



REGISTRACION TECNICA  
CLASIFICACION I.P.C.  
CLASE D-06  
SUBCLASE P

372172

P A T E N T E

D E

I N V E N C I O N

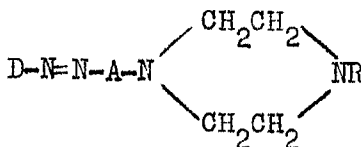
POR "PROCEDIMIENTO PARA TEÑIR MATERIAL TEXTIL COMPLETAMENTE SINTETICO", a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, residente en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Objeto de este invento es un procedimiento para teñir géneros textiles completamente sintéticos, en particular los géneros a base de fibras acrílicas, caracterizado por emplearse colorantes de la fórmula

5.



en la que

10.

R

es un radical alquílico inferior con 4 átomos

POOR  
QUALITY

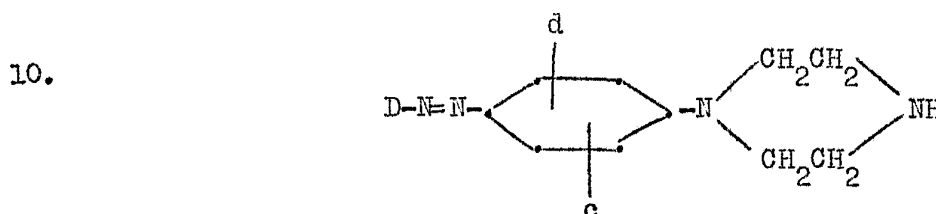


# 372172

de carbono a lo sumo a un átomo de hidrógeno;  
D es un radical de un componente diazoico; y  
A es un radical 1,4-fenilénico, eventualmente  
substituído,

5. desprovistos de grupos hidrosolubilizantes.

Se emplean con preferencia los colorantes  
de la fórmula

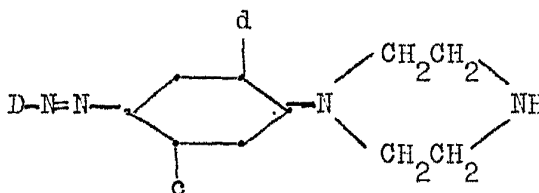


en los que

15. D tiene el mismo significado que antes;  
d es un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un radical alquílico inferior con 4 átomos de carbono a lo sumo, un radical alcoílico inferior con 4 átomos de carbono a lo sumo, un radical ariloxílico o un radical arilmercaptico; y
20. c significa un átomo de hidrógeno o de halógeno, un radical alquílico inferior con 4 átomos de carbono a lo sumo, un radical alcoílico inferior con 4 átomos de carbono a lo sumo,
25. un radical ariloxílico o un radical arilmercapt-



5. tico, un grupo trifluorometílico, un grupo alquilsulfonílico (de preferencia, un grupo metilsulfonílico) o un grupo acilamínico (eventualmente alquilado en el átomo de nitrógeno y, de preferencia, metilado) en el que el radical acílico es el radical de un ácido monocarboxílico orgánico (como un radical de formilo, acetilo, propionilo o cloroacetilo), de un ácido monosulfónico orgánico (como del ácido metan-, etan- o p-toluenmonosulfónico) o de un monoéster o una monoamida de ácido carbónico (como un radical de fenoxicarbonilo, metoxicarbonilo, aminocarbonilo o butilaminocarbonilo).
- 10.
15. Cabe señalar particularmente los colorantes de la fórmula



- en los que
- D es un radical heterocíclico mono- o bi-cíclico, eventualmente substituído, o un radical bencénico substituído;
25. mientras que



372172

c y d tienen el mismo significado que antes.

De preferencia, d representa un átomo de hidrógeno o de cloro o un grupo metílico, metoxílico, etílico, etoxílico, fenilmercaptico o feniloxílico; y

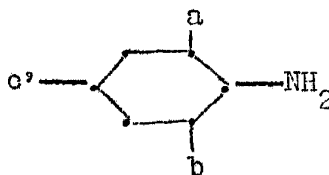
- 5. c representa uno de los grupos o de los átomos indicados para d o, complementariamente, un átomo de bromo o un grupo acetilamínico.

El radical diazoico D se deriva principalmente de aminas monocíclicas y bicíclicas de la fórmula

- 10.  $D-NH_2$  ,

como cualesquiera aminas heterocíclicas diazoables que carezcan de sustituyentes hidrosolubilizantes ácidos, pero especialmente de aminas que presenten un anillo pentagonal heterocíclico con 2 ó 3 heteroátomos (sobre todo, un átomo de nitrógeno y uno o dos átomos de azufre, de oxígeno o de nitrógeno como heteroátomos); y de aminobencenos, especialmente los de la fórmula

- 15.



- 20.

donde

a significa un átomo de hidrógeno o de halógeno o un grupo alquílico o alcoxílico, nitroso, cianógeno, carboalcoxílico o alquilsulfónico;

- 25.



372172

- b significa un átomo de hidrógeno o de halógeno o un grupo alquílico, cianógeno o trifluorometílico, y
- c' significa un grupo nitroso, cianógeno, carbonilalcoxílico o alquilsulfonílico.
5. Como ejemplos cabe señalar:
- el 2-aminotiazol,
  - el 2-amino-5-nitrotiazol,
  - el 2-amino-5-metilsulfonil-tiazol,
  - 10. el 2-amino-5-cianotiazol,
  - el 2-amino-4-metil-5-nitrotiazol,
  - el 2-amino-4-metiltiazol,
  - el 2-amino-4-feniltiazol,
  - el 2-amino-4-(4'-cloro)-feniltiazol,
  - 15. el 2-amino-4-(4'-nitro)-feniltiazol,
  - 1a 3-aminopiridina,
  - 1a 3-aminoquinolina,
  - el 3-aminopirazol,
  - el 3-amino-1-fenilpirazol,
  - 20. el 3-aminoindazol,
  - el 3-amino-1,2,4-triazol,
  - el 5-(metil-, etil-, fenil- o bencil-)-1,2,4-triazol,
  - el 3-amino-1-(4'-metoxifenil)-pirazol,
  - 25. el 2-aminobenzotiazol,
  - el 2-amino-6-metilbenzotiazol,

372172



- el 2-amino-6-metoxibenzotiazol,
- el 2-amino-6-clorobenzotiazol,
- el 2-amino-6-cianobenzotiazol,
- el 2-amino-6-tiocianobenzotiazol,
- 5. el 2-amino-6-nitrobenzotiazol,
- el 2-amino-6-carboetoxibenzotiazol,
- el 2-amino-(4 o 6)-metilsulfonilbenzotiazol,
- el 2-amino-1,3,4-tiadiazol,
- el 2-amino-1,3,5-tiadiazol,
- 10. el 2-amino-4-fenil- o -4-metil-1,3,5-tiadiazol,
- el 2-amino-5-fenil-1,3,4-tiadiazol,
- el 2-amino-3-nitro-5-metilsulfoniltiofeno,
- el 2-amino-3,5-bis-(metilsulfonil)-tiofeno,
- el 5-amino-3-metil-isotiazol,
- 15. el 2-amino-4-ciano-pirazol,
- el 2-(4'-nitrofenil)-3-amino-4-cianopirazol,
- la 3- o 4-aminoftalimida,
- el aminobenceno,
- el 1-amino-4-clorobenceno,
- 20. el 1-amino-4-bromobenceno,
- el 1-amino-4-metilbenceno,
- el 1-amino-4-nitrobenceno,
- el 1-amino-4-cianobenceno,
- el 1-amino-2,5-dicianobenceno,
- 25. el 1-amino-4-metilsulfonilbenceno,

372172



- el 1-amino-4-carboalcoxi-benceno,
  - el 1-amino-2,4-diclorobenceno,
  - el 1-amino-2,4-dibromobenceno,
  - el 1-amino-2-metil-4-clorobenceno,
  - 5. el 1-amino-2-trifluorometil-4-clorobenceno,
  - el 1-amino-2-ciano-4-clorobenceno,
  - el 1-amino-2-carbometoxi-4-clorobenceno,
  - el 1-amino-2-carbometoxi-4-nitrobenceno,
  - el 1-amino-2-cloro-4-cianobenceno,
  - 10. el 1-amino-2-cloro-4-nitrobenceno,
  - el 1-amino-2-bromo-4-nitrobenceno,
  - el 1-amino-2-cloro-4-carboetoxibenceno,
  - el 1-amino-2-cloro-4-metilsulfonilbenceno,
  - el 1-amino-2-metilsulfonil-4-clorobenceno,
  - 15. el 1-amino-2-metilsulfonil-4-nitrobenceno,
  - el 1-amino-2,4-dinitrobenceno,
  - el 1-amino-2,4-dicianobenceno,
  - el 1-amino-2-ciano-4-metilsulfonilbenceno,
  - el 1-amino-2,6-dicloro-4-cianobenceno,
  - 20. el 1-amino-2,6-dicloro-4-nitrobenceno,
  - el 1-amino-2,4-diciano-6-clorobenceno,
  - el éster ciclohexílico de ácido 4-aminobenzoico,
  - el 1-amino-2,4-dinitro-6-clorobenceno
- y en particular
- 25. el 1-amino-2-ciano-4-nitrobenceno,



372172

además de las amidas de ácido 1-aminobencen-2-, -3- o -4-sulfónico, como la

N-metilamida,

N,N-dimetilamida o

5. N,N-diethylamida.

Los colorantes utilizables según este invento se han descrito ya en la patente francesa adicional 79 556, lo mismo que en la patente francesa principal 1 421 912, como productos intermediarios para la preparación de colorantes cuaternizados. En cambio, su empleo directo como colorantes no se recomienda ni se insinúa en dichas patentes.

10.

En ciertos casos puede ser ventajosos el empleo de mezclas de dos o más de los colorantes utilizables según este procedimiento.

15.

De los materiales sintéticos teñibles según este invento cabe mencionar las fibras poliéstericas a base de poliésteres de ácido tereftálico o dioles (como el etilenglicol y el 1,4-dihidroxiciclohexano) y muy especialmente las fibras acrílicas de poliacrilonitrilo puro o de polimerizados mixtos de acrilonitrilo con otros compuestos de vinilo, como cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, fluoruro de vinilo, acetato y propionato de vinilo, vinilpiridina, vinilimidazol, alcohol vinílico, ésteres de ácido acrílico y metacrílico y/o acrilamidas.

20.

25.

372172



Los materiales textiles pueden hallarse en forma de copos, fibras, hilos, tejidos o géneros de punto y cabe destacar particularmente las alfombras.

Para teñir, estos colorantes se emplean

5. convenientemente en forma finamente dividida y se tiñe con adición de dispersantes (como lejía residual de celulosa sulfítica o detergentes sintéticos aniónicos o, preferentemente, no iónicos) o de una combinación de diversos humectantes y dispersantes. Hallan aquí empleo
10. preferente los tensiuros no iónicos, como, por ejemplo, los productos de adición de unos 8 a 12 moles de óxido de etileno a 1 mol de p-terciocetilfenol, de 6 a 15 moles de óxido de etileno a aceite de ricino o de 17 a 25 moles de óxido de etileno al alcohol de la fórmula aditiva  $C_{16}H_{33}OH$ ;
15. o los productos de adición de óxido de etileno a di-(alfa-feniletil)-fenoles, a tioéteres dodecílicos terciarios, a poliaminas o a aminas grasas superiores, y en este último caso se emplean los productos de adición, por ejemplo, de 30 moles de óxido de etileno a 1 mol de las aminas  $C_{12}H_{25}NH_2$
20. o  $C_{18}H_{37}NH_2$ .

- Por lo general es conveniente convertir los colorantes que se han de emplear, antes de la tinción, en un preparado tintóreo que contenga un dispersante y el colorante finamente dividido, en forma tal que, al diluir
25. con agua el preparado tintóreo, se origine una dispersión

372172

- fina. Tales preparados tintóreos pueden obtenerse de mane-  
ra conocida; por ejemplo, mediante molturación del coloran-  
te, en forma seca o húmeda y con adición o sin adición de  
dispersante durante la molturación. También se puede uti-  
lizar los colorantes en forma de soluciones (por ejemplo,  
5. en sulfolano, N,N-dimetilformamida, N-metilpirrolidona o  
sulfóxido de dimetilo) y teñir en baño puramente orgánico  
o en baño orgánico-acuoso.

- Para el logro de tinturas más intensas sobre  
10. las fibras de tereftalato de polietileno en baño acuoso,  
resulta conveniente añadir al baño tintóreo un imbibidor,  
o bien efectuar la operación tintórea bajo presión y a  
temperaturas superiores a 100° (por ejemplo, de 120°).  
En calidad de imbibidores son aptos los ácidos carboxíli-  
cos aromáticos, por ejemplo el ácido benzoico o el ácido  
15. salicílico; los fenoles como por ejemplo el o- o p-oxi-  
difenilo; el éster metílico de ácido salicílico; los compues-  
tos halogenados aromáticos, como por ejemplo el cloroben-  
ceno, el o-diclorobenceno o el triclorobenceno; el fenil-  
20. metilcarbinol o el difenilo. En las tinturas bajo presión,  
resulta ventajoso acidificar ligeramente el baño tintó-  
reo, por ejemplo mediante la adición de un ácido débil (co-  
mo el ácido acético).

- Los colorantes utilizables según este inven-  
25. to se manifiestan particularmente aptos para teñir por el



372172

procedimiento llamado "de la termofijación", según el cual el género que se ha de teñir se impregna, de preferencia a temperaturas de 60° a lo sumo, con una dispersión acuosa del colorante que contiene de conveniencia 1 a 50 % de urea y un espesante (en particular, el alginato sódico) y se exprime como de ordinario. Conviene exprimir de modo que el género impregnado retenga líquido tintóreo en proporción del 50 al 100 % del peso inicial del género.

5.

Para la fijación del colorante, el género así impregnado se calienta (de conveniencia después de secado previo, por ejemplo en una corriente de aire caliente) a temperaturas superiores a 100° (por ejemplo, entre 180 y 210°).

10.

Un objeto particularmente preferido de este invento es la tinción de géneros textiles a base de poliacrilonitrilo. En este caso se tiñe en baño tintóreo débilmente ácido, de preferencia por el procedimiento de extracción.

15.

Las tinturas obtenidas por el procedimiento aquí expuesto se someten de conveniencia a un tratamiento ulterior; por ejemplo, mediante calentamiento con una solución acuosa de un detergente desionizado.

20.

En lugar de aplicarse por impregnación, los colorantes indicados pueden según el procedimiento aquí expuesto aplicarse también por estampación. Con

25.



# 372172

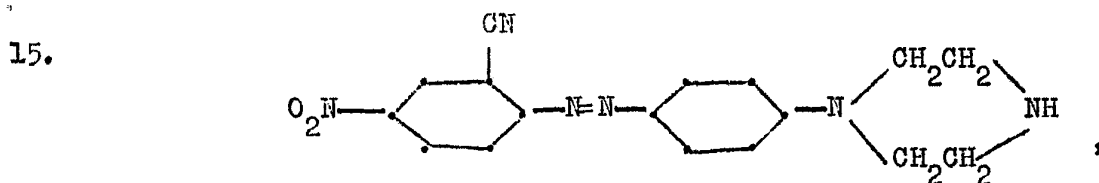
tal fin se emplea, por ejemplo, una tinta de estampar que, además de los agentes auxiliares usuales en la estampación (como humectantes y espesantes), contenga el colorante finamente disperso.

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

10. Ejemplo 1

En un molino de bolas se muelen hasta dispersión fina:

- 1 parte del colorante de la fórmula



- 1 parte del producto de reacción, neutralizado al 50 %, de 1 mol de una alquilamina superior de unos 20 átomos de carbono con 30 moles de óxido de etileno,
- 1 parte de ácido acético concentrado y
- 7 partes de agua.

- 25. Se añade el preparado colorante anterior a un baño tintóreo de 4000 partes de agua y 4 partes de una

372172

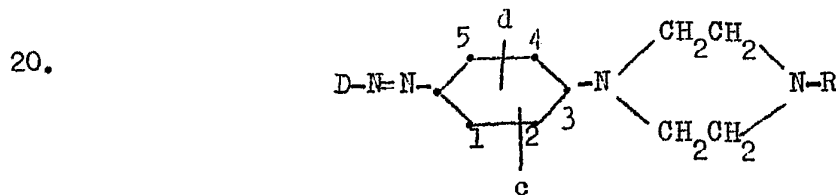


solución al 50 % de un producto de condensación a base de 1 mol de 1-metil-2-heptadecilbencimidazol con 7 moles de óxido de etileno, que se ha ajustado a pH 4 con ácido acético. Se introducen 100 partes de copos de poliacrilonitrilo, bien humedecidos, se calienta hasta ebullición en el curso de 30 minutos y se tiñe durante 1 1/2 horas a temperatura de ebullición. Seguidamente se aclara bien el género teñido. Se obtiene una tintura roja igualada, de muy buena resistencia al frote.

- 5.
10. El colorante empleado antes se obtiene si, por los métodos usuales, se copula con N-fenilpiperacina 2-ciano-4-nitroanilina diazoada.

En la tabla que sigue se reseña una serie de colorantes obtenibles por copulación de la manera ordinaria. En la columna V se indica la tintura que se obtiene con los colorantes sobre fibras de poliacrilonitrilo. Los colorantes corresponden a la fórmula

15.





372172

	I	II	III	IV	V
	D	c	d	R	
	1 2-cloro-4-nitrofe- nilo	H	H	H	rojo amarillento
	2 2,6-dicloro-4-ni- trofenilo	"	"	"	pardo amarillento
5.	3 2-cloro-4-metilsul- fonilfenilo	"	"	"	anaranjado
	4 4-cloro-2-trifluoro metilfenilo	"	"	"	anaranjado
	5 2,4,5-triclorofeni- lo	"	"	"	amarillo anaran- jado
10.	6 2-metilsulfonil-4- nitrofenilo	"	"	"	rojo
	7 5-nitro-2-tiazoli- lo	"	"	"	morado
	8 6-ciano-2-benzotia- zolilo	"	"	"	rojo
15.	9 6-nitro-2-benzotia- zolilo	"	"	"	rojo
	10 3-fenil-1,2,4-tia- diazolilo-5	"	"	"	rojo
	11 5-fenil-1,3,4-tia- diazolilo	"	"	"	rojo
20.	12 2-ciano-4-nitrofe- nilo	1-CH <sub>3</sub>	"	"	rojo
	13 2-cloro-4-nitrofe- nilo	"	"	"	rojo amarillento

372172



	I	II	III	IV	V	
	D	c	d	R		
5.	14	2,6-dicloro-4-nitrofenilo	1-CH <sub>3</sub>	H	H	parde
	15	2-cloro-4-metilsulfonilfenilo	"	"	"	rojo anaranjado
	16	4-cloro-2-trifluorometilfenilo	"	"	"	anaranjado
	17	2,4,5-triclorofenilo	"	"	"	anaranjado
10.	18	5-nitro-2-tiazolilo	"	"	"	morado
	19	6-ciano-2-benzotiazolilo	"	"	"	rojo
	20	6-nitro-2-benzotiazolilo	"	"	"	rojo azulado
15.	21	3-fenil-1,2,4-tiadiazolilo-5	"	"	"	rojo
	22	5-fenil-1,3,4-tiadiazolilo-2	"	"	"	rojo
	23	2,4-dinitrofenilo	1-Cl	"	"	rojo
	24	4-acetilfenilo	"	"	"	rojo amarillento
20.	25	4-carboetoxifenilo	H	4-Cl	"	rojo amarillento
	26	4-nitrofenilo	1-Cl	H	"	"
	27	6-metilsulfonil-2-benzotiazolilo	"	"	"	rubi
25.	28	2,6-dicloro-4-dimetilaminosulfonilfenilo	1-OCH <sub>3</sub>	"	"	rojo amarillento

372172



	I	II	III	IV	V	
	D	c	d	R		
	29	5-cloro-2-fenoxifenilo	1-OCH <sub>3</sub>	H	H	anaranjado
	30	1-metil-2-imidazolilo	"	"	"	anaranjado
5.	31	4-cianofenilo	1-NHCOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	"	"	rojo amarillento
	32	3-metil-1,2,4-tiazolilo-5	"	"	"	"
	33	2-carbometoxi-4-nitrofenilo	1-NHCOC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl	"	"	rojo azulado
10.	34	4-nitrofenilo	1-NHCOCH <sub>3</sub>	"	"	rojo amarillento
	35	4-bromofenilo	1-NHSO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	"	"	rojo anaranjado
	36	2-cloro-5-trifluorometilfenilo	1-NHSO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	"	"	rojo anaranjado
15.	37	2-ciano-6-bromo-4-nitrofenilo	1-CF <sub>3</sub>	"	"	rojo
	38	5-metilsulfenil-2-tiazolilo	"	"	"	rojo morado
	39	4-nitrofenilo	1-fenoxilo	"	"	anaranjado
20.	40	4-sulfocianofenilo	H	4-fenoxilo	"	anaranjado
	41	5-ciano-2-tiazolilo	1-fenilmercapto	H	"	morado
	42	2-cloro-4-nitrofenilo	1-CH <sub>3</sub>	4-OCH <sub>3</sub>	"	rojo azulado

= 17 =



372172

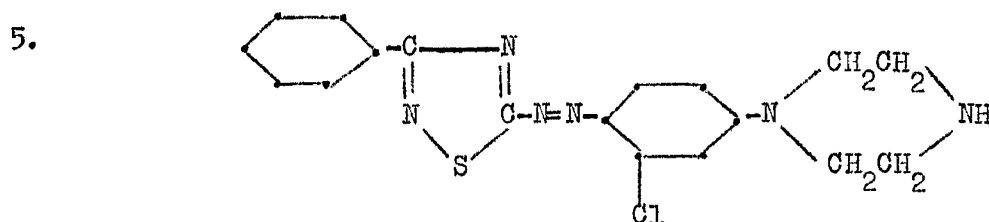
	I	II	III	IV	V
	D	c	d	R	
5. 43	4-aminosulfonil-fenilo	1-CH <sub>3</sub>	4-OCH <sub>3</sub>	H	escarlata
44	3-metil-4-nitro-1,2-isotiazolilo-5:	"	"	"	morado
45	6-cloro-2,4-dinitrofenilo	1-NHCOCH <sub>3</sub>	4-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	"	azul
46	2-ciano-4-nitrofenilo	"	"	"	azul
10. 47	5-nitro-2-tiazolilo	"	4-OCH <sub>3</sub>	"	azul
48	5-cloro-2-cianotiazolilo	1-NHCONHC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	rojo amarillento
49	6-cloro-2-benzotiazolilo	1-NHCOOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	"	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> CN	rojo caulado
15. 50	2-bromo-4-dimetilaminosulfonil-fenilo	1-N-COCH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	"	CH <sub>3</sub>	rojo



372172

Ejemplo 2

Se prepara de la manera que se ha indicado en el Ejemplo 1 una dispersión final del colorante de la fórmula



10. Se prepara una pasta de estampar a base de:
- 100 partes de la pasta anterior
  - 50 partes de ácido acético al 40 %
  - 20 partes de tiodietilenglicol
  - 600 partes de un espesamiento de goma arábica al 50 % y
  - 15. 230 partes de agua.

20. Con esta pasta de estampar se estampa un tejido de poliacrilonitrilo y, después de un secado intermedio, se le vaporiza con vapor de agua saturado, a presión de 0 a 0,75 atmósferas y durante 30 minutos. A continuación se lava y se seca. Se obtienen un estampado rojo de muy buenas propiedades de solidez.



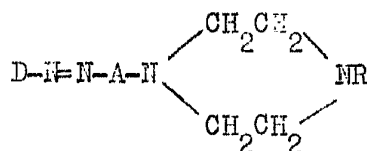
372 172

N O T A

5. Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones con prioridad de las demandas de patentes suizas núms. 14836/68 del 4 de Octubre de 1.968 y 10478/69 del 9 de Julio de 1.969.

1.- Procedimiento para teñir material textil completamente sintético, caracterizado por emplearse colorantes de la fórmula

10.



en la que

15.

- R es un radical alquílico inferior con 4 átomos de carbono a lo sumo o un átomo de hidrógeno;
- D es un radical de un componente diazoico; y
- A es un radical 1,4-fenilénico, eventualmente sustituido,

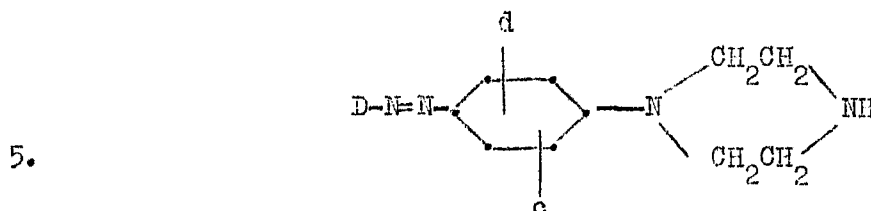
20.

desprovistos de grupos hidrosolubilizantes.



372172

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplearse colorantes de la fórmula



en los que

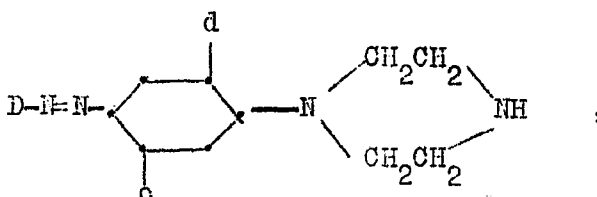
- D tiene el mismo significado que en la reivindicación 1;
10. d es un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un radical alquílico inferior con 4 átomos de carbono a lo sumo, un radical ariloxílico o un radical arilmercaptico; y
15. c significa un átomo de hidrógeno o de halógeno, un radical alquílico inferior con 4 átomos de carbono a lo sumo, un radical alcoxílico inferior con 4 átomos de carbono a lo sumo, un radical ariloxílico o un radical arilmercaptico, un grupo trifluorometílico, un grupo alquilsulfonílico o un grupo de la fórmula -NR'Ac (donde R' es un átomo de hidrógeno o un radical alquílico y Ac es el radical de un ácido monocarboxílico orgánico, de un ácido monosulfónico orgánico o de un monoéster o
20. una monoamida de ácido carbónico).
- 25.

372 172



3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por emplearse colorantes de la fórmula

5.



en los que

10.

D es un radical heterocíclico mono- o bi-cíclico, eventualmente sustituido, o un radical benzénico sustituido;

mientras que

e y d tienen el mismo significado que en la reivindicación 2.

15.

4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por teñirse materiales textiles a base de fibras acrílicas.

20.

5.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado por teñirse alfombras a base de fibras acrílicas.

6.- Procedimiento para teñir material textil completamente sintético.

25.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 21 páginas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 3 de Octubre de 1.969

P. a.

JAMES ISERN  
P. P. FERNANDEZ RODRIGUEZ