

35775

PATENTE DE INVENCION

Ref: Le A 10 998-Sp.

## Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para teñir y estampar materiales textiles de celulosa natural o regenerada".

=====

*Solicitante* FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en Leverkusen-Bayerwerk, Alemania.

=====

Se ha encontrado que los materiales textiles de celulosa natural o regenerada se pueden teñir o estampar excelentemente, si sobre los mismos se aplican soluciones de sales complejas, coordinadamente hexavalentes, del cobalto trivalente, en las cuales cuatro

5.



de los puntos de coordinación están ocupados por el anillo de ftalocianina con dos cargas negativas y los otros dos puntos de coordinación están ocupados por sendas poliaminas primarias, secundarias o terciarias, y las cuales como anión contienen un ión de la serie de  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  y efectuándose a continuación, sobre los materiales textiles, un tratamiento para transformarlas en Co-ftalocianinas.

El procedimiento de teñir se basa en la propiedad que poseen las sales complejas de cobalto-ftalocianina-poli-  
10. liamina, a aplicar según el invento, de separar en el calentamiento a  $60-100^\circ\text{C}$  en un disolvente, particularmente en una solución acuosa débilmente ácida, dentro de unos pocos minutos, cuantitativamente y en forma pura, la Co-ftalocianina de base del complejo.

Por ello, en el procedimiento de teñir según la invención, tan solo hace falta impregnar los materiales textiles con una solución de la sal compleja de Co-ftalocianina-poli-  
20. liamina, por ejemplo ácido acético acuoso al 0,5-3 % conteniendo un 3 % de la sal compleja, a una temperatura de  $20$  a  $30^\circ\text{C}$  aproximadamente, exprimir los minutos y, después del secado, fijar el colorante por tratamiento con vapor o por calentamiento sobre cilindros secadores a temperaturas superiores a  $100^\circ\text{C}$ . Subsiguientemente, los teñidos  
25. pueden ser terminados en la forma usual, por ejemplo por enjuague, lavado con jabón a la temperatura de ebullición, enjuague repetido y secado. Naturalmente puede trabajarse también en presencia de agentes de reducción, tales como bisulfito de sodio o ditionito de sodio. De esta manera,  
30. el tiempo, ya de por sí corto, de 1 a 5 minutos, requerido



para la fijación del colorante por tratamiento con vapor o por calentamiento seco, puede reducirse hasta menos de un minuto. También por la acción de la luz, por ejemplo, por exposición a la luz solar o a la irradiación de la luz ultravioleta, pueden fijarse las sales complejas de

5. Co-ftalocianina-poliamina sobre los materiales textiles para formar Co-ftalocianinas.

Para estampar materiales textiles, la solución débilmente ácida de colorante se puede ajustar a la viscosidad deseada por adición de un espesativo apropiado. Los

10. estampados se someten al tratamiento ulterior, como arriba se ha indicado para los teñidos por impregnación.

Para disolver las sales complejas de Co-ftalocianina-poliamina, pueden emplearse en lugar del ácido acético diluido, también soluciones acuosas diluídas de otros <sup>ácidos</sup> orgánicos, por ejemplo ácido fórmico, ácido láctico, ácido oxálico y ácido cítrico, o ácidos inorgánicos, tales como ácido fosfórico, ácido sulfúrico y ácido clorhídrico; además, también disolventes, tales como alcoholes de bajo peso molecular, por ejemplo metanol, etanol, propanol, acetoni-

15. tri-  
20. lo, formamida o dimetilformamida, ventajosamente en mezcla con agua. La concentración de ácido, en las soluciones acuosas diluídas de los ácidos, asciende, por lo general, a un 0,5 % hasta un 3 % aproximadamente.

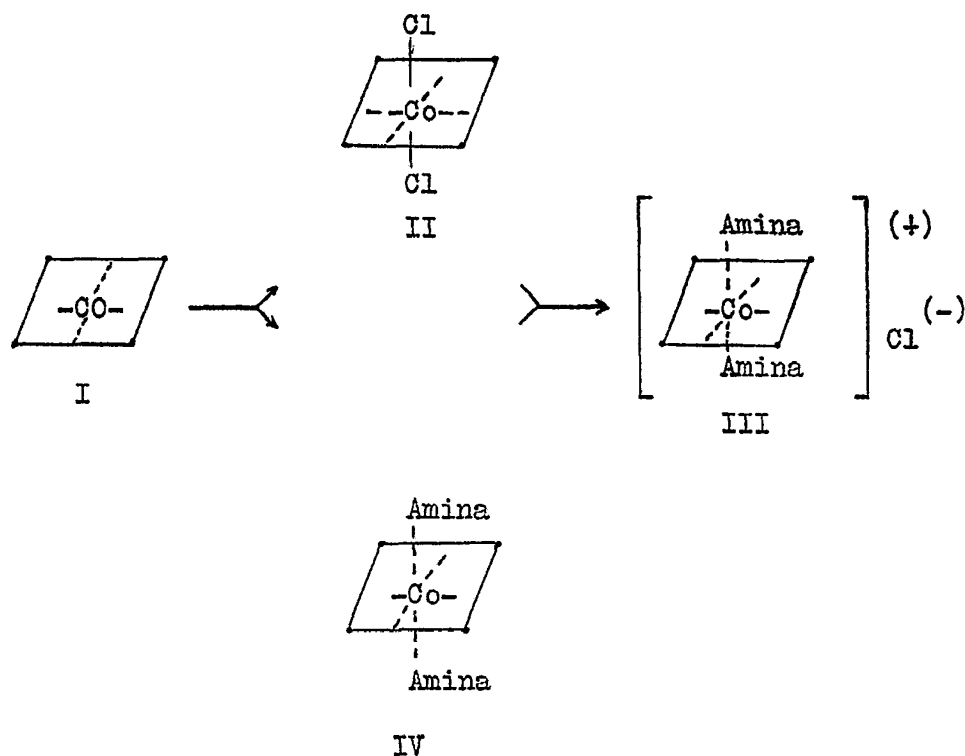
La preparación de los complejos de Co-ftalocianina-poliamina a aplicar a los materiales textiles en el presente procedimiento de teñir y estampar, se efectúa a partir de la Co-ftalocianina o de sus productos de sustitución fácilmente obtenibles, por ejemplo compuestos de Co-ftalocianina que en los núcleos bencénicos están substi-

25.  
30.



tuídos por halógeno, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono o radicales fenilo, según uno de los siguientes procedimientos.

5. a) La Co-fatalocianina I se transforma primeramente con un agente de halogenación, por ejemplo cloro, en una dihalógeno-Co-ftalocianina de la estructura II, y ésta subsiguientemente se transforma con una poliamina primaria, secundaria o terciaria, preferiblemente con 1-dimetilamino-3-amino-propano en el complejo III soluble en ácido acético:
10. co:

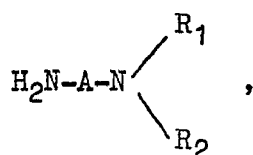


- b) La Co-ftalocianina se agita primeramente con la poliamina, formándose primeramente un complejo débil de amina-Co-ftalocianina IV que subsiguientemente se transforma, en presencia de iones halogenuros, acetatos, carbonatos o ni-



tratos, con un agente de oxidación - preferiblemente con oxígeno del aire - en el colorante III.

- Como poliaminas, pueden emplearse particularmente poliaminas cicloalifáticas, aralifáticas, aromáticas o heterocíclicas. Ejemplos de poliaminas alifáticas son etilendiamina, tetrametiletilendiamina, 1,3-diaminopropano, bis- $\lbrack$ 3-aminopropil $\rbrack$ -metilamina y particularmente diaminas de fórmula general:



- en la que A significa un radical alquileo lineal o ramificado con 2 a 5 átomos de carbono, R<sub>1</sub> hidrógeno o un radical alquilo con 1 a 4 átomos de carbono y R<sub>2</sub> un radical alquilo con 1 a 4 átomos de carbono o un radical ciclohexilo.

Como ejemplos de diaminas de la citada fórmula sean mencionadas:

15. 1-amino-2-dimetilaminoetano, 1-amino-3-metilaminopropano y particularmente 1-amino-3-dimetilaminopropano y 1-amino-3-dietilaminopropano.

- Las sales complejas de Co-ftalocianina-poliamina a aplicar según el invento, tienen una sobresaliente capacidad estructural sobre fibras de celulosa natural o regenerada, es decir, la intensidad de color de los tejidos producidos con ellas aumenta en forma correspondiente al aumento de su concentración en el baño de teñir.

- Además, las sales complejas de Co-ftalocianina-poliamina, siendo que, para su revelación para formar Co-fta

25. liamina, siendo que, para su revelación para formar Co-fta



- locianinas, no requieren agentes de reducción u otros agentes auxiliares, excelentemente pueden ser aplicadas conjuntamente con otros tipos de colorantes, gracias a que no ocurre el enturbiamiento de los colorantes acompañantes
5. frecuentemente producido en el empleo de agentes de reducción.

- Además, las sales complejas de Co-ftalocianina-poli-  
amina pueden aplicarse excelentemente en combinación con  
colorantes básicos solubles en ácidos para el teñido en un  
10. solo baño o para la estampación de tejidos mixtos de celu-  
losa natural o regenerada y de poliacrilonitrilo, y con co-  
lorantes de dispersión para el teñido en un solo baño o pa-  
ra la estampación de fibras mixtas de celulosa natural o  
regenerada y de poliésteres. Si se emplean las sales com-  
15. plexas de Co-ftalocianina-poliamina en pastas de estampar  
de mayor acidez, entonces con estas pastas en combinación  
con colorantes de fijación alcalina, particularmente colo-  
rantes reactivos, se pueden producir estampados de reserva  
excelentemente nítidos.

20. En cuanto a las partes indicadas en los siguientes  
ejemplos, se trata de partes por peso.

#### Ejemplo 1

- Un tejido de algodón es impregnado con un baño que  
fué preparado a partir de 1 a 60 g de la sal compleja de  
25. Co-ftalocianina-poliamina, descrita más abajo, 10 a 15 g  
de ácido acético al 50 % y 989 a 925 g de agua a una tempe-  
ratura de 15-25°C. Después de exprimirse el tejido hasta  
un aumento de peso de aproximadamente 80 a 90 % y después  
de secarlo, el colorante se fija por un tratamiento con  
30. vapor neutro a 100-102°C durante 1 a 2 minutos. Subsiguien



temente, el tejido se enjuaga, se lava con jabón a la temperatura de ebullición, se enjuaga nuevamente y se seca. Se obtiene un teñido azul nítido de excelentes propiedades de resistencia.

5. Si el tejido impregnado y secado, en lugar de ser tratado con vapor, es calentado durante 3 a 5 minutos mediante aire caliente o por contacto a 130-150°C, llega a obtenerse una fijación igualmente completa del colorante y, después del tratamiento posterior usual, el mismo teñido azul nítido.
- 10.

La sal compleja de Co-ftalocianina-poliamina aplicada fué preparada de la siguiente manera:

- 57 partes de Co-ftalocianina fueron agitadas en 300 partes en volúmen de 1-dimetilamino-3-aminopropano.
15. Después de la adición de 6 partes de cloruro de amonio, se calentó bajo agitación a 60-70°C, desprendiéndose amoníaco, mientras se formó la cantidad equivalente de hidrócloruro de diamina. Entonces a 60-70°C durante varias horas se hizo pasar una corriente de aire sobre la dispersión bien agitada, hasta que el material de partida había reaccionado totalmente y la solución al principio azul había cambiado su color al verde. Después del enfriamiento hasta 20-30°C, se recogió por succión la pasta cristalina, se la enjuagó con 1 a 2 partes en volúmen de la diamina y
20. entonces se la lavó con agua hasta neutralidad. Después del secado a 40-50°C, se obtuvieron aproximadamente 78 partes (~ 80 % de la teoría) de un polvo cristalino de color verde oscuro, peso molecular: 812. Fórmula empírica:  $C_{42}H_{43}N_{12}ClCo$ .
25. El análisis elemental dió el siguiente resultado:
- 30.



calculado: C 62,10%, H 5,59%, N 20,69%, Cl 4,37%, Co 7,26%  
encontrado: C 61,90%, H 5,60%, N 20,50%, Cl 4,40%, Co 6,90%.

5. 10 partes del producto así obtenido, mediante el tratamiento posterior con dimetilánilina en ebullición, dan 6,85 partes de Co-ftalocianina pura.

#### Ejemplo 2

10. Se estampa sobre un tejido de algodón con una pasta de estampar que fué preparada a partir de 1 a 60 g de la sal compleja de Co-ftalocianina-poliamina, 10 a 15 g de ácido acético al 50 %, 459 a 435 g de agua y 530 a 490 g de un espesativo de almidón de trigo/tragacanto.

15. Después del secado, se fija el colorante por tratamiento con vapor ácido durante 1 a 5 minutos. Después del enjuague, del lavado con jabón a la temperatura de ebullición, de un nuevo enjuague y del secado, se obtienen estampados de color azul nítido y excelente resistencia a la mojadura y a la luz.

La sal compleja de Co-ftalocianina-poliamina fué preparada:

20. En una suspensión de 57 partes de Co-ftalocianina en 300 partes en volúmen de o-diclorobenceno, se introdujeron 7,5 partes de cloro. Después de agitarse todavía durante 15 minutos, se hizo pasar aire por la suspensión de color pardo oscuro para eliminar cloro en exceso eventualmente presente. Entonces se agregaron 35 partes de N,N-dimetiletildiamina y se calentó la mezcla de reacción a 80 °C. Después del enfriamiento hasta la temperatura ambiente, se recogió por succión el precipitado, se lo lavó con benceno y se lo secó a 60-70 °C en el vacío. Se obtuvieron
30. 62,5 partes de un polvo cristalino de color verde oscuro



que se liberó del hidrocioruro de amina eventualmente adherente, por agitación con una solución al 5 % de sal común.

### Ejemplo 3

5. Se estampa sobre un tejido de algodón con una pasta de estampar que se preparó a partir de 20 a 40 g de la sal compleja de Co-ftalocianina-poliamina descrita en el Ejemplo 1, de 25 g de ácido tartárico (cristalizado), de 455 a 435 g de agua y de 500 g de una mezcla de almidón de trigo/tragacanto y de almidón combinado con dextrina (2:1). Después del secado, el tejido estampado se impregna con un baño que se preparó a partir de 40 g del colorante descrito en el Ejemplo 216 de la Patente francesa No. 1.466.567, de 675 g de agua de una temperatura de 30 a 50°C,
10. de 25 g de sosa calcinada, de 10 g de n-nitrobencenosulfonato sódico y de 100 g de carrageenato 80/100 disuelta en agua. Después de exprimirse el tejido hasta un aumento de peso de un 100 % y después de su secado, de su tratamiento con vapor, de su enjuague, de su lavado con jabón, de su nuevo enjuague y de su secado, se obtienen reservas nítidas claramente azules con el teñido reactivo.
- 15.
- 20.

### Ejemplo 4

- Se impregna un tejido de algodón a la temperatura ambiente con un baño que por litro contiene 1 a 60 g de la sal compleja de Co-ftalocianina-poliamina descrita más adelante y 10 a 15 g de ácido acético al 50%. Después de exprimirse el tejido hasta un aumento de peso de un 80 % hasta un 90 % y después de secarlo, se lo impregna con un segundo baño que por litro contiene 30 a 80 g de tionito de sodio, 10 a 50 g de hidróxido de sodio, 20 a 30 g de alco-
- 25.
- 30.



5. hol etílico y 890 a 840 g de agua. Después de exprimirse el tejido hasta un aumento de peso de un 80 % hasta un 100 %, sin secado intermedio, se lo trata durante 20 a 30 segundos con vapor húmedo, entonces se lo enjuaga, se lo lava con jabón y se lo acaba como usualmente. El tefi do claramente azul corresponde al obtenido según el Ejem plo 1.

La sal compleja de Co-ftalocianina-poliamina apli cada fué obtenida de la siguiente manera:

10. A 32,5 partes de dicloro-Co-ftalocianina, suspendi das en 150 partes en volúmen de dioxano, a una temperatu ra inferior a 15°C, se agregaron en porciones 50 partes en volúmen de etilendiamina. El precipitado, después de recogerse por succión y después de lavárselo con dioxano y ciclohexano y después de secarlo a 40°C en el vacío, se lo agitó bien en 250 partes en volúmen de ácido acéti co acuoso al 10 %. De la solución clarificada por filtra ción, se separó la sal compleja de Co-ftalocianina-poliami na por adición de sal común y, después de recogerse por succión la sal compleja, se la lavó con una solución de sal común hasta la neutralidad y se la secó a 40°C en el vacío. El polvo cristalino de color verde intenso así ob tenido era soluble en ácidos diluídos sin dejar algún re síduo.

25. Ejemplo 5

30. Se impregna un tejido de algodón con un baño que por litro contiene 5 a 40 g de la sal compleja de Co-ftalo cianina-poliamina descrita en el Ejemplo 2, 10 a 50 g de alcohol etílico o metílico, 10 a 20 g de ácido acético (al 50 %), 10 a 100 g de trietilenglicol, 5 a 10 g de un éter

31 AGO. 1968

arilpoliglicólico y 50 a 70 g de úrea.

- Después de exprimirse el tejido hasta un aumento de peso de un 80 % hasta un 90 % y después de secarlo, se lo somete a un tratamiento posterior con una solución de
5. ditionito de sodio al 3-5 % durante 30 segundos a 50°C. Subsiguientemente se lo enjuaga, se lo acidula con un ácido clorhídrico al 3-5 % a 70°C durante 30 segundos, se lo enjuaga nuevamente, se lo lava con jabón a la temperatura de ebullición, y se lo acaba como usualmente. Se obtiene,
10. como en el Ejemplo 1, un teñido claramente azul.

#### Ejemplo 6

- Sobre un tejido de algodón teñido con el colorante del Colour Index (Indice de colores) No. 37.610 como base, se estampó con una pasta de estampar preparada de la
15. siguiente manera:

- 30 g de la sal compleja de Co-ftalocianina-poliamina descrita en el Ejemplo 1, disueltas en 0 a 50 g de alcohol etílico y 320 a 270 g de agua, son agitadas conjuntamente con una solución de 50 g del colorante Colour-Index (Indice de colores) No. 37.120 en 200 g de agua, en
20. 400 g de un espesativo de almidón de trigo/tragacanto. Se seca y se fija por el tratamiento con vapor durante 1 a 3 minutos. Después del tratamiento posterior usual, se obtienen estampados brillantes en matices verdes intensos.

25. En lugar de la fijación mediante el tratamiento con vapor, con igual éxito puede efectuarse también una fijación débilmente reductiva mediante un baño de sulfito de sodio-hidrógeno.

#### - N O T A -

30. Describa suficientemente la naturaleza del invento,



- así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace
5. constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en Alemania, con fecha 31 de agosto de 1967, bajo el número F 53376 IVc/8m, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del
10. referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: "PROCEDIMIENTO PARA TEÑIR Y ESTAMPAR MATERIALES TEXTILES DE CELULOSA NATURAL O REGENERADA"; caracterizándose por lo siguiente:
15. 1ª.- "Procedimiento para teñir y estampar materiales textiles de celulosa natural o regenerada", caracterizado porque sobre los citados materiales textiles se aplican so
20. luciones de sales complejas, coordinadamente hexavalentes, del cobalto trivalente, en las cuales cuatro de los puntos de coordinación están ocupados por anillos de ftalocianina con dos cargas negativas y los otros dos puntos de coordina
25. ción están ocupados por sendas poliaminas del grupo consistente en poliaminas primarias, secundarias y terciarias, y las cuales, como anión, contienen un ión de la serie de  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , efectuándose a continuación
30. sobre los materiales textiles, un tratamiento ulterior para transformarlas en Co-ftalocianinas.
- 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque las sales complejas, coordinadamente hexa
30. valentes, del cobalto trivalente, se aplican sobre los materiales textiles, disueltas en ácidos acuosos diluídos.



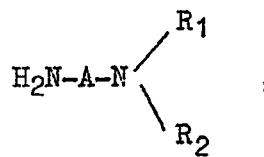
3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque el citado tratamiento ulterior consiste en un tratamiento con vapor neutro sin adición de sustancias auxiliares.

5. 4ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque el citado tratamiento ulterior consiste en un tratamiento con vapor ácido sin adición de sustancias auxiliares.

10. 5ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque el citado tratamiento ulterior consiste en un calentamiento seco a 130-150°C sin adición de sustancias auxiliares.

15. 6ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque el citado tratamiento ulterior consiste en un tratamiento con baños reductivos.

7ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque sobre los materiales textiles se aplican sales complejas de Co-ftalocianina-poliamina que, como poliaminas, contienen diaminas de fórmula



20. en la que A significa un radical alquileno lineal o ramificado con 2 a 5 átomos de carbono, R<sub>1</sub> un miembro del grupo consistente en hidrógeno y un radical alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, R<sub>2</sub> un miembro del grupo consistente en un radical alquilo con 1 a 4 átomos de carbono y un radical ciclohexilo.  
25.



8ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque sobre los materiales textiles se aplican sales complejas de Co-ftalocianina-poliamina que, como poliamina, contienen 1-dimetilamino-3-aminopropano.

5. 9ª.- "Procedimiento para teñir y estampar materiales textiles de celulosa natural o regenerada", tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 14 hojas escritas a máquina por una sola cara.

10.

Madrid

31 AGO. 1968

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

I. GOMEZ MORALES PRODET  
p. p. Firmado: Sr. GARCÍA BRAVO