

CAS CIN-37/E

380298



ACIC
Clase D 06
P

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

por "PROCEDIMIENTO PARA TEÑIR Y ESTAMPAR MATERIALES TEXTILES DE POLIMEROS LINEALES HIDROFOBOS TOTALMENTE SINTETICOS DESPROVISTOS DE GRUPOS AMINICOS", a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, residente en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

5. Este invento se refiere a un procedimiento para la estampación policroma de materiales textiles constituidos por fibras orgánicas sintéticas hidrófobas. Se ha descubierto precisamente que sobre materiales textiles de tales fibras pueden lograrse efectos de reserva.

10. Objeto de este invento es por lo tanto un procedimiento para teñir y estampar materiales textiles a base de polímeros lineales hidrófobos totalmente sintéticos, desprovistos de grupos amínicos, el cual se caracteriza por impregnarse con colorantes provistos de grupos carboxílicos,

380298



secarse el material textil impregnado, estamparse con una pasta de estampar alcalina, que puede contener aclaradores ópticos desprovistos de grupos carboxílicos, pigmentos blancos desprovistos de grupos carboxílicos u otros colorantes desprovistos de grupos carboxílicos, fijarse el tejido en caliente y a continuación quitarse por lavado, de los lugares estampados, la sal del colorante provisto de grupos carboxílicos.

En calidad de fibras sintéticas que pueden teñirse y estamparse por el procedimiento de este invento, cabe citar las fibras acrílicas a base de poliacrilonitrilo y a base de polímeros mixtos de acrilonitrilo y otros compuestos de vinilo, como ésteres acrílicos, amidas acrílicas cloruro de vinilo o cloruro de vinilideno, polímeros mixtos a base de dicianoetileno y acetato de vinilo y asimismo polímeros mixtos en bloque de acrilonitrilo, fibras de poliuretanos, fibras a base de poliepóxidos o fibras poliolefínicas, como polipropileno, en particular polipropileno sin modificar o modificado con níquel, y sobre todo fibras a base de poliésteres aromáticos, como los de ácido tereftálico y etilenglicol o 1,4-dimetilolciclohexano, y polímeros mixtos de ácido tereftálico e isoftálico y etilenglicol, lo mismo que el triacetato y el 2 1/2-acetato de celulosa. Las fibras que se han de estampar no deben contener ningún grupo amínico libre.

Entrán en cuenta además los tejidos mixtos a base de las fibras mencionadas antes y fibras hidrófilas, en particular fibras de celulosa y fibras de lana. Cabe señalar las mezclas de poliéster y algodón y de poliéster y lana.

Los materiales textiles son por lo general tejidos,

380298



géneros de punto u otros artículos planos, como materias de vellón (non-wovens).

5. En calidad de colorantes entran sobre todo en cuenta los colorantes de dispersión, y la expresión "colorantes de dispersión" se refiere a la definición que se da en el Color Index. Los colorantes no deben contener grupos de ácido sulfónico. A los colorantes de dispersión provistos de grupos carboxílicos pueden mezclarse también colorantes de dispersión desprovistos de grupos carboxílicos, con el fin de lograr efectos de reserva especiales.
- 10.

En cambio, los colorantes provistos de grupos carboxílicos pueden hallarse en forma de sales de bases orgánicas volátiles o en forma de sales amónicas.

15. Desde el punto de vista químico, el nuevo procedimiento puede basarse en cualquier tipo de colorante, siempre que éstos presenten un grupo de ácido carboxílico a lo menos. Los colorantes utilizables según este invento pueden pertenecer, por ejemplo, a la serie de los colorantes metalizados o desmetalizados, mono- o poliazóicos o (azo)-metínicos y de los colorantes azaporfínicos, en particular a la serie de los colorantes antraquinónicos así como los productos de condensación de estos últimos que presentan más de tres anillos anillados; otros colorantes apropiados son los colorantes oxacínicos, nitro, difenilamínicos, de ácido naftálico, difenilmetánicos y trifenilmetánicos, los colorantes de condensación de naftolactamo y los colorantes a base de naftoquinona y naftoquinonimina, lo mismo que otros colorantes de condensación. Los colorantes pueden presentar, además de los grupos de ácido carboxílico necesarios según la
- 20.
- 25.

380298

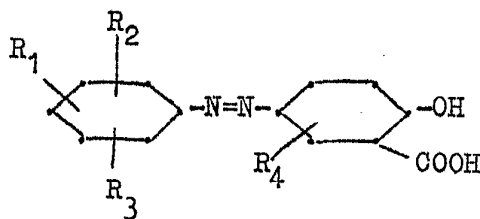


- definición, otros substituyentes usuales, como halógeno, grupos de alquilo, cicloalquilo, aralquilo, arilo, alcoxilo, ariloxilo, nitro, sulfona, grupos sulfonamídicos eventualmente substituídos, grupos amínicos eventualmente substituídos
5. o acilados, radicales alquiltio y ariltio, radicales de hidroxilo, hidroxialquilo, ciano, cianoalquilo y asimismo radicales de alquilo, arilo o aralquilo substituídos de otro modo, etc.

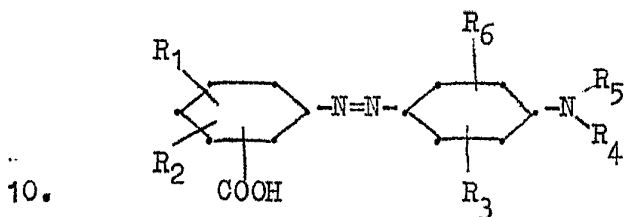
- Los colorantes contienen uno o más grupos de ácido carboxílico, los cuales están ligados con núcleos aromáticos de la propia armazón fundamental del colorante o con agrupaciones arílicas, aralquílicas o alifáticas de situación externa. El número de los grupos carboxílicos es por lo general de 1 a 8 y, preferentemente, de 1 a 4.
- 10.

- Los colorantes provistos de grupos carboxílicos se conocen en gran número y se preparan de manera ya usual, mediante respectivos productos previos de colorante que presentan uno o varios grupos carboxílicos ligados al núcleo o situados en posición externa, productos que, conservando los grupos carboxílicos, se convierten en los productos finales deseados, en los cuales, eventualmente, se efectúan todavía otras reacciones de transformación. Para el caso de los colorantes azoicos, las reacciones de transformación usuales son la diazoación y la copulación, lo mismo que la condensación, y en la mayoría de las otras clases de colorantes, reacciones de condensación. Como ejemplos de colorantes azoicos apropiados provistos de grupos carboxílicos cabe señalar los compuestos siguientes:
- 15.
- 20.
- 25.

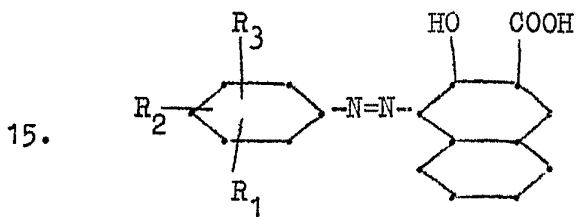
380298



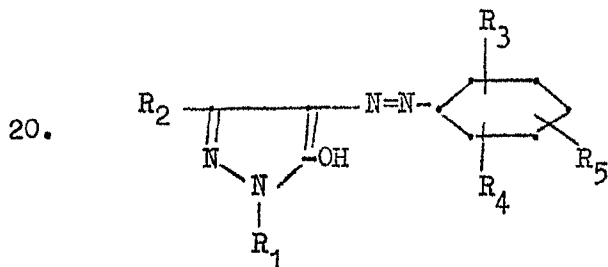
$R_1, R_2, R_3 = H, CH_3, C_2H_5,$
 $OCH_3, OC_2H_5, Cl, Br,$
 $OCH_2COOR, NO_2, COOH,$
 $OCH_2COOH, COOR (R = \text{alquilo})$
 $R_4 = \text{alquilo}$



$R_1, R_2 = H, CH_3, Cl, Br, NO_2,$
 $OCH_3, R_3, R_6 = H, CH_3, OCH_3,$
 $OC_2H_5, R_4, R_5 = H, CH_3, C_2H_5,$
 $CH_2CH_2OH, CH_2CH_2OR_7$
 $(R_7 = \text{radical acílico})$



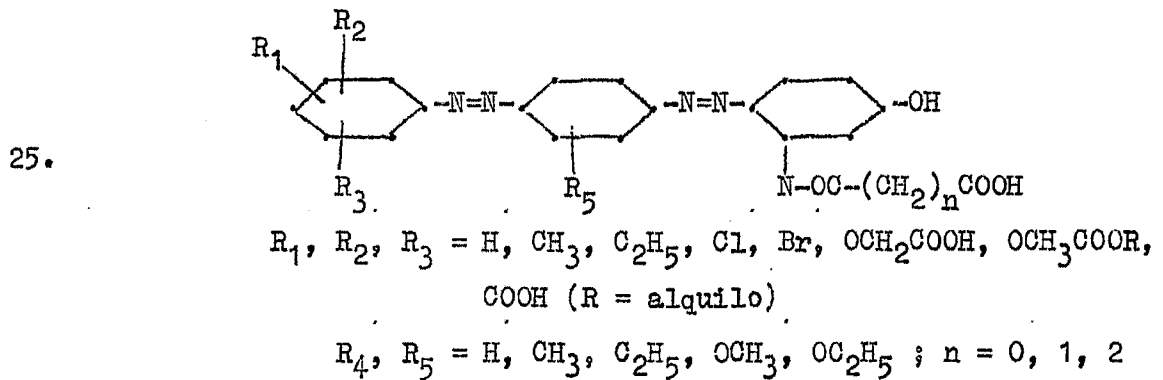
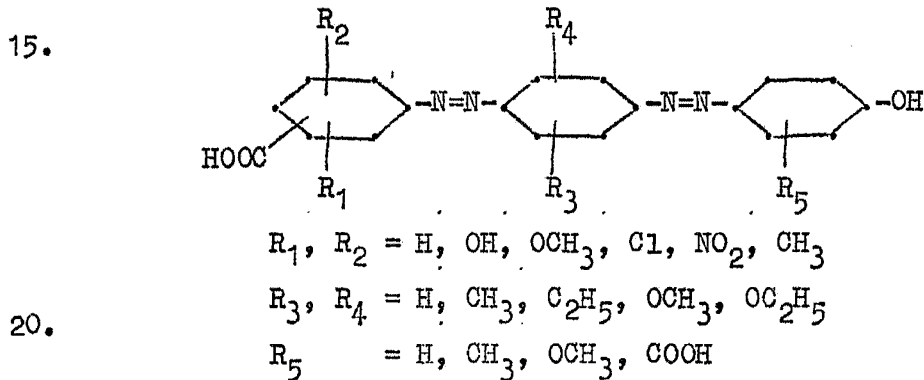
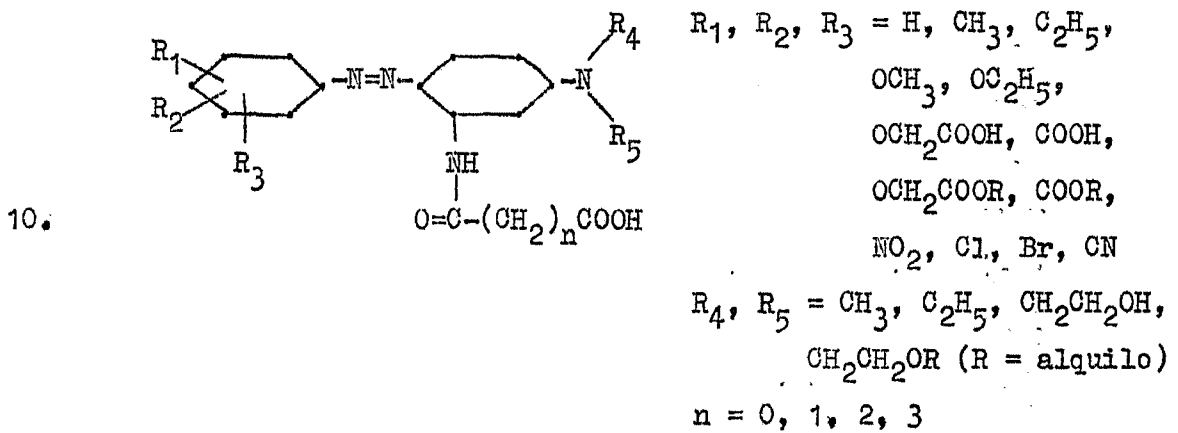
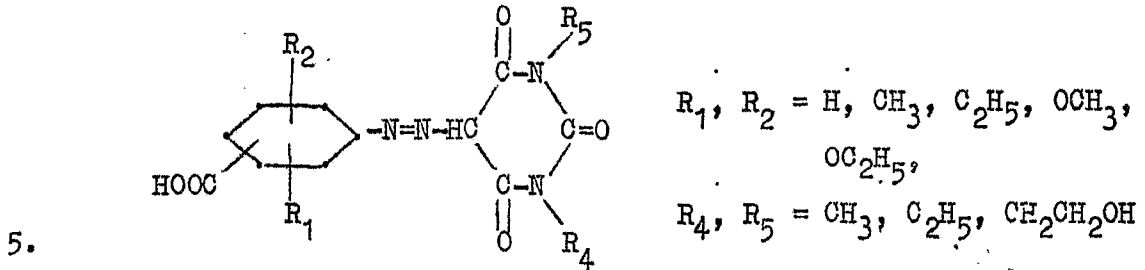
$R_1, R_2, R_3 = H, CH_3, C_2H_5,$
 $OCH_3, OC_2H_5, Cl, Br, NO_2, COOH$



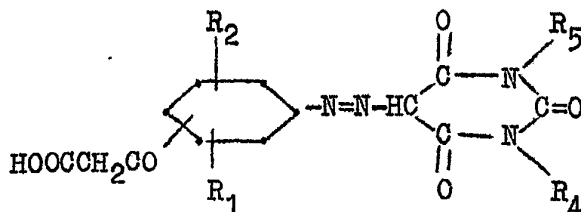
$R_1 = C_2H_5, CH_2CH_2OH, C_6H_5,$
 C_6H_4Cl, C_6H_4COOH
 $R_2 = CH_3, COOH$
 $R_3, R_4, R_5 = H, CH_3, C_2H_5,$
 $OCH_3, OC_2H_5,$
 $OCH_2COOH, COOH,$
 $COOR, OCH_2COOR, NO_2$
 $Cl, Br, CN (R = \text{alquilo})$

25.

380298



380298



5.

$R_1, R_2 = H, CH_3, C_2H_5, OCH_3, OC_2H_5, NO_2, Cl, Br$

$R_4, R_5 = CH_3, C_2H_5, CH_2CH_2OH$

Para la síntesis de estos y otros colorantes azoicos, pueden emplearse, por ejemplo, los componentes diazoicos siguientes:

10.

- el 2-aminotiazol,
- el 2-amino-5-nitrotiazol,
- el 2-amino-5-metilsulfonil-tiazol,
- el 2-amino-5-cianotiazol,

15.

- el 2-amino-4-metil-5-nitrotiazol,
- el 2-amino-4-metiltiazol,
- el 2-amino-4-feniltiazol,
- el 2-amino-4-(4'-cloro)-feniltiazol,
- el 2-amino-4-(4'-nitro)-feniltiazol,

20.

- la 3-aminopiridina,
- la 3-aminoquinolina,
- el 3-aminopirazol,
- el 3-amino-1-fenilpirazol,
- el 3-aminoindazol,

25.

- 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,
- el 2-aminobenzotiazol,
- el 2-amino-6-metilbenzotiazol,

380298



- 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- ó 6-)-metilsulfonilbenzotiazol,
- el 2-amino-1,3,4-tiadiazol,
- el 2-amino-1,3,5-tiadiazol,
- 10. el 2-amino-4-fenil- ó -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- ó 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,
- el 1-amino-4-carboalcoxibenceno,
- el 1-amino-2,4-diclorobenceno,
- el 1-amino-2,4-dibromobenceno,
- el 1-amino-2-metil-4-clorobenceno,



380298

- 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,
5. el 1-amino-2-cloro-4-cianobenceno,
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,
10. el 1-amino-2-metilsulfonil-4-clorobenceno,
el 1-amino-2,4-dinitro-6-metilsulfonilbenceno,
el 1-amino-2,4-dinitro-6-(2'-hidroxi-etilsulfonil)-
-benceno,
el 1-amino-2,4-dinitro-6-(2'-cloro-etilsulfonil)-benceno,
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,
las amidas de ácido 1-aminobencen-2-, -3-, ó -4- sulfó
nico, como la
N-metilamida,
N,N-dimetilamida, o

380298



- N,N-diethylamida,
la amida de ácido N,gamma-isopropiloxipropil-2-amino-
-naftalin-6-sulfónico,
la amida de ácido N,gamma-isopropiloxipropil-1-amino
5. bencen-2-, -3-, ó -4-sulfónico,
la amida de ácido N-isopropil-1-aminobencen-2-, -3-
ó -4-sulfónico,
la amida de ácido N,gamma-metoxipropil-1-aminobencen-
-2-, -3- ó -4-sulfónico,
10. la amida de ácido N,N-bis-(beta-hidroxietyl)-1-amino
bencen-2-, -3- ó -4-sulfónico,
la amida de ácido 1-amino-4-clorobencen-2-sulfónico,
y los derivados N-substituidos
sulfamato de 2-, 3- ó 4-aminofenilo,
15. sulfamato de 2-amino-4-, -5- ó -6-metilfenilo,
sulfamato de 2-amino-5-metoxi-fenilo,
sulfamato de 3-amino-6-clorofenilo,
sulfamato de 3-amino-2,6-diclorofenilo,
sulfamato de 4-amino-2- ó -3-metoxifenilo,
20. sulfamato de N,N-dimetil-2-aminofenilo,
sulfamato de N,N-di-n-butyl-2-aminofenilo,
sulfamato de N,N-dimetil-2-amino-4-clorofenilo,
sulfamato de N,N-propil-2-aminofenilo,
sulfamato de N,N-di-n-butyl-3-aminofenilo,
25. N-sulfonato de O-(3-aminofenil)-N-morfolina,
sulfonato de O-(3-aminofenil)-N-piperidina,
sulfamato de N-ciclohexil-O-(3-aminofenilo),
sulfonato de N-(N-metilnilin)-O-(3-aminofenilo),
sulfamato de N,N-dietyl-3-amino-6-metilfenilo,

380298



5. sulfonato de N-etilenimin-O-(4-aminofenilo),
sulfamato de N,N-dimetil-4-aminofenilo,
sulfonato de O-(n-propil)-O-(3-aminofenilo),
sulfonato de O,beta-cloroetil-O-(2-aminofenilo),
sulfonato de O-bencil-O-(3-aminofenilo)

y

sulfonato de O-etil-O-(4-amino-2,6-dimetil-fenilo).

4-aminoazobencenos utilizables como componentes diazoicos son, por ejemplo :

10. el 4-aminoazobenceno,
el 4-amino-2-nitroazobenceno,
el 3,2'-dimetil-4-aminoazobenceno,
el 2-metil-5-metoxi-4-aminoazobenceno,
el 2,5-dimetoxi-4-aminoazobenceno,
15. el 4'-metoxi-4-aminoazobenceno,
el 2-metil-4'-metoxi-4-aminoazobenceno,
el 3,6,4'-trimetoxi-4-aminoazobenceno,
el 4'-cloro-4-aminobenceno,
el 2'- o 3'-cloro-4-aminoazobenceno,
20. el 3-nitro-4-amino-2',4'-dicloroazobenceno

y

la amida de ácido 4-aminoazobencen-4'-sulfónico,
lo mismo que

25. el ácido 1-aminobencen-2-carboxílico,
el ácido 1-aminobencen-3-carboxílico,
el ácido 1-aminobencen-4-carboxílico,
el ácido 1-amino-4-nitrobencen-2-carboxílico,
el ácido 1-amino-3-clorobencen-4-carboxílico,
el ácido 1-amino-2-clorobencen-4-carboxílico,

380298



- el ácido 1-amino-4-fenoxiacético,
el ácido 1-amino-3-fenoxiacético,
el ácido 1-amino-3-cloro-4-fenoxiacético,
el ácido 1-amino-4-oxibencen-3-carboxílico
5. y
el ácido 5-amino-1,2,4-triazol-3-carboxílico.

Para la síntesis de los colorantes azoicos utilizables según este invento, son componentes de copulación apropiados, por ejemplo, los de la serie bencénica, naftalénica, pirazolónica, acilacetoamídica, aminopirazólica y oxi- o amino-quinolínica. Del gran número de componentes utilizables, cabe reseñar en resumen los siguientes :

10. la 1-fenil-3-metil-5-pirazolona y los derivados substituídos en el núcleo fenílico, por ejemplo por los substituyentes que se han citado en la págs. 6/7.
15. el ácido 1-fenil-5-pirazolon-3-carboxílico y sus ésteres, en particular los ésteres con alcoholes alifáticos inferiores, lo mismo que los derivados ulteriormente substituídos en el núcleo fenílico, por ejemplo los compuestos 3'- o 4'-carboxifenílicos;

20. el 1-fenil-3-metil-5-aminopirazol, lo mismo que los derivados substituídos ulteriormente en el núcleo fenílico, por ejemplo los compuestos 3'- o 4'- carboxifenílicos;
25. las amidas alquílicas, aralquílicas y arílicas de ácido acetoacético, lo mismo que los derivados substituídos ulteriormente en los radicales aralquílicos y arílicos, por ejemplo por grupos -COOH; la alfa- y beta-

38029

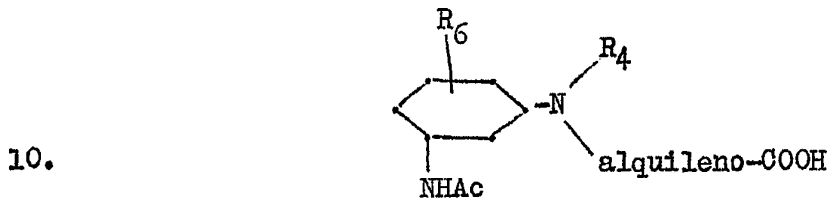


5. naftilamina, lo mismo que los derivados substituidos ulteriormente en el núcleo naftílico, por ejemplo por -COOH; el alfa- y beta-nafteno y los derivados substituidos ulteriormente en el núcleo arílico, como en particular el ácido 2,3-oxinaftoico y sus productos de substitución en el núcleo; la 8-oxiquinolina; los derivados de anilina, como las anilinas alquil-, aral - quil- y/o aril-substituidas o sus productos de substitución en el núcleo, por ejemplo :
10. el 1-N,N-dimetilamino-3-aminobenceno,
el 1-N,N-dietilamino-3-aminobenceno,
el 1-N,N-di-beta-cianoetilamino-3-aminobenceno,
el 1-N,N-di-beta-oxietilamino-3-aminobenceno,
el 1-N,N-di-beta-oxietilamino-2-metoxi- o
15. -2-etoxi-5-aminobenceno,
el 1-N-metil-N-etilamino-3-aminobenceno,
el 1-N-beta-cianoetil-N-beta-oxietilamino-3-amino-
benceno,
el 1-N-beta-cianoetil-N-metil- o -N-etilamino-3-
20. aminobenceno,
el 1-N-etil-N-beta,gamma-dioxipropilamino-2-metoxi-
5-aminobenceno,
el 1-N,N-di-beta-oxipropilamino-3-aminobenceno,
el 1-N-beta-ciano-beta-(trifluorometil)-etilamino-
25. -3-aminobenceno,
el 1-N-beta-hidroxi-beta-(trifluorometil)-etilamino-
-3-aminobenceno.
el 1-amino-2,5-dimetoxibenceno,
el 1-amino-2-metil-5-metoxibenceno,



380298

- el 1-amino-2,5-dimetilbenceno,
 - el 1-aminobenceno,
 - el 1-amino-2-metoxibenceno,
 - el 1-amino-2-metilbenceno,
 - 5. el 1-amino-3-metilbenceno
- y además los componentes de copulación de la fórmula



en la que

Ac = OCCH₃, OCCH₂CH₃, OC(CH₂)_nCOOH, OCCH=CH-COOH

n = número entero,

- 15. R₆ significa hidrógeno, alquilo o alcoxilo y
- R₄ representa hidrógeno o un sustituyente,

como

- el 1-(N-metil- o -etil- o -propil- o -isopropil-N-beta-carboxi-, -carboetoxi-etil)-amino-3-aminobenceno,
- 20. lo mismo que los derivados substituídos ulteriormente en la posición 6 por metilo o metoxilo;
- el 1-N,N-di-(beta-carboxietil)-amino-3-aminobenceno,
- lo mismo que los derivados substituídos ulteriormente en la posición 6 por metilo, metoxilo o etoxilo;
- 25. el 1-(N-beta-cianoetil- o -beta-cloroetil-N-beta-carboxietil)-amino-3-aminobenceno, lo mismo que los derivados substituídos ulteriormente en la posición 6 por metilo o metoxilo;



380298

y además

5. el 1-(N-meta-metoxi- o -etoxi- o -propoxi-carboniloxietil)-amino-3-aminobenceno, lo mismo que los derivados substituídos ulteriormente en la posición 6 por metilo o metoxilo;
- el 1-N,N-di-(beta-metoxi- o -etoxi- o -propoxi-carboniloxietil)-amino-3-aminobenceno, lo mismo que los derivados substituídos ulteriormente en la posición 6 por metilo o metoxilo; y
10. el 1-(N-beta-cianoetil- o -beta-cloroetil-N-beta-metoxi- o -etoxi-carboniloxietil)-amino-3-amino-benceno, lo mismo que los derivados substituídos ulteriormente en la posición 6 por metilo o metoxilo.

- Colorantes azoicos de esta constitución provistos de grupos carboxílicos y también colorantes azoicos de otra estructura, lo mismo que colorantes antraquinónicos provistos de grupos carboxílicos y productos de condensación de estos últimos colorantes y colorantes de otras clases provistos de grupos carboxílicos, están descritos en numerosas patentes. En extracto cabe remitir a las patentes siguientes :
- 20.

- patentes alemanas DRP nº 261. 885, 433 848, 455 823, 502 554, 638 835, 654 615, 677 860, 695 033.
- 25. - patentes alemanas DEB nº 1 048 374, 1 117 233,
- Solicitudes alemanas nº 1 049 821, 1 143 481 y 1 156 525,
- la patente suiza nº 154 707,
- la patente inglesa nº 794 177,



380298

- las patentes francesas nº 791 119, 847 706,
1 213 082, 1 255 348 y
1 262 441, y
- las patentes norteamericanas nº 2 195 974, 2 051 004
y 2 921 945.

5.

Colorantes antraquinónicos apropiados son, por ejemplo, aquellos en los que uno o varios grupos de carboxilo se halla en la propia molécula antraquinónica o en radicales arílicos o alquílicos que están unidos con la molécula

10.

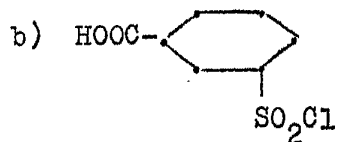
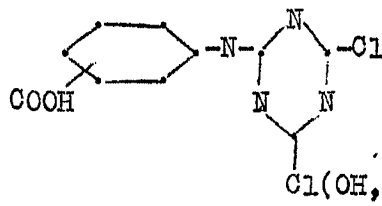
antraquinónica por medio de miembros de puente, como grupos de amino, éter, tioéter, sulfonamido o sulfonilamino. En calidad de compuestos antraquinónicos merecen citarse:

15.

- la 1,4-diamino-2-carboxi-antraquinona,
- la 1-hidroxi-4-amino-2-carboxi-antraquinona,
- la 1,4-dihidroxi-2-carboxi-antraquinona,
- la 1-amino-2-carboxi-antraquinona,
- la 1,4-diamino-2,3-dicarboxi-antraquinona

y asimismo los productos de acilación de aminoantraquinonas con

20.



- c) HOOC-X-COOH
- X=arilo,
- alquilo,
- heterociclo

25.

En concepto de aminoantraquinonas entran en cuenta los compuestos siguientes :

- la 1,4-diamino-2-(alcoxi- o ariloxi)-antraquinona,
- la 1,8-dihidroxi-4,5-diamino-antraquinona,
- la 1,5-diamino-4-hidroxi-antraquinona,

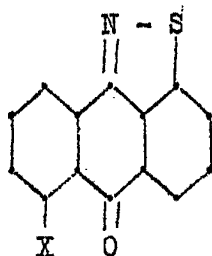


38.0298

- la 1-aminoantraquinona,
- la 1-amino-4-metoxi-antraquinona,
- la 1,4-beta-hidroxi-etilamino-5,8-dihidroxi-antraquinona,
- la 1,4,8-triamino-5-hidroxi-antraquinona,
- 5. la 1,4,5,8-tetraaminoantraquinona,
- la 1-hidroxi-4-amino-antraquinona,
- la 1,4-dihidro-2-amino-antraquinona,
- la 1-amino-4-(p-aminofenilamino)-antraquinona,
- la 1,4-dihidroxi-2-amino-antraquinona y
- 10. la 1,4-diamino-antraquinona.

Entre los productos de condensación antraquinónicos provistos de grupos carboxílicos y que presentan más de tres anillos anillados cabe citar a título de ejemplos los siguientes :

- 15. - las isotiazolantronas, como

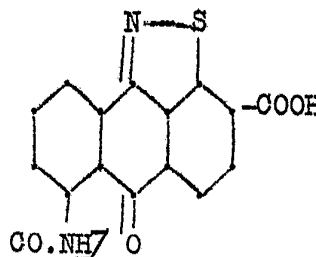


X = S-alquilo-COOH, NH-alquilo-COOH,
S-arilo-COOH,
NH-arilo-COOH

20.

25.

[alquilo
arilo]

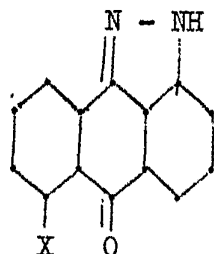


380298



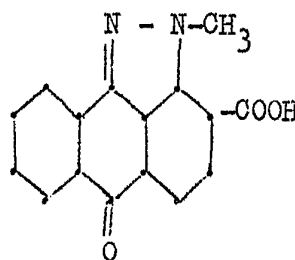
- las pirazolantronas, como

5.



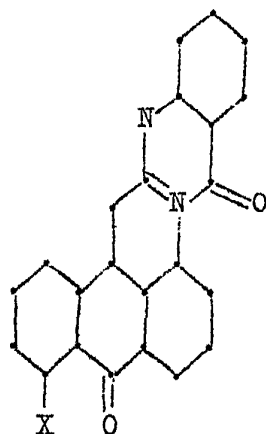
X = S-alquilo-COOH, NH-alquilo-
 -COOH, S-arilo-COOH, NH-ari-
 lo-COOH

10.

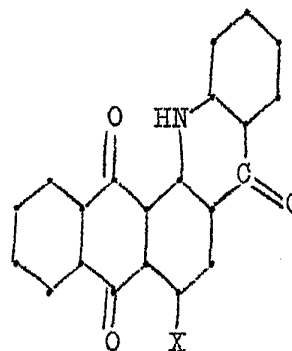


15. y asimismo los colorantes del tipo

20.



25.

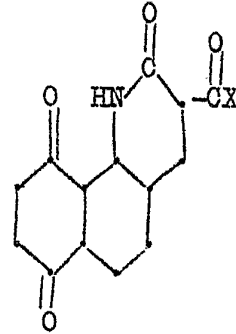




380298

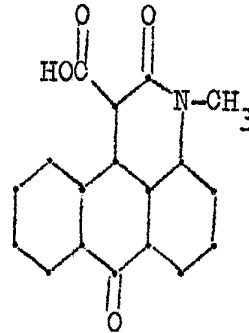
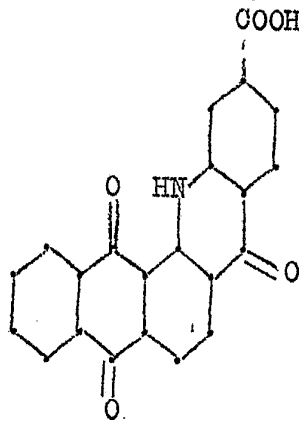
X = S-alkylo-COOH, NH-alkylo-COOH
S-arylo-COOH, NH-arylo-COOH

5.



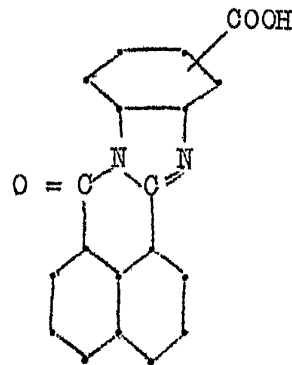
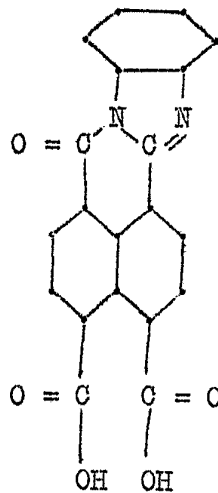
X = NH-alkylo-COOH, O-arylo-COOH, NH-arylo-COOH, ...

10.



15.

20.



25.

380298



- Los colorantes antraquinónicos de las fórmulas que se han expuesto se preparan según los principios de síntesis conocidos en la química de las antraquinonas. Para ello entran en cuenta en primer término las reacciones de
5. condensación con productos de partida apropiados. Así, por ejemplo, pueden condensarse compuestos antraquinónicos provistos de grupos amínicos, en los que los grupos amínicos se hallan en posición externa o, preferentemente, ligada al núcleo, con haluros o anhídridos apropiados de ácido carboxiarílico (por ejemplo, cloruros o bromuros de ácido carboxifenil- o carboxinaftil-sulfónico o -carboxílico), para formar las respectivas amidas de ácido; o hacerse reaccionar por ejemplo, compuestos antraquinónicos que llevan átomos de halógeno móviles (como los ácidos 1-amino- o 1-amino sustituido-4-bromoantraquinon-2-sulfónicos) con carboxiarilaminas (como las carboxi-fenil- o carboxinaftil-aminas), para formar los respectivos derivados carboxiarilamino-antraquinónicos. A tenor de principios de síntesis semejantes pueden prepararse derivados de éter y tioéter antraquinónico que
 10. contienen grupos carboxílicos en los radicales alquílicos, aralquílicos o arílicos del componente de éter o tioéter.
 15. Otra posibilidad de síntesis para los colorantes antraquinónicos provistos de grupos carboxílicos que cabe utilizar según este invento radica en convertir en las aminas o los ésteres correspondientes haluros de ácido (como cloruros o bromuros de ácido carboxílico o sulfónico) antraquinónicos
 20. con compuestos amino u oxi apropiados, que presentan complementariamente un grupo de ácido carboxílico a lo menos. Como
 25. es natural, para el procedimiento aquí expuesto pueden ha -

380298



llar también empleo los compuestos antraquinónicos en los que uno o más grupos carboxílicos están unidos al núcleo o en los que aparecen grupos carboxílicos tanto unidos al núcleo como unidos externamente.

5. Se sintetizan, por ejemplo, colorantes azaporfínicos apropiados provistos de grupos carboxílicos condensando con ácidos aminoarilcarboxílicos, ácidos aminoaralquiloarboxílicos o ácidos aminoalquilarboxílicos haluros metálicos de ácido ftalocianinsulfónico (en particular, haluros cúpricos y níquelicos de ácido ftalocianinsulfónico) o colorantes ftalocianínicos clorometil-substituidos.

Igualmente se sintetizan por condensación de compuestos de partida apropiados (como carboxiarilaminas) colorantes diarilamínicos provistos de grupos carboxílicos.

15. El baño de impregnación será por lo general acuoso. Además del colorante, en caso necesario puede contener también otros coadyuvantes, como sales sódicas de resinas muy condensadas de ácido naftalinsulfónico y formaldehído, productos de lejía residual de celulosa sulfítica, productos de condensación de alcoholes superiores con óxido de etileno, éteres poliglicólicos de amidas de ácido graso y alquilfenoles, ésteres de ácido sulfosuccínico o aceite de rojo turquí. No obstante, el baño de impregnación puede ser también una solución del colorante.

20. Después de la expresión hasta el 20 a 200% del peso de la fibra, se seca el material textil. El secamiento puede efectuarse, por ejemplo, con vapor o, de preferencia, con una corriente de aire caliente, entre 70 y 150°C y durante 10 a 300 segundos.

380298



5. A continuación se estampa el tejido con una pasta de estampar alcalina que contenga un compuesto alcalino resistente al calor, como un carbonato alcalino (por ejemplo, sosa o potasa) o, sobre todo, hidróxidos alcalino (como hidróxido sódico o potásico). La cantidad del álcali debe estar medida de modo que el colorante depositado en la fibra se convierta con seguridad en sal alcalina. Si se mantiene blanca la reserva, la pasta de reserva puede contener pigmentos blancos, como dióxido de titanio u óxido de zinc. La pasta de estampar contiene además los aditamentos usuales, como espesantes (por ejemplo, goma arábiga o metilcelulosa).

10. Para lograr estampados de dos colores, se añaden todavía a la pasta de estampar colorantes resistentes al álcali, en particular colorantes de dispersión. Estos colorantes no deben contener ningún grupo carboxílico.

15. Estos colorantes de dispersión quedan ilustrados con los colorantes provistos de grupos carboxílicos que se han reseñado antes, si en las fórmulas que allí se han expuesto se incluyen átomos de hidrógeno, por ejemplo, en lugar de los grupos carboxílicos.

20. Otros colorantes de dispersión para las pastas alcalinas de estampación y reserva son, por ejemplo, los colorantes azoicos a base de los componentes diazoicos de provistos de grupos carboxílicos que se han mencionado antes y componentes de copulación cualesquiera.

25. Como componentes de copulación de la serie bencénica cabe citar, aparte de los fenoles (como m- o p-cresol, resorcina y l-hidroxi-3-cianometilbenceno), en particular los aminobencenos, por ejemplo :

380200



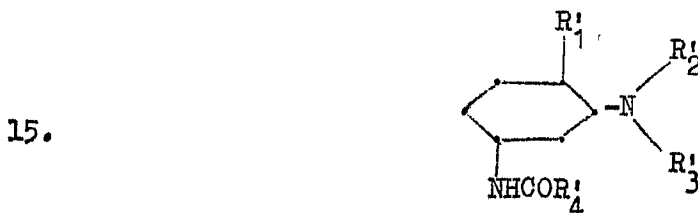
- anilina,
3-metil-anilina,
2-metoxi-5-metil-anilina,
3-acetilamino-1-aminobenceno,
5. N-metil-anilina,
N-beta-hidroxi-etil-anilina,
N-beta-metoxi-etil-anilina,
N-beta-ciano-etil-anilina,
N-beta-cloro-etil-anilina,
10. dimetil-anilina,
di-etil-anilina,
N-metil-N-(bencil- o beta-feniletil)-anilina,
N-n-butil-N-beta-cloro-etil-anilina,
N-(metil- , etil- , propil- o butil)-N-beta-ciano-etil-
15. anilina,
N-metil-N-beta-hidroxi-etil-anilina,
N-etil-N-beta-cloro-etil-anilina,
N-metil-N-beta-acetoxi-etil-anilina,
N-etil-N-beta-metoxi-etil-anilina,
20. N-beta-ciano-etil-N-beta-cloro-etil-anilina,
N-ciano-etil-N-(acetoxi- o benziloxi-etil)-anilina,
N,N-di-alfa-hidroxi-etil-anilina,
N,N-di-beta-acetoxi-etil-anilina,
N-etil-N,2-hidroxi-3-cloropropil-anilina,
25. N,N-di-beta-ciano-etil-anilina,
N,N-di-beta-ciano-etil-3-metil-anilina,
N-beta'-ciano-etil-N-beta''-hidroxi-etil-
3-cloro-anilina,
N,N-di-beta-ciano-etil-3-metoxi-anilina,

380298



- N,N-dimetil-3-acetilamino-anilina,
- N-etil-N-beta-cianoetil-3-acetilaminoanilina,
- N,N-di-beta-cianoetil-2-metoxi-5-acetilaminoanilina,
- N-metil-N-fenacilanilina,
- 5. N-beta-cianoetil-2-cloroanilina,
- N,N-di-etil-3-trifluorometilanilina,
- N-etil-N-fenilanilina,
- difenilamina,
- N-metildifenilamina,
- 10. N-metil-4-etoxidifenilamina o
- N-fenilmorfolina,

así como, por ejemplo, las aminas de la fórmula



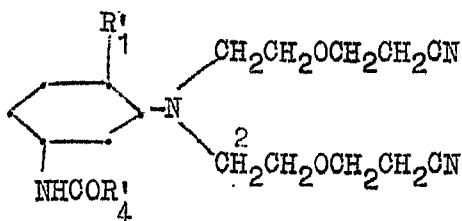
en la que

- R'1 significa un átomo de hidrógeno o un grupo de alquilo o alcoxilo;
- 20. R'2 significa un grupo de cianoalcoxialquilo;
- R'3 significa un átomo de hidrógeno, un grupo de cianoalcoxialquilo o un grupo de aciloxialquilo, y
- R'4 significa un átomo de hidrógeno, un grupo (eventualmente substituído) de alquilo, cicloalquilo
- 25. o alcoxilo o un radical bencénico, y en particular las de la fórmula

380298



5.

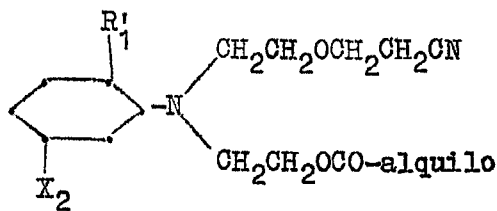


en la que

R'1 y R'4 tienen el mismo significado que se ha expuesto antes.

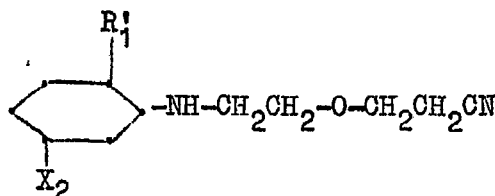
10.

Igualmente se logran resultados muy valiosos con componentes de copulación de las fórmulas



y

15.



donde

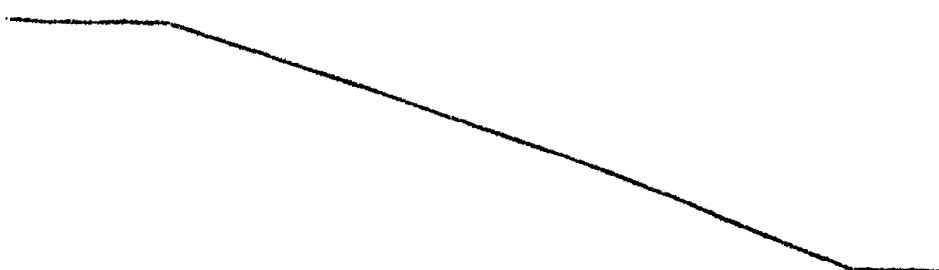
20.

R'1 tiene el mismo significado que se ha expuesto antes,

X2 significa un grupo de acilamino; y "alquilo" significa, por ejemplo, un grupo de metilo, etilo o propilo.

25.

Como ejemplos de ellos cabe reseñar los componentes de copulación siguientes :



380298



Del grupo de los componentes de copulación de la serie naftalínica cabe mencionar, además de los naftenos, por ejemplo la 1- o 2-naftilamina, lo mismo que la 2-fenilaminonaftalina, la 1-dimetilaminonaftalina o la 2-etilamino-
5. naftalina. De la serie de los componentes de copulación heterocíclicos merecen mención, por ejemplo, los índoles, como :

- el 2-metilindol,
- el 2,5-dimetilindol,
- 10. el 2,4-dimetil-7-metoxiindol,
- el 2-fenil- o 2-metil-5-etoxiindol,
- el N,beta-cianoetil-2-metil-indol,
- el 2-metil-5- o -6-cloroindol,
- el 1,2-dimetilindol,
- 15. el 1-metil-fenilindol,
- el 2-metil-5-nitroindol,
- el 2-metil-5-cianoindol,
- el 2-metil-7-cloroindol,
- el 2-metil-5- fluoro- o -5-bromo-indol,
- 20. el 2-metil-5,7-dicloroindol o 2-fenilindol y
- el 1-cianoetil-2,6-dimetilindol;

las piridinas, como

la 3-ciano-2,6-dihidroxi-4-metil-piridina;

lo mismo que los pirazoles, como, por ejemplo :

- 25. el 1-fenil-5-amino-pirazol o
- la 3-metil-pirazolona-5 o
- la 1-fenil-3-metil-pirazolona-5,
- la 1,3-dimetil-pirazolona-5,
- la 1-butil- 3-metil-pirazolona-5,



380290

- la 1-oxietil-3-metil-pirazolona-5,
- la 1-cianoetil-3-metil-pirazolona-5,
- la 1-(o-clorofenil)-3-metil-pirazolona-5 y
- la 3-carbometoxi-pirazolona-5,
- 5. las quinolinas, como
 - la 8-hidroxiquinolina,
 - la 1-metil-4-hidroxiquinolina-2 y
 - la N-etil-3-oxi-7-metil- o N,beta-cianoetil-1,2,3,4-tetrahydroquinolina;
- 10. o las pirimidinas, como
 - el ácido barbitúrico,
 - lo mismo que
 - la 1,3-indandiona,
 - la 1,8-naftindandiona o
- 15. la dimedona.

Por otra parte, en las pastas de estampar alcali-
nas pueden incluirse también aclaradores ópticos que pre-
senten afinidad para el tejido orgánico (como el tejido de
nilón, y sobre todo, de acetato de celulosa y de poliéster).

- 20. La pasta de estampar, además de un colorante de dispersión desprovisto de grupos carboxílicos, puede contener también colorantes de otras categorías tintóreas, como, por ejem-
plo, colorantes solubles en agua o insolubles en agua con grupos fibrorreactivos, como los grupos di- o mono-cloro-
25. triacínicos, los grupos cloroacetilamínicos y los grupos acrilamídicos. El empleo de colorantes fibrorreactivos so-
lubles en agua es sumamente interesante en los casos en que se utilice como sustrato tejido mixto que contenga celulosa o lana, en particular tejido mixto de fibras de

380298



poliéster. Si se emplean pastas de estampar con colorantes fibrorreactivos, se puede ajustar el tratamiento con álcali a los métodos modernos para la fijación de los colorantes reactivos (por ejemplo, tratamiento de choque con álcali).

5.

Por otra parte, entran en cuenta también como colorantes para la estampación los aclaradores ópticos.

Después de la estampación pueden, o bien secarse el material textil con vapor o aire caliente, o bien somérsele tal cual a la fijación.

10.

La fijación del colorante o los colorantes al material textil se efectúa en caliente, a temperatura de 100 a 260° C y, preferentemente, de 150 a 230° C; pero cuando se usan polímeros de punto de reblandecimiento bajo, se efectúa a temperaturas más bajas de preferencia con calor seco (procedimiento Thermosol) en dispositivos apropiados para ello. También puede utilizarse vapor de agua recalentado. Los estampados sobre polipropileno se termofijan a temperaturas por debajo de 140° C.

15.

20.

Después de la fijación, se lava el material estampado. Se le puede lavar tanto en baño orgánico como, preferentemente acuoso. Para ello se emplean los tensiuros usuales, como por ejemplo, los agentes coadyuvantes que se han mencionado anteriormente.

25.

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

Ejemplo 1



380298

- Se completan con agua hasta 1000 partes 133 partes de una pasta al 10% del colorante 4-carboxi-4'-(dihidroxi-etil-amino)-2'-cloro-azobenceno, 200 partes de solución de alginato sódico al 2,5 % y 1,5 volúmenes de ácido acético al 40%, se fulardea con este baño un tejido de poliéster y se exprime el tejido hasta el 75% aproximadamente. Se seca el tejido por un minuto a 120° y una parte del tejido seco se estampa con reserva blanca de la manera siguiente: se estampa el tejido con una pasta de 20 partes de sosa y 950 partes de solución al 2,5 % de alginato sódico, se termofija el tejido tal cual a 200° por un minuto y a continuación se le lava a fondo con una solución que contiene el aducto de 9 moles de óxido de etileno a 1 mol de nonilfenol. Se obtiene un tejido de color anaranjado, con reserva blanca.
- 5.
- 10.
- 15.

- Cuando la pasta de reserva está constituida por 3% del colorante de dispersión 1,4-diamino-5-nitro-antraquinona, 2 % de sosa y 95 % de solución de alginato sódico (al 2,5 %) y se procede en lo demás igual que antes, se obtiene un tejido con estrías morado-anaranjadas.
- 20.

La pasta de estampar puede mezclarse además con aditamentos tales como el butilato secundario de aluminio o el sulfonato de m-nitrobenceno.

Ejemplo 2

- Se fulardeó tejido de poliéster con un baño acuoso que contenía en 1000 partes 133 partes del colorante provisto de grupos carboxílicos que se ha mencionado en el Ejemplo 1, 30 partes de 1,4-diamino-5-nitro-antraquinona y 200 partes de solución de alginato sódico al 2,5 %, se ex-
- 25.

380298



primió hasta el 75% del peso de la fibra y se secó. A continuación se estampó el tejido en franjas con la pasta de reserva incolora que se ha indicado en el Ejemplo 1 y luego se le termofijó a 200° por 1 minuto.

- 5. A continuación se lavó el tejido con una solución de jabón que contenía sosa y se le secó. Se obtuvo un tejido que presentaba franjas verde-oliváceas y moradas.

Ejemplo 3

- 10. Se fulardó como en el Ejemplo 1 tejido de triacetato de celulosa con el colorante 2-carboxi-4-nitro-2'-acetamido-4'-(cianoetil-metoxietil-amino)-azobenceno, se le secó, se le estampó como en el Ejemplo 1 con una pasta incolora alcalina, se la termofijó a 200° y por último se le lavó en presencia de álcali. Se obtuvo un tejido de color
- 15. rojo morado, con un dibujo de reserva.

Ejemplo 4

Se impregnan 100 partes de tejido de poliéster con una solución de 8 partes del colorante de la fórmula



- 25. en 1000 partes de sulfóxido de dimetilo, se exprime hasta el 60% del peso de la fibra y se seca durante un minuto en corriente de aire caliente, a 100°. Luego se estampa el tejido con una pasta de estampar que, además de alginato sódico contiene en 1000 partes de pasta 20 partes de carbonato sódico y 100 partes de óxido de zinc. A continuación se seca como antes el tejido estampado y se le termofija por un minuto a 200°. Después de enjabonarlo con una solución

380298



de 2 g/l de hidroxulfito 2 g/l de lejía sódica al 35 % y 2 g/l de un aducto de amina grasa y polietileno, a 80°, se aclara con agua. Se obtiene un dibujo blanco sobre fondo amarillo.

5.

Ejemplo 5

Se procede igual que antes, pero la pasta de es-tampar alcalina contiene complementariamente el colorante disperso 1,4-diamino-5-nitroantraquinona. Se obtiene así un dibujo morado sobre fondo amarillo.

10.

Ejemplo 6

Con un baño que contiene 120 g/l de uno en cada caso de los tres colorantes provistos de grupos carboxílicos que se han mencionado en los Ejemplos 1, 3 y 4, 100 g/l de solución al 12 % de alginato sódico y 2 g/l de ácido acético al 40%, se fulardean tres piezas de tejido de poliéster, que luego se exprimen hasta el 55% del peso de la fibra y se secan en el armario secador a 80-100°.

15.

El tejido seco se estampa en franjas con una reserva blanca que consta de 40 g/kg de lejía sódica (36° Bé), 200 g/kg de Rongalit C (sulfoxilato sódico de formaldehído), 260 g/kg de agua y 500 g/kg de una solución acuosa al 10% de carboximetilcelulosa (Solvitose C 5).

20.

En lugar de la reserva blanca puede emplearse una reserva policroma que conste de 10 g/kg de lejía sódica de 36° Bé, 440 g/kg de agua y 550 g/kg de solución acuosa al 10% de carboximetilcelulosa (Solvitose C 5) y en la que se haya desleído el colorante desprovisto de grupos carboxílicos, finamente molido. En calidad de colorante sirve, por ejemplo, el colorante antraquinónico que se ha indicado en

25.

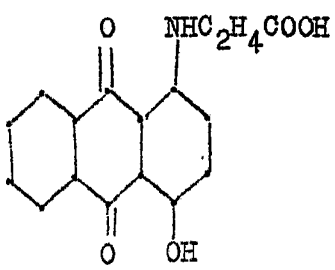
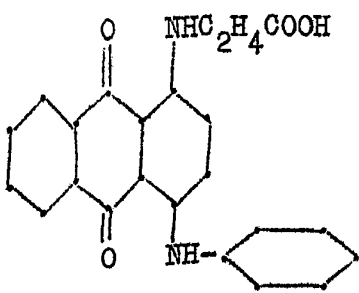
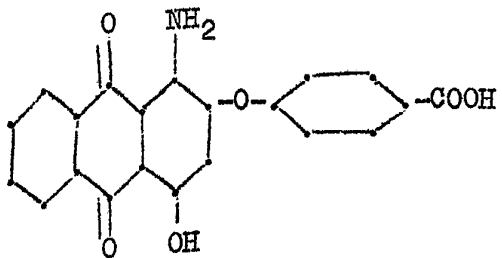


380298

tes en el Ejemplo 1.

Se obtiene tejidos estampados en franjas, cuyos matices son los mismos que en los ejemplos anteriores.

En lugar de los colorantes que se han indicado en los Ejemplos 1,3 y 4 pueden emplearse también los siguientes colorantes provistos de grupos carboxílicos, los cuales dan sobre el tejido de poliéster los matices que se indican a continuación, si se estampa el tejido con una reserva blanca :

10.	1		morado
15.	2		azul
20.	3		rojo
25.			

380298

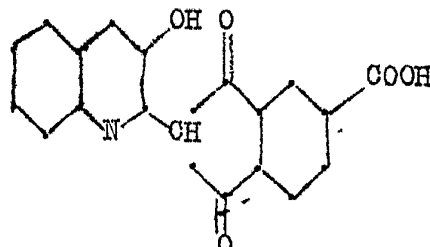
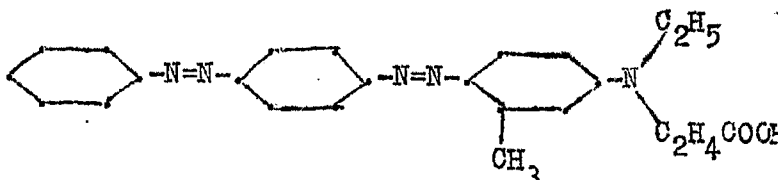
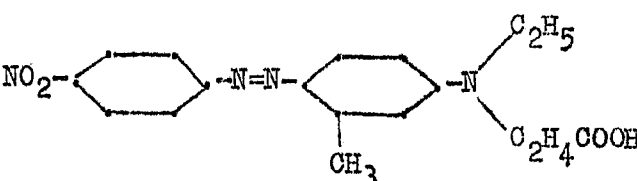
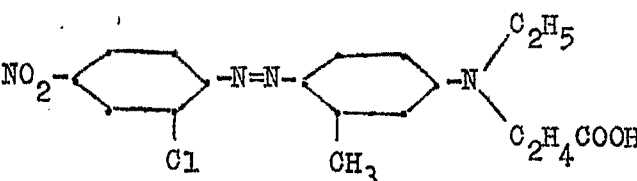
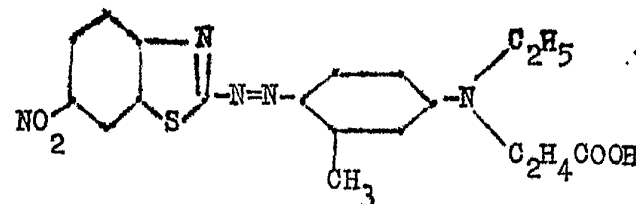
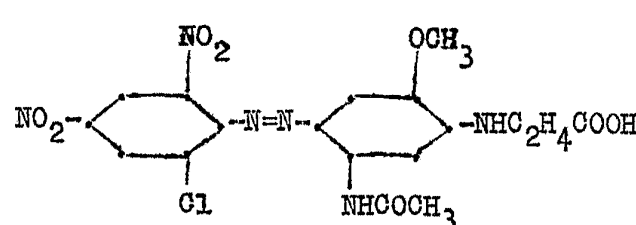


5.	4		azul
10.	5		rojo
15.	6		verde amarillo
20.	7		amarillo
25.			

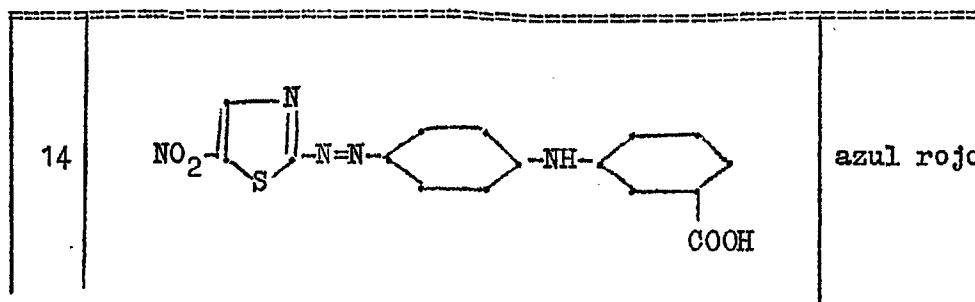
380298



5.
10.
15.
20.
25.

8		amarillo
9		escarlata
10		rojo
11		burdeos
12		morado
13		azul

380298

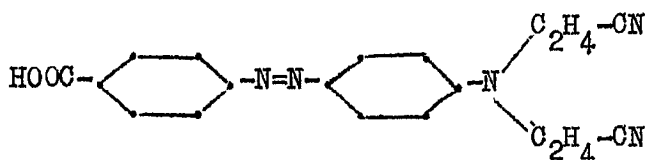


5.

Ejemplo 7

Se fulardea, se seca y se estampa con reserva blanca tejidos de polipropileno no modificado, procediendo como en el Ejemplo 6 precedente, pero se emplea como clorante el compuesto de la fórmula

10.



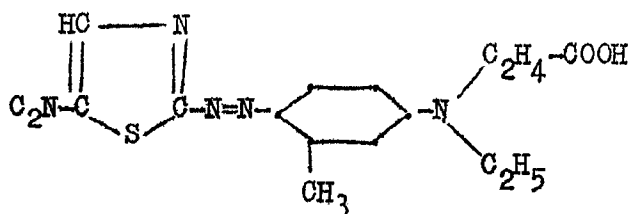
15.

Se termofija el tejido a 150° durante 2 minutos. Se obtiene un dibujo de rayas amarillas con reserva blanca.

Ejemplo 8

Se fulardea tejido de poliéster con 14 partes del colorante de la fórmula

20.



25.

dispersas en 1000 partes, se le seca durante un minuto a 120° en corriente de aire caliente y se le estampa con un dibujo. Para ello se emplea una solución de estampar espesada con alginato sódico, la cual contiene 50 g/l de dióxido de titanio (rutilo), 40 g/l de sosa y 50 g/l de carbonato de magnesio. Se seca el tejido igual que antes, se le termofija a 190° por un minuto y a continuación se le lava primeramen-

380298



te con agua y luego se le pasa por un baño con 5 g/l de hidrosulfito sódico y 10 g/l de lejía sódica (de 36° Bé). Después de la aclaración, se seca el tejido. Este presenta un dibujo blanco sobre fondo azul.

5.

REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patentes suizas números 8411/69 del 3 de Junio de 1969 y 5454/70 del

10. 13 de abril de 1970.

15. 1.- Procedimiento para teñir y estampar materiales textiles de polímeros lineales hidrófobos totalmente sintético, desprovistos de grupos amínicos, caracterizado por impregnarse con colorantes provistos de grupos carboxílicos, secarse el material textil impregnado, estamparsele con una pasta de estampar alcalina, la cual puede contener aclaradores ópticos desprovistos de grupos carboxílicos, pigmentos blancos desprovistos de grupos carboxílicos u otros colorantes desprovistos de grupos carboxílicos, fijarse el tejido en caliente y a continuación quitarse de los lugares estampados la sal del colorante provisto de grupos carboxílicos, por lavado.

20. 2.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado por fulardearse y estamparse material textil a base de fibras de hebra de triacetato de celulosa, fibras de poliéster o fibras de polipropileno.

25. 3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado, por fulardearse y estamparse materiales textiles de poliéster.

hij.

380298



- 4.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por teñirse y estamparse materiales textiles de fibras de hebra de triacetato de celulosa.
- 5.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por teñirse y estamparse materiales textiles de polipropileno.
- 6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado por teñirse y estamparse polipropileno no modificado.
10. 7.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por contener la pasta de estampar un exceso de álcali.
15. 8.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado por emplear la pasta de estampar un hidróxido alcalino en calidad de álcali.
- 9.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por emplearse una pasta de estampar con un aclarador óptico estable frente a los álcalis.
20. 10.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por emplearse una pasta de estampar con un colorante de dispersión estable frente a los álcalis.
25. 11.- Procedimiento según las reivindicaciones 1, 7 y 8, caracterizado por estamparse tejido mixto de poliéster y celulosa con una pasta de estampar que contiene un colorante fibrorreactivo soluble en agua, eventualmente junto con urea.
- 12.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado por fijarse con calor seco el material

[Handwritten signature]

380298



textil estampado.

13.- Procedimiento para teñir y estampar materiales textiles de polímeros lineales hidrófobos totalmente sintéticos, desprovistos de grupos amínicos.

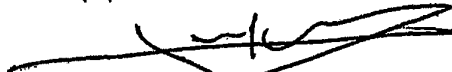
5. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 40 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 2 de junio de 1970.

p.a.

JAIME ISERN

p. p.


firmado: JOSEP NIETO

Josep