,6-dibromobenzen-4-sulfónico,
1-amino-2,4-dicloro-6-clorobenzeno,
1-amino-2,4,6-tricloro- o -tribromo-benzeno,
5. amida de ácido 1-aminobenzen-3- o -4-sulfónico,
N-metil- o -dietil-amida de ácido 1-aminobenzen-3- o
-4-sulfónico,
dietilamida de ácido 4-amino-3-clorobenzenosulfónico,
4-aminoazobenzeno,
10. 4-amino-2'-cloro-azobenzeno,
4-amino-2' 4'-dicloro-azobenzeno,
4-amino-3'-cloro-azobenzeno,
4-amino-2'-nitro-azobenzeno,
2-amino-5-nitrofenil-metilsulfona,
15. éster beta-metoxietílico de ácido 1-aminobenzen-4-
-carboxílico,
4-amino-3-nitro-azobenzeno,
4-amino-3'-nitro-azobenzeno,
4-amino-2-metil-azobenzeno,
20. 4-amino-4'-metoxi-azobenzeno,
4-amino-3-nitro-2'-cloroazobenzeno,
4-amino-3-nitro-4'-cloro-azobenzeno,
4-amino-3-nitro-2',4'-dicloro-azobenzeno,
4-amino-3-nitro-4'-metoxi-azobenzeno,
25. 4-aminodifenilo y
éster 2- o 4-aminodifenílico.



340356

La diazoación de los componentes diazoicos que se han citado puede efectuarse por métodos ya conocidos; por ejemplo, con ayuda de ácido mineral (en particular, ácido clorhídrico) y nitrito sódico.

5. La copulación puede efectuarse igualmente de manera ya conocida; por ejemplo, en medio neutro hasta ácido, eventualmente en presencia de acetato sódico o sustancias amortiguadoras semejantes que influyen en la rapidez de la copulación, o catalizadores, como por ejemplo la piridina o, respectivamente, sus sales.

10. Los componentes de copulación de la fórmula 2) se obtienen por condensación del compuesto respectivo, pero que presenta en el radical Y un átomo de halógeno o una agrupación de éster en lugar del radical amínico cíclico, con una amina heterocíclica secundaria o terciaria, como por ejemplo la piridina.

15. Los colorantes azoicos que deben utilizarse según el invento pueden obtenerse por condensación de un compuesto azoico correspondiente al colorante azoico de la fórmula 1), pero que presente en el radical Y un átomo de halógeno o una agrupación de éster en lugar del radical amínico cíclico, con una amina heterocíclica secundaria o terciaria, como por ejemplo la piridina, la picolina, la lutidina, la piperidina, la dimetilciclohexil-
20. amina, la piperacina, la morfolina, la tiomorfolina, la
25.



340356

- quinolina, la pirimidina o la pirrolidina; o, en el caso de que se trate de la preparación de colorantes azoicos con un radical amínico cíclico cuaternario cuyo átomo de nitrógeno no esté unido a un enlace doble, por cuaternización del correspondiente compuesto provisto de un radical amínico terciario con agentes cuaternizantes, como por ejemplo sulfato de dimetilo, sulfato de dietilo, haluros de alquilo (como cloruro, bromuro o yoduro de metilo), haluros de aralquilo (como cloruro de bencilo), ésteres de ácidos alcan-sulfónicos de peso molecular bajo (como el éster metílico del ácido metan-, etan- o butan-sulfónico) y ésteres de ácidos bencensulfónicos, que pueden presentar substituyentes adicionales (por ejemplo, éster metílico, etílico, propílico o butílico de ácido bencensulfónico, de ácido 2- o 4-metilbencensulfónico, ácido 4-clorobencensulfónico o ácido 3- o 4-nitrobencensulfónico).

- Los colorantes azoicos con un grupo amínico cíclico cuaternizado empleados según este invento pueden servir, siempre que se hallen en forma de sales de ácidos fuertes inorgánicos u orgánicos que formen soluciones acuosas más o menos neutras, para teñir en baño débilmente alcalino, neutro o débilmente ácido. Se tiñe ventajosamente en baño ácido si se añade de antemano al baño tintóreo el ácido necesario, por ejemplo ácido acético, ácido fórmico, ácido tartárico, ácido naftalinsulfónico, bisulfato alca-



340356

- lino, ácido sulfúrico, fosfatos de álcali ácidos o ácido fosfórico, o si se añaden al baño tintóreo sustancias que generen ácido durante la operación tintórea. En calidad de sustancias generadoras de ácido entran en cuenta, por ejemplo, las sales de bases volátiles con ácidos fuertes, no volátiles, como por ejemplo el sulfato de amonio, o los ésteres solubles en agua de ácidos orgánicos que se saponifican durante la tinción, como por ejemplo los ésteres metílicos o etílicos de los oxiaácidos alifáticos, como el ácido láctico, el ácido málico o el ácido tartárico. Siempre que para teñir se utilicen soluciones en ácido mineral de los colorantes utilizables según este invento, se puede también amortiguar el ácido mineral durante la operación tintórea, por adición gradual de sales alcalinas de ácidos débiles, por ejemplo con acetato sódico. Las tinciones se efectúan en caliente, en ebullición abierta del líquido, o en recipientes cerrados, bajo presión, a temperaturas superiores a 100° C. Los colorantes azoicos, y en particular los monoazoicos, empleados según este invento sirven para teñir y estampar las más diversas fibras totalmente sintéticas, como por ejemplo las de cloruro de polivinilo, de poliamida o de poliuretano, lo mismo que las fibras de poliésteres de ácidos dicarboxílicos aromáticos, como por ejemplo las de tereftalato de polietileno, pero en particular los géneros de fibra de poliacrilonitrilo o las fibras
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.



340356

- de cianuro de polivinilideno (Darvan). Por fibras de poli-
acrilonitrilo se entienden sobre todo los polímeros que
contienen más del 80 % (por ejemplo, 80 a 95%) de acrilonitrilo; al mismo tiempo contienen 5 a 20 % de acetato de
5. vinilo, vinilpiridina, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, ácido acrílico, éster de ácido acrílico, ácido metacrílico, éster de ácido metacrílico, etc. Estos productos se expenden, por ejemplo, con las marcas siguientes: "Acrilan 1656" (The Chemstrand Corporation, Decatur, Alabama,
10. Estados Unidos). "Acrilan 41" (The Chemstrand Corporation), "Creslan" (American Cyanamid Company), "Orlon 44" (Du Pont), "Crylor HH" (Sec. Rhodiaceta S.A., Francia), "Leacryl N" (Applicazioni Chimische Società per Azioni, Italia), "Dynel" (Union Carbide Che. Corporation), "Exlan" (Japan. Exlan
15. Industry Co., Japón), "Vonncl" (Mitsubishi, Japón), "Verel" (Tennessee Eastman, Estados Unidos), "Zefran" (Dow Chemical, Estados Unidos), "Wolerylon" (Filmfabrik Agfa, Wolfen, Alemania), "Ssaniv" (UHSS) y también "Orlon 42", "Dralon", "Courtelle", etc.
20. Sobre estas fibras (que también pueden teñirse mezcladas entre sí) se obtienen con los nuevos colorantes tinturas intensas e iguales, de buena solidez a la luz y buenas propiedades generales de solidez, en particular buena solidez al lavado, al sudor, a la sublimación, al
25. arrugamiento, al decatizado, al planchado, al frote, a la



340356

carbonización, al agua, al agua de mar, a la limpieza en seco, a la sobretinción y a los disolventes. Los nuevos colorantes de este invento tienen también, entre otras cualidades, buena estabilidad en una más amplia gama de pH y buena afinidad, por ejemplo, en soluciones acuosas de diversos valores de pH. Además, los nuevos colorantes manifiestan en general buena reserva en la lana y otras fibras de poliamida natural o sintética.

10. Los colorantes solubles en agua cuaternizados son por lo general poco sensibles a los electrolitos y muestran en parte solubilidad declaradamente buena en el agua o en los disolventes orgánicos. La tinción con los colorantes solubles en agua cuaternizados se efectúa por lo general en medio acuoso, neutro o ácido, a temperatura de ebullición y con presión atmosférica, o en recipiente cerrado, a temperatura elevada y presión elevada. Los agentes igualadores corrientes en el comercio no causan perturbación, pero no son necesarios.

20. Los colorantes en cuestión son aptos también, sobre todo, para la tinción de tricromía. Asimismo, a causa de su estabilidad frente a la hidrólisis, son utilizables con ventaja para el procedimiento de alta temperatura y para la tinción en presencia de lana. También pueden aplicarse a los géneros fibrosos por estampación. Con tal fin se emplea, por ejemplo, una pasta de estampar que contiene el
- 25.



340356

colorante junto con los agentes auxiliares usuales en la estampación, como humectantes y espesantes.

Los nuevos colorantes no solubles en agua empleados según este invento que presentan un grupo

5. amínico terciario se utilizan convenientemente en forma finamente dividida y 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 estos colorantes, antes de la tinción, en un preparado colorante que contenga un agente de dispersión y colorante finamente dividido, en tal forma que, al diluir con agua el preparado colorante, se origine una dispersión fina. Tales preparados colorantes pueden obtenerse de manera conocida; por ejemplo, mediante reprecipitación del colorante en ácido sulfúrico y molturación con lejía residual sulfítica de la suspensión así obtenida, y eventualmente también por molturación del colorante, en forma seca o húmeda, en dispositivos molturadores de gran eficacia, con adición o sin adición de dispersantes durante la molienda. Son aptos asimismo para teñir y estampar las más diversas fibras totalmente sintéticas, como por ejemplo las de poliacrilonitrilo, de cloruro de polivinilo, de poliamida o de poliuretano, pero en particular las fibras de poliésteres de ácidos dicarboxílicos aromáticos, como por ejemplo las fibras de
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.



340356

tereftalato de polietileno.

- Para lograr tinturas más vivas, por ejemplo sobre las fibras de terftalato de polietileno, resulta conveniente añadir un imbibidor al baño tintóreo o efectuar la operación tintórea bajo presión, a temperaturas superiores a 100°, por ejemplo a 120°. En calidad de imbibidores son aptos los ácidos carbónicos aromáticos (por ejemplo, el ácido benzoico o el ácido salicílico); los fenoles (por ejemplo, orto- o para-oxidifenilo), los compuestos de halógeno aromáticos (por ejemplo, clorobenceno, o-diclorobenceno o triclorobenceno), el fenilmetilcarbinol o el difenilo. En las tinciones bajo presión resulta ventajoso hacer el baño tintóreo ligeramente ácido, por ejemplo mediante la adición de un ácido débil, como el ácido acético.

15. Los colorantes utilizables según este invento se muestran sumamente aptos para teñir por el procedimiento llamado "de la termofijación", según el cual el género que se ha de teñir se impregna con una dispersión acuosa del colorante que, de conveniencia, contiene 1 a 50 % de urea y un agente espesante (en particular, alginato sódico), de preferencia a temperaturas de 60° a lo sumo, y se exprime como de costumbre. Es conveniente exprimir de manera que el género impregnado retenga del 50 al 100 % de su peso inicial en líquido tintóreo.

25. Para fijar el colorante, el género así impreg-



340356

nado (a ser posible después de secado previo, por ejemplo en una corriente de aire caliente) se calienta a temperaturas de más de 100°)(por ejemplo, a temperaturas entre 180 y 210°).

5. Particular interés tiene el procedimiento de termofijación que acaba de exponerse cuando se trata de teñir tejidos mixtos a base de fibras de poliéster y fibras de celulosa (en particular, algodón). En este caso el líquido de impregnación contiene, además del colorante que
10. debe emplearse según el invento, colorantes idóneos para teñir el algodón, por ejemplo colorantes directos o colorantes de tina, o en particular los llamados "colorantes reactivos", es decir, colorantes fijables a la fibra de celulosa con formación de una ligadura química, o sea por
15. ejemplo colorantes que contienen un radical clorotriacínico o clorodiacínico. En este último caso resulta conveniente añadir a la solución de fulardeo un agente aceptor de ácido, por ejemplo un carbonato o fosfato alcalino, borato o perborato alcalino, o respectivamente sus mezclas. Cuando
20. se emplean colorantes de tina, es necesario después del tratamiento térmico que el tejido fulardeado se trate con una solución alcalina acuosa de uno de los agentes de reducción usuales en la tintorería de tina.

- Las tinturas obtenidas sobre fibras de poli-
25. éster por el procedimiento de este invento se someten de



340356

calentamiento con una solución acuosa de un detergente desionizado.

El procedimiento aquí expuesto sirve también para teñir tejidos mixtos a base de fibras de poliéster y

5. lana; la parte de lana queda reservada y puede teñirse posteriormente con un colorante para lanas.

En lugar de aplicarlos por impregnación, con-

forme al procedimiento de este invento los colorantes en cuestión pueden aplicarse también por estampación. Con tal

10. fin se emplea, por ejemplo, una pasta de estampar que, además de los agentes auxiliares acostumbrados en la estampación, como humectantes y espesantes, contiene el colorante finamente disperso, eventualmente en mezcla con uno de los colorantes para algodón que se han mencionado antes y eventualmente en presencia de urea y/o de un agente aceptor de
15. ácido.

Por el procedimiento aquí expuesto se obtienen tinturas y estampados vigorosos, de excelentes propiedades de solidez, en especial buena solidez a la luz, a la subli-

20. nación, al decatizado, al lavado y al agua de cloro. Otra ventaja más radica en la buena reserva para la lana y el algodón que tienen los colorantes utilizables según este procedimiento.

- Los colorantes utilizados conforme a esta so-
25. licidad, y en particular los que tienen un grupo anínico



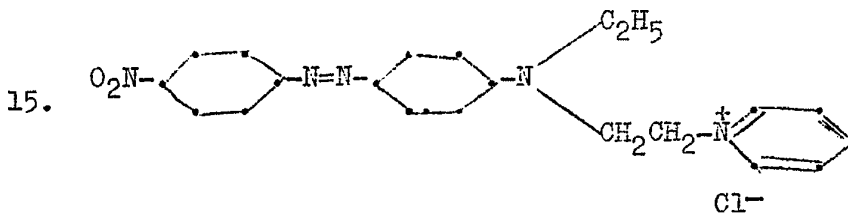
340356

cuaternizado, sirven además para teñir en la masa productos de polimerización del acrilonitrilo y asimismo de otras masas plásticas, eventualmente disueltas, impartiendoles matices sólidos a la luz y al lavado.

5. En los ejemplos que siguen, las partes significan, siempre que no se indique otra cosa, partes en peso, y los porcentajes, porcentajes en peso; las temperaturas están expresadas en grados centígrados.

EJEMPLO 1

10. Se disuelve en 5000 partes de agua 1 parte del colorante de la fórmula



20. con adición de 2 partes de ácido acético al 40 %. En este baño tintóreo se introducen, a 60°, 100 partes de hilo, se-



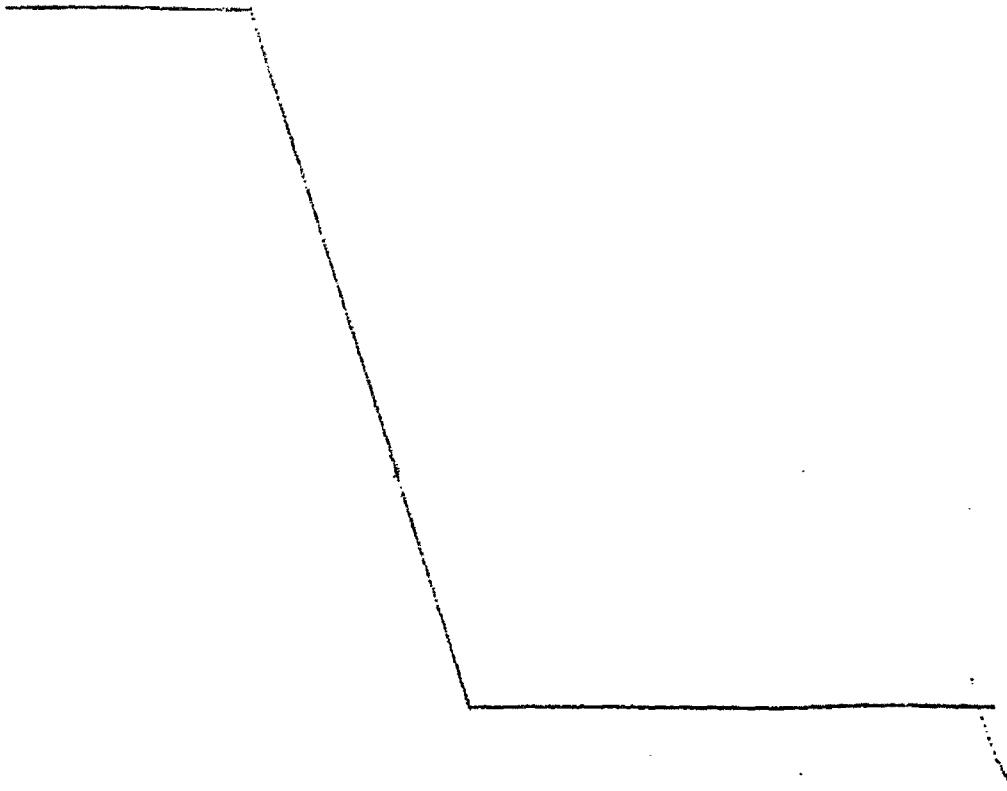
340356

cado, de fibras cortadas de poliacrilonitrilo, se aumenta la temperatura hasta 100° en el curso de media hora y se tiñe durante una hora a temperatura de ebullición. Luego se enjuaga bien la tintura y se la seca. Se obtiene una

5. tintura anaranjada, de muy buena solidez a la luz, a la sublimación y al lavado.

En la tabla que sigue se reseña una serie de otros colorantes que, por el procedimiento que acaba de exponerse, tiñen las fibras de poliacrilonitrilo con los

10. matices que en la tabla se indican.



- 21 -
340356



5.

	Colorantes	Matiz
1	$\left[\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N} \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_4-\text{N}^+ \end{array} \text{C}_6\text{H}_5 \right] \text{Br}^-$	amarillo
2	$\left[\text{H}_2\text{N}-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N} \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_4-\text{N}^+ \end{array} \text{C}_6\text{H}_5 \right] \text{Cl}^-$	amarillo rojizo
3	$\left[\text{N}^-\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N} \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_4-\text{N}^+ \end{array} \text{C}_6\text{H}_5 \right] \text{Cl}^-$	anaranjado
4	$\left[\begin{array}{l} \text{H}_3\text{C} \\ \text{H}_3\text{C} \end{array} \text{N}-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N} \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_4-\text{N}^+ \end{array} \text{C}_6\text{H}_5 \right] \text{Cl}^-$	amarillo rojizo
5	$\left[\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl})-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N} \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{C}_2\text{H}_4-\text{N}^+ \end{array} \text{C}_6\text{H}_5 \right] \text{Cl}^-$	rojo

10.

15.

20.



340356

	Colorantes	Patiz
5.	<p>6</p>	rojo
10.	<p>7</p>	escarlata
15.	<p>8</p>	pardo amarillento
20.	<p>9</p>	burdeos
25.	<p>10</p>	burdeos



340356

	Colorantes	Matiz
5.	<p>11</p>	amarillo
10.	<p>12</p>	amarillo
15.	<p>13</p>	pardo amarillo to
20.	<p>14</p>	amarillo
25.	<p>15</p>	amarillo



340356

	Colorantes	Matiz
5.	<p>16</p> <p>Cl^-</p>	amarillo
10.	<p>17</p> <p>Cl^-</p>	amarillo rojizo
15.	<p>18</p> <p>Br^-</p>	amarillo
20.	<p>19</p> <p>Cl^-</p>	burdeos
25.	<p>20</p> <p>Cl^-</p>	rojo

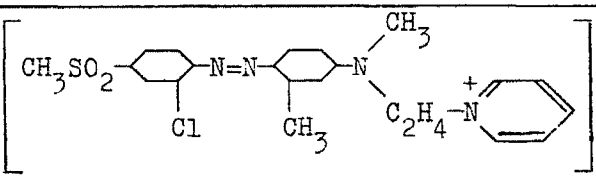
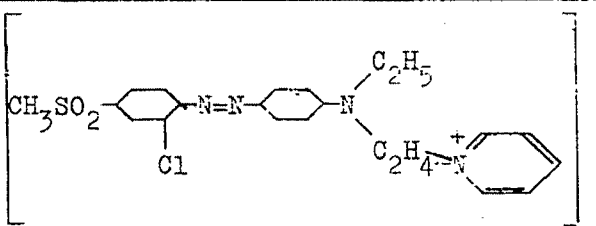
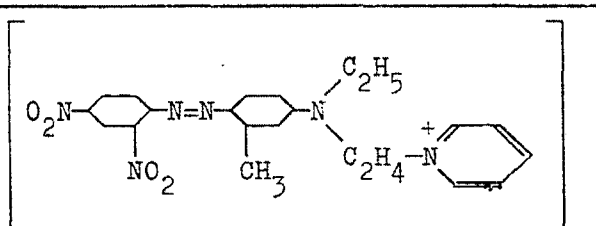
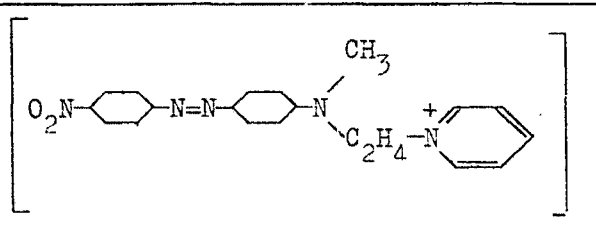
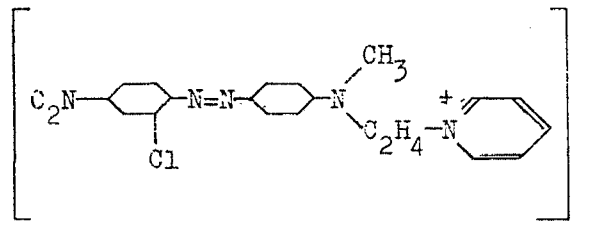
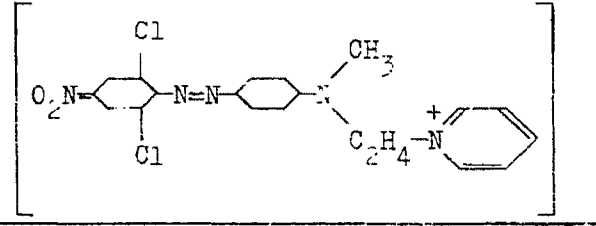


340356

	Colorantes	Matiz
5.		amarillo
10.		anaranjado
15.		rojo
20.		pardo
25.		pardos



340356

	Colorantes	Matiz
5.	27 	anaranjado
	28 	anaranjado
10.	29 	burdeos
15.	30 	anaranjado
30.	31 	rojo
25	32 	pardo amarillento

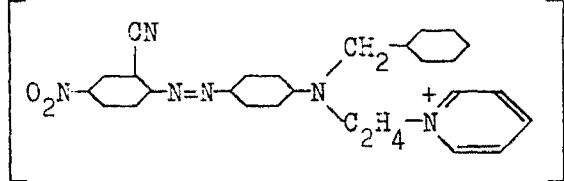
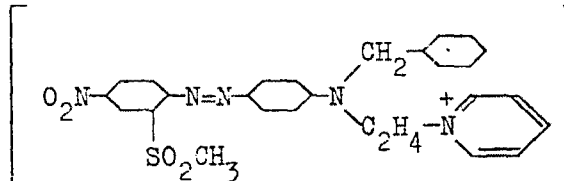
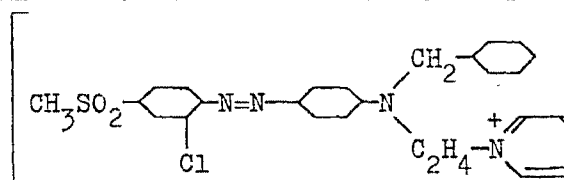
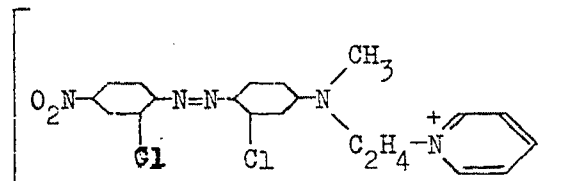
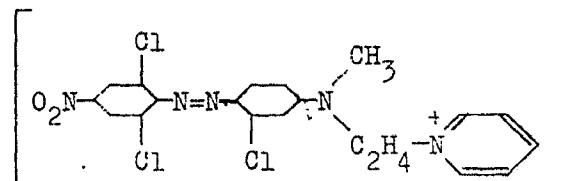
340356



	Colorantes	Matiz
5.	<p>33</p>	burdeos
10.	<p>34</p>	burdeos
15.	<p>35</p>	anaranjado
20.	<p>36</p>	rojo
25.	<p>37</p>	pardo amarillento

340356



	Colorantes	Matiz
5.	38 	burdeos
10.	39 	burdeos
	40 	amarillo
15.	41 	rojo
20.	42 	pardo amarillento

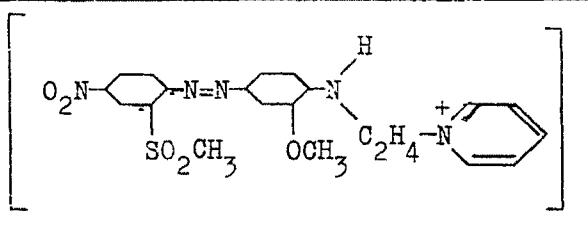
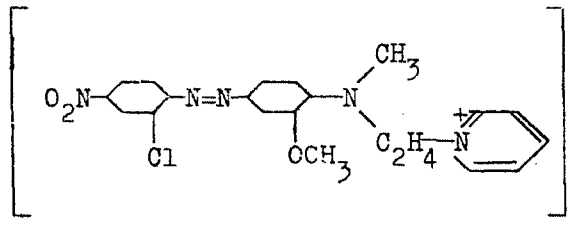
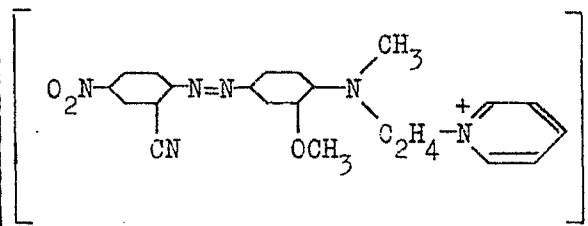
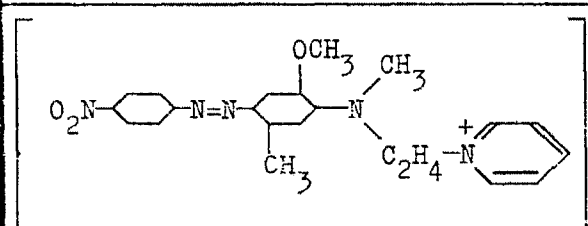
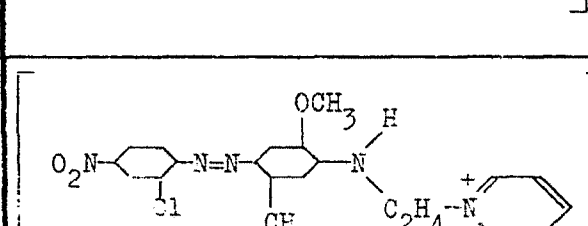
340356



	Colorantes	Matiz
5.	<p>43</p> <p>Cl^-</p>	burdeos
	<p>44</p> <p>Cl^-</p>	burdeos
10.	<p>45</p> <p>Cl^-</p>	burdeos
15.	<p>46</p> <p>Br^-</p>	pardo amarillento
20.	<p>47</p> <p>Cl^-</p>	anaranjado

340356



	Colorantes	Matiz
5.	48 	burdeos
10.	49 	rojo
15.	50 	burdeos
20.	51 	rojo
25.	52 	burdeos



340356

	Colorantes	Matiz
5.	53 <chem>Cc1cc(NC(=O)C)cc(N=Nc2cc(Cl)c([N+](=O)[O-])cc2)c1</chem> + <chem>C1=CC=C[N+]1</chem> Cl^-	burdeos
10.	54 <chem>Cc1cc(NC(=O)C)cc(N=Nc2cc(Cl)c([N+](=O)[O-])cc2)c1</chem> + <chem>C1=CC=C[N+]1</chem> Cl^-	pardo
15.	55 <chem>Cc1cc(NC(=O)C)cc(N=Nc2cc(C#N)c([N+](=O)[O-])cc2)c1</chem> + <chem>C1=CC=C[N+]1</chem> Cl^-	violado
	56 <chem>Cc1cc(NC(=O)C)cc(N=Nc2cc(S(=O)(=O)C)cc2)c1</chem> + <chem>C1=CC=C[N+]1</chem> Cl^-	violado
20.	57 <chem>Cc1cc(NC(=O)C)cc(N(C)C(=O)N=Nc2cc(S(=O)(=O)C)cc2)c1</chem> + <chem>C1=CC=C[N+]1</chem> Cl^-	violado

340356



	Colorantes		Matiz
5.	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{SO}_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_3\text{Cl} \\ \\ \text{N}=\text{N} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2 \\ \\ \text{N}(\text{H})\text{C}_2\text{H}_4\text{N}^+\text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right] \text{Cl}^-$		anaranjado
10.	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{SO}_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_3\text{Cl} \\ \\ \text{N}=\text{N} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2 \\ \\ \text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_4\text{N}^+\text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right] \text{Cl}^-$		anaranjado
15.	$\left[\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{N}=\text{N} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2 \\ \\ \text{N}(\text{H})\text{C}_2\text{H}_4\text{N}^+\text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right] \text{Cl}^-$		rojo
15.	$\left[\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_3\text{Cl} \\ \\ \text{N}=\text{N} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2 \\ \\ \text{N}(\text{H})\text{C}_2\text{H}_4\text{N}^+\text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right] \text{Cl}^-$		burdeos
20.	$\left[\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_3\text{CN} \\ \\ \text{N}=\text{N} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2 \\ \\ \text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_4\text{N}^+\text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right] \text{Cl}^-$		violado



340356

	Colorantes	MATIZ
5.	<p>63</p> <p>Cl^-</p>	ROJO
10.	<p>64</p> <p>Br^-</p>	anaranjado
15.	<p>65</p> <p>Cl^-</p>	rojo
20.	<p>66</p> <p>Cl^-</p>	pardo
20.	<p>67</p>	rojo



340356

	Colorantes	Matiz
5.	<p>73</p>	<p>verdeos</p>
10.	<p>74</p>	<p>rojo Cl⁻</p>
15.	<p>75</p>	<p>pardo amari- lento Cl⁻</p>
20.	<p>76</p>	<p>rojo</p>
	<p>77</p>	<p>rojo Br⁻</p>

340356



	Colorantes	Matiz
5.	<p>78</p> <p>Cl^-</p>	violado
10.	<p>79</p> <p>Cl^-</p>	rojo
15.	<p>80</p> <p>Br^-</p>	pardo
20.	<p>81</p>	rojo
25.	<p>82</p> <p>Cl^-</p>	violado

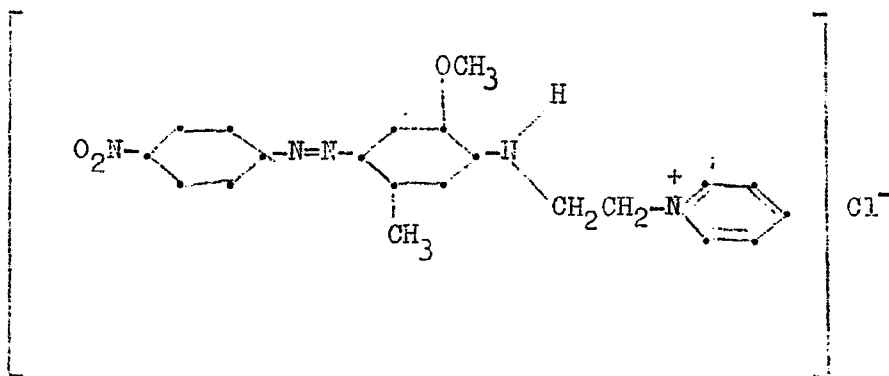


340356

EJEMPLO 2 (Tinción continua)

Se prepara un baño de fulardeo a base de 40 partes del colorante de la fórmula

5.



10. 40 partes de ácido acético al 80 %, 3 partes de un espesante de harina de pepitas de algarroba y 1000 partes de agua. En este baño se fulardea un tejido de fibras de poliacrilonitrilo, a 50° y con un efecto de expresión del 100 %, y a continuación se vaporiza el tejido durante 45 minutos en
15. una vaporizadora continua, a 100°. Luego se enjuaga bien el tejido y se le seca. Se obtiene una tintura roja de buena solidez a la luz y a la sublimación.

De la misma manera pueden emplearse también los colorantes que se han reseñado en el Ejemplo 1.

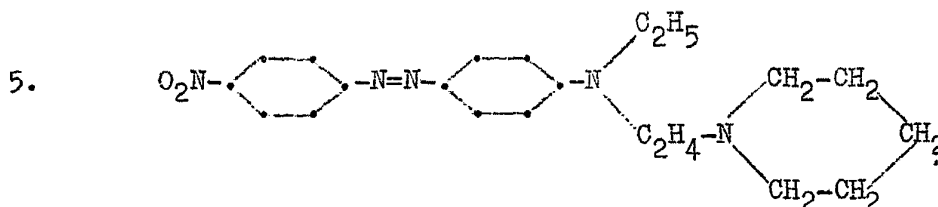


340356

EJEMPLO 3

(Tinción a temperatura alta)

Se disuelven en 3000 partes de agua 2 partes del colorante de la fórmula



10. con adición de 1 parte de acetato sódico cristalizado, 5 partes de sal de Glauber calcinada y cantidad suficiente de ácido acético para lograr un pH de 4,5 a 5. En este baño tintóreo se introducen a 80° 100 partes de hilos filamentosos de poliacrilonitrilo, se aumenta la temperatura hasta un máximo de 120° en el curso de 45 minutos y se tiñe a 120° durante 230 minutos. Luego se enfría despacio y se enjuaga. Se obtiene una tintura anaranjada intensa, de excelente solidez a la luz y a la sublimación.

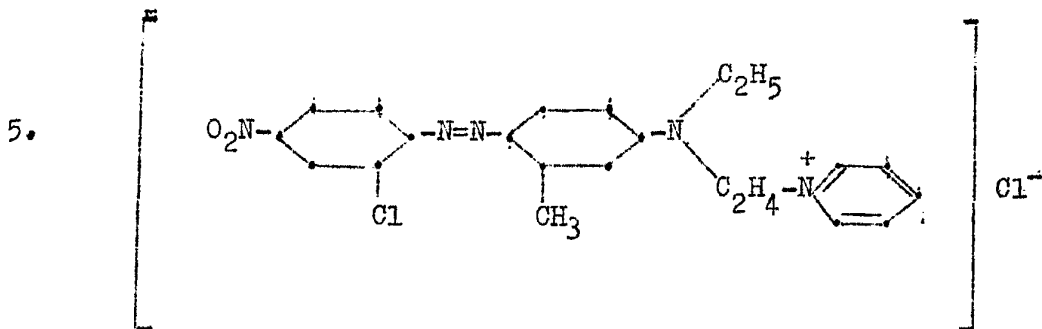
15. De la misma manera pueden emplearse también los colorantes que se han reseñado en el Ejemplo.



340356

EJEMPLO 4 (Estampación)

Se prepara una pasta de estampar a base de 20 partes del colorante de la fórmula



- 50 partes de ácido acético al 40 %, 20 partes de tiodietilenglicol y 600 partes de un espesante de goma arábiga al 50 %, que se completa con agua hasta 1000 partes. Con esta pasta de estampar se estampa un tejido de poliacrilonitrilo y, después de un secado intermedio, se vaporiza el tejido con vapor saturado, a 0 - 0,75 atmósferas, durante 30 minutos. A continuación se lava y se seca. Se obtiene un estampado rojo sólido a la luz.
- 10.
- 15.

De la misma manera pueden emplearse también los colorantes que se han reseñado en el Ejemplo 1.

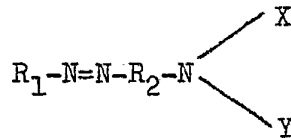


340356

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 patentes suizas núms. 6882/66 del 11 de Mayo de 1966 y 3389/67 del 8 de Marzo de 1967.

1. Procedimiento para teñir y estampar fibras sintéticas, o bien fibras mixtas, caracterizado porque se aplica sobre estas fibras, soluciones o dispersiones de colorantes azoicos sin grupos hidrosolubilizantes ácidos (y, en particular, sin grupos de ácido sulfónico o carbónico), que comprenden a la fórmula



15. en la que

20. R_1 significa el radical de un componente diazoico (de preferencia, sin grupos azoicos) que; en el caso de presentar en la posición 2 respecto al grupo azoico un átomo de halógeno y en la posición 4 un grupo alcancarbonílico, un grupo alcansulfonílico o un grupo aminosulfonílico al-



340356

- quilado, no debe contener en posición 5 o 6 ningún otro átomo de halógeno y, en el caso de presentar en la posición 2 un átomo de halógeno y en la posición 4 un grupo nitro, no debe contener en la posición 6 respecto al grupo azoico ningún grupo nitro;
5. R_2 significa un radical bencénico ligado en posición para respecto al grupo amínico al puente azoico;
10. X significa hidrógeno, un grupo alquílico (eventualmente, substituido), un grupo arílico, un grupo aralquílico o un grupo cicloalquílico; e Y significa un radical alquilénico al que está ligado, en enlace directo con un átomo de alquil-carbono, el átomo de nitrógeno cíclico de una amina heterocíclica terciaria o cuaternaria;
15. en tanto que N y X pueden formar parte de un anillo heterocíclico yuxtapuesto a R_2 ,
20. y porque las fibras se calientan eventualmente y se secan tras la eliminación de las partículas de colorante no fijadas.
25. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se aplican soluciones o dispersiones de co-



= 42 =

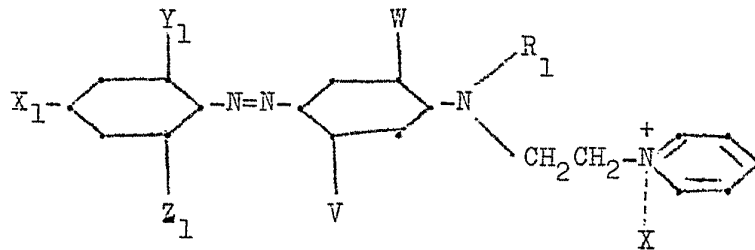
340356

lorantes de la fórmula que se ha indicado en los que Y significa un radical etílico de piridinio.

3. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque se aplican soluciones o dispersiones de colorante de la fórmula

5.

10.



en la que

- X_1 significa un átomo de hidrógeno o de halógeno o un grupo ciano, carboalcoxílico, fenilazoico, alcansulfónico o, en particular, nitro;
15. Y_1 significa un átomo de hidrógeno o de halógeno o un grupo nitro, alquílico, alcoxílico, trifluorometílico, carboalcoxílico o ciano;
- Z_1 tiene el mismo significado que Y_1 o representa un átomo de hidrógeno o un grupo ciano, con la condición de que uno por lo menos de los radicales X_1 e Y_1 deben representar un grupo nitro, carboalcoxílico o ciano, y en el caso de que
- 20.

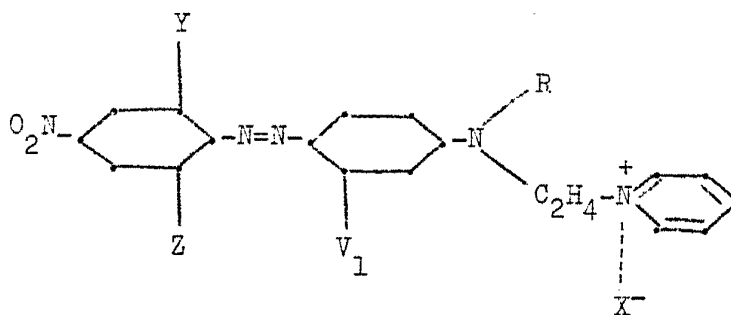


340356

- X_1 y Z_1 , o respectivamente X_1 e Y_1 , signifiquen grupos nitro, Y_1 , o respectivamente Z_1 , no debe ser ningún átomo de halógeno;
5. V significa un átomo de hidrógeno o de halógeno o un grupo alquílico o alcoxílico;
- W significa un átomo de hidrógeno o un grupo alquílico o alcoxílico;
- R_1 significa un grupo alquílico, cicloalquílico, bencílico o hidroxialquílico; y
10. X significa un anión (de preferencia, un ión de halógeno).

4. Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque se aplican soluciones o dispersiones de colorantes de la fórmula

15.



20.

en la que

- Y significa un átomo de halógeno o un grupo ciano;
- Z significa un átomo de hidrógeno o de halógeno;



= 44 =

340356

- V_1 significa un átomo de hidrógeno o un grupo metílico;
- R significa un grupo alquílico inferior; y
- X significa un anión (de preferencia, un ión de halógeno).
- 5.

5. Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 4, para teñir y estampar polimerizados o polimerizados mixtos a base de acrilonitrilo o de dicianetileno asimétrico, caracterizado porque se aplican soluciones o dispersiones de colorantes con un grupo amínico cíclico cuaternizado.

10.

6. Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 4, para teñir y estampar fibras a base de tereftalato de polietileno, caracterizado porque se aplican soluciones o dispersiones de colorantes con un grupo amínico terciario.

15. 7. Procedimiento para teñir y estampar fibras sintéticas.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 44 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 10 de Mayo de 1967.

p.e.

OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES
E. E.
FERNANDO RODRIGUEZ GARCIA