

400716



PATENTE DE INVENCION

Case 150-3259

3700/JK/Ce

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C
CLASE _____
SUBCLASE _____

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA AUMENTAR LA AFINIDAD A LOS COLO-
RANTES ANIONICOS DE LOS COMPUESTOS ORGANICOS DE ALTO
PESO MOLECULAR.

=====

Solicitante:

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

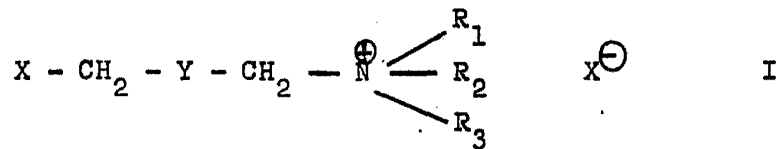
IMP. Cl.:	D 0.6 M // D 06 P

La presente invención se refiere a un procedimiento para aumentar la afinidad a colorantes aniónicos en compuestos orgánicos hidrosolubles, conteniendo grupos de alto peso molecular, que pueden ser alquilados.



400716 -2-

La invención aporta un procedimiento para
aumentar la afinidad a los colorantes aniónicos en los com-
puestos orgánicos de alto peso molecular, hidrosolubles,
sin teñir, que contienen grupos que pueden ser alquilados pro-
cedimiento que comprende reaccionar los compuestos de alto pe-
so molecular con una sal amónica de fórmula I



en la que X significa cloro ó bromo,
Y significa un radical de fórmula $-CH=CH-$ ó un radical fenile-
no que está sin sustituir ó sustituido como máximo por un to-
tal de dos grupos alquilo, que pueden ser etilo ó metilo,
 R_1 , R_2 y R_3 , independientes entre sí, significan un resto
hidrocarburo compuesto de unidades aromáticas y/ó alifáticas
saturadas ó dos de los
 R_1 , R_2 y R_3 junto con el átomo de nitrógeno forman un anillo
heterocíclico que se selecciona de los anillos heterocíclicos
que contienen un átomo de nitrógeno, dos átomos de nitrógeno
ó un átomo de nitrógeno y un átomo de oxígeno y el otro sig-
nifica un radical hidrocarburo según la definición de arriba
ó un ulterior enlace cuando el anillo está insaturado, no
siendo el número de átomos de carbono en R_1 , R_2 y R_3 superior
a 20 y no estando el átomos de nitrógeno enlazado directamen-
te a más de un radical aromático.
Cada uno de los radicales R_1 , R_2 y R_3 puede ser, por ejemplo,
radicales alquilo de cadena recta ó radicales alquilo secun-
darios tales como isopropilo, 2-butilo, 3-metil-2-butilo,
2-fenilo, 2,2-dimetil-3-butilo, 2-hexilo, 3-hexilo, 2-metil-



400716

-3-

3-pentilo, 3-metil-2-pentilo, 4-metil-2-pentilo, 2,2-dimetil-3-pentilo, 2,4-dimetil-3-pentilo, 2-heptilo, 3-heptilo, 4-heptilo, 2-metil-3-hexilo, 4-metil-3-hexilo, 5-metil-3-hexilo, 3-etil-4-hexilo, 2,2-dimetil-3-hexilo, 2,4-dimetil-3-hexilo, 2,5-dimetil-3-hexilo, 3,4-dimetil-2-hexilo, 2-metil-3-heptilo, 3-metil-2-heptilo, 3-metil-4-heptilo, 4-metil-3-heptilo, 5-metil-3-heptilo, 6-metil-2-heptilo, 2-octilo, 3-octilo, 4-octilo, 2,3,4-trimetil-3-pentilo, 5-etil-2-heptilo, 2,2-dimetil-3-heptilo, 2,6-dimetil-4-heptilo, 2-metil-3-octilo, 3-metil-4-octilo, 6-etil-3-octilo, 2-decilo, 5-decilo, 2,2-dimetil-3-octilo, 2-metil-4-nonilo, 3-metil-3-nonilo, 6-etil-3-decilo, 7-etil-2-metil-4-nonilo, 2-dodecilo, 2,6,8-trimetil-4-nonilo, 2-tridecilo, 2-tetradecilo, 2-pentadecilo, 2-hexadecilo, ciclo-pentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, 2-, 3- y 4-metilciclohexilo, ciclooctilo, 2,5-, 2,6-, 3,4- y 3,5-trimetilciclohexilo, 1-ciclohexilpropilo, 2-propilciclohexilo, 3,3,5-trimetilciclohexilo, 2-butilciclohexilo, 4-terc.-butil-ciclohexilo, 3-metil-6-isopropilciclohexilo y ciclododecilo. Los radicales R_1 , R_2 y R_3 pueden estar enlazados a través de un átomo de carbono primario al átomo de nitrógeno ó por lo demás estar ramificados. Ejemplos de tales radicales son 2-metil-1-propilo, 2,2-dimetil-1-propilo, 2-metil-1-butilo, 2-etil-1-butilo, 2,2-dimetil-1-butilo, 2-metil-1-pentilo, 3-metil-1-pentilo, 4-metil-1-pentilo, 2,4-dimetil-1-pentilo, 2-etil-1-hexilo, 2,2-dimetil-1-hexilo, 2,2,4-trimetil-1-pentilo, 4-metil-2-propil-1-pentilo, 3,7-dimetil-1-octilo, 2,2-dimetil-1-decilo, ciclohexil-metilo, 2-ciclohexil-etilo, cicloheptil-metilo, 3-ciclohexil-propilo, ciclooctil-metilo, ciclo-indecil-metilo y ciclododecil-metilo. Otros significados adecuados de R_1 y R_2 y R_3 son radicales aromáticos que pueden estar sin sustituir

400716

-4-



ó sustituidos por radicales alquilo; numerosos ejemplos de tales radicales alquilo primarios y secundarios, de cadena recta ó ramificada, se mencionan más arriba. Los radicales aromáticos pueden estar sustituidos por radicales de alquilo terciario, por ejemplo, terc.-butilo, 2-metil-2-butilo, 2,3-dimetil-2-butilo, 2-metil-2-pentilo, 3-metil-3-pentilo, 3-etil-3-pentilo, 2,4-dimetil-2-pentilo, 2-metil-2-hexilo, 3-metil-3-hexilo, 3,4-dimetil-3-hexilo, 3,5-dimetil-3-hexilo, 2-metil-2-heptilo, 3-metil-3-heptilo, 4-metil-4-heptilo, 2,3,4-trimetil-3-pentilo, 2,4,4-trimetil-2-pentilo, 3-etil-3-heptilo, 2-metil-2-octilo, 4-metil-4-octil, 3,6-dimetil-3-octilo, 3,7-dimetil-3-octilo, 2,4,4,6,6-pentametil-2-heptilo, 1-metil-ciclopentilo, 1-metil-ciclohexilo, 1-metil-cicloheptilo, 1-propilo-ciclopentilo, 1-butil-ciclopentilo, 1-butil-ciclohexilo y 1-pentil-ciclopentilo.

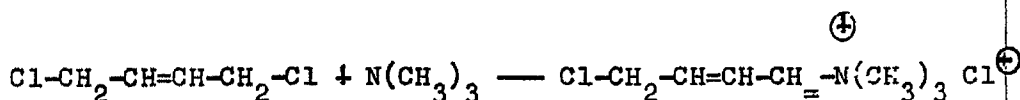
Los radicales R_1 , R_2 y R_3 pueden significar también radicales aromáticos ó alquilaromáticos, siendo los radicales aromáticos preferentes el fenilo ó naftilo. Ejemplos de radicales hidrocarburo compuesto de unidades aromáticas ó alifáticas saturadas son 2-, 3- y 4-metil-fenilo, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 3,4- y 3,5-dimetilfenilo, 2-, 3- y 4-etilfenilo, 2,3,5- y 2,4,5-trimetilfenilo, 3-etil-5-metilfenilo, 4-sec. butilfenilo, 2- y 4-terc. butilfenilo, 5-isopropil-metil-fenilo, 4-terc. pentil-fenilo, 2-terc. butil-4-metil-fenilo, 4-terc. butil-2-metil-fenilo, 6-terc. butil-3-metil-fenilo, 2,4-di-terc. butilfenilo, 4-(1',1',3',3'-tetrametilbutil)-fenilo, 2-metil-4-(1',1',3',3'-tetrametilbutil)-fenilo, 4-nonil-fenilo (mezclas de isómeros), bencilo 1- y 2-fenil-etilo, 1-fenil-1-propilo, 1-fenil-2-propilo, 2-fenil-1-propilo, 3-fenil-1-propilo, 1-(o-tolil)-etilo, 1-(m-tolil)-etilo, 1-(p-tolil)-



etilo, 1-fenil-1-butilo, 2-(2',4',6'-trimetilfenil)-etilo, 1-fenil-1-pentilo, 1-(4'-terc. butilfenilo)-etilo, 4-metil-1-fenil-2-pentilo y benzohidrilo.

5 Cuando dos ó tres de R_1 , R_2 y R_3 junto con el átomos de nitrógeno presentan un anillo heterocíclico, éste anillo puede ser pirrolidino, piperidino, morfolino, piridino ó quinolino.

10 El representante más simple de los compuestos de fórmula general I es conocido. Este se obtiene por reacción de trimetilaminas con 1,4-dicloro-2-buteno en dioxano según se describe en Journal of the American Chemical Society 72, 5135 (1950):



15 Se ha descubierto que los homólogos se obtienen en forma similar haciendo reaccionar otras aminas terciarias en lugar de la trimetilamina con los 1,4-dicloro-2-butenos. Las condiciones de reacción se han de seleccionar de manera que solo reaccione uno de los dos átomos de halógeno en los 1,4-dicloro-2-butenos. Este se puede lograr trabajando con un disolvente que disuelva los productos de partida pero no el producto final deseado. El producto de reacción mediante la precipitación de los productos finales deseados en la mezcla de reacción se evita el átomo de cloro reactivo en los productos finales deseados reaccione asimismo con la trialquilamina empleada como producto de partida. La introducción unilateral deseada de un grupo amónico cuaternario en el 1,4-dicloro-2-buteno se favorece así se trabaja con 1,4-dicloro-2-buteno en exceso. Los disolventes apolares tales como benceno, ciclohexano, diclorometano y dioxano tienen normalmente una reducida

20

25

30



por los compuestos de fórmula I. Mediante una reacción de alquilación de éstas se enlaza el grupo final amino en el nylon 66 por un enlace covalente a través de 4 átomos de carbono como mínimo con un grupo amonio cuaternario. Esto aumenta las propiedades catiónicas del nylon 66, ya que los centros originalmente básicos siguen presentes y se dispone adicionalmente de grupos amonio cuaternarios. El nylon 66 así modificado es capaz de absorber una cantidad mucho mayor de colorante aniónico y por lo tanto se puede teñir con más intensidad y rapidez. Si el nylon 66 se modifica en forma análoga por reacción con compuestos conocidos en los cuales el grupo de efecto alquilante está separado del centro básico por menos de 4 átomos de carbono se logra asimismo una mejor capacidad de teñido. En tales casos es bueno el efecto logrado al teñir con colorantes de algodón sustantivos, pero insuficiente con colorantes de lana ácidos para fines prácticos. Por el contrario, el nylon 66 modificado con un compuesto de fórmula I se puede teñir muy intensamente con colorantes de lana ácido. Esta diferencia es sorprendente y especialmente valiosa ya que en comparación con los colorantes sustantivos los colorantes de lana ácido de bajo peso molecular dan unos tejidos más homogéneos y brillantes.

Aplicados desde un medio neutro ó debilmente ácido los compuestos se enlazan a la lana por un enlace químicamente covalente. La lana así modificada se puede teñir en tonalidades muy intensas con colorantes de lana ácido en contraste con la fibra son modificar.

Para el presente procedimiento, especialmente cuando se emplea para aumentar la capacidad del tejido del nylon 66 se dá preferencia a compuestos de fórmula I que



400716

-8-

no contienen ningún anillo bencénico enlazado directamente al átomo de nitrógeno y en el cual los átomos de carbono en los restos R_1 , R_2 y R_3 son en total de 5 a 20, especialmente de 6 a 12. Si uno de los radicales R_1 , R_2 y R_3 en la fórmula I significa un resto alquilo, en particular un resto alquilo sin ramificar con 10 a 18 átomos de carbono, los compuestos son tensioactivos y tóxicos a los microorganismos, pudiéndose emplear como microbiocidas. Otros compuestos preferentes de fórmula I son aquellos en los cuales uno ó más específicamente dos de los restos R_1 , R_2 y R_3 significan metilo, ya que éstos miembros del grupo se obtienen con más facilidad que los arriba descritos.

En adición al nylon 66 un considerable número de otros compuestos orgánicos de alto peso molecular que contienen grupos capaces de alquilación son adecuados para modificación mediante el procedimiento de la presente invención, por ejemplo, el polipropileno y poliacrilonitrilo básicamente modificado, muchas poliamidas, incluyendo el nylon 5, 7, 11, 226, 610 y 6.66 y las fibras regeneradas de productos naturales, por ejemplo, celulosa y caseína. De los materiales naturales el algodón, la seda y en particular la lana son adecuados para el tratamiento. Los compuestos orgánicos de alto peso molecular objeto de la modificación se pueden presentar en forma de fibras, filamentos continuos, tejidos ó tricotados, películas ó bandas delgadas.

En el procedimiento de la invención compuestos orgánicos de alto peso molecular, hidrosolubles, se hacen reaccionar con un agente hidrosoluble de alquilación, similar a la sal, de fórmula I. Debido a la amplia diferencia en la solubilidad de los reactivos la reacción se efectúa normal



mente en un sistema heterogéneo.

Como medio de reacción se selecciona preferentemente un disolvente para el agente de alquilación de fórmula I. Disolventes adecuados son el metanol, etanol, isopropanol, etilenglicol, propilenglicol, terc.-butanol y dimetilformamida. El disolvente preferente es agua. En algunos casos, por ejemplo, para el tratamiento de lana, se puede efectuar la reacción con la adición de agentes auxiliares. Generalmente es sin embargo ventajoso emplear un aceptor de ácido, por ejemplo, hidróxido sódico, carbonato potásico, hidrogenocarbonato sódico ó cualquier otro agente no alquilable, para lograr así que la reacción se desarrolle con suficiente rapidez. Según la capacidad de reacción de los compuestos de alto peso molecular para la alquilación, la reacción se efectúa convenientemente a temperatura ambiente ó a temperaturas más elevadas hasta unos 220°C. El agente de alquilación se puede aplicar también sobre el compuesto de alto peso molecular bajo condiciones benignas y solo después, después de la aplicación del aceptor de ácido y en caso dado a temperatura más elevada, efectuar la reacción de alquilación. Todos éstos métodos son en principio conocidos y corresponden a los procedimientos de aplicación que se emplean para el enlace covalente de colorantes reactivos con compuestos de alto peso molecular insolubles en agua. Independientemente del paralelismo de la técnica de aplicación entre los colorantes reactivos y los medios de alquilación de fórmula I, existe también una paralelidad en la estructura de ambas clases de productos debido a que en ambos casos cada representante contiene un grupo reactivo. La función de éste grupo es formar el enlace covalente con el compuesto macromolecular inso-

400716

-10-



luble en agua. Para obtener una buena reactividad éste último debe tener una gran area de superficie por unidad de peso. Las fibras, filamentos, hilos, tejidos y tricotados, así como los textiles en cualquier otra forma son por lo tanto especialmente adecuados para ser modificados por el presente procedimiento.

Los compuestos de fórmula I se aplican a los textiles por técnicas de agotamiento, impregnación ó estampado. Especialmente adecuados son todos los procedimientos según los cuales los compuestos se aplican localmente para reaccionar con el sustrato textil en areas definidas de su superficie. Estos incluyen el estampado por pantalla y rodillo de tejidos y tricotados y tapices y la estampación Vigoureux de estambres de lana y los así llamados cables de poliamidas sintéticas. Los hilos se pueden teñir localmente mediante la técnica de teñido espaciado en forma de madejas, mediante el procedimiento "Knit-Deknit" ó en forma de paquetes por el procedimiento "Astro Dye". También se puede emplear el método para el teñido espaciado de pieles sintéticas, por ejemplo, el procedimiento "Bi-Pol". Adicionalmente las soluciones de los compuestos de fórmula I se pueden depositar localmente sobre sustratos textiles mediante goteado (procedimiento "Tak") ú otras técnicas.

Por lo demás valen para la aplicación de los compuestos de fórmula I los mismos principios fundamentales como para los colorantes reactivos: Se emplean soluciones acuosas, que contienen preferentemente sales y agentes aceptores de ácido, siendo para la impregnación y en especial para la estampación de importancia el empleo simultáneo de espesadores. Es importante que estos aditivos no contengan gru-



pos que sean aptos para reaccionar con los grupos reactivos del compuesto de fórmula I bajo las condiciones del tratamiento. Por ésta razón es especialmente adecuado el alginato de sodio ó la poliacrilamida como agente espesador y se puede utilizar en conjunción con agentes de dispersión según sea necesario.

Después de formar el enlace químico entre el compuesto de fórmula I y el substrato textil es conveniente, eliminar el material de fórmula I aún existente mediante un lavado ó enjuagado a fondo. Como los compuestos de fórmula I son incoloros antes y después de la reacción con el substrato no se aprecia ninguna diferencia visible entre los textiles tratados y sin tratar. El tratamiento se aprecia sin embargo muy claramente cuando los tejidos tratados se tiñen con colorantes aniónicos, teñiéndose los textiles tratados ó bien los lugares tratados en los textiles mucho más rápida e intensamente por los colorantes aniónicos. Los textiles que han sido tratados localmente con los compuestos de la presente invención se pueden comparar con la así llamada imagen latente en la fotografía. Al teñir normalmente según el procedimiento de ésta acción se forma una muestra coloreada cuyos bordes corresponden a los contornos de las plantillas empleadas en la estampación. El mismo efecto se podría lograr sí la cantidad correspondiente de colorante se estampase directamente sobre el tejido textil. Esto sin embargo no es posible en muchos casos ya que de ésta manera no se lograría la intensidad de color deseada con colorantes aniónicos. A parte de éstas ventajas técnicas es para la práctica especialmente valioso, especialmente en la industria de los tapices, sí mediante la estampación local se produce so-

400716

-12-



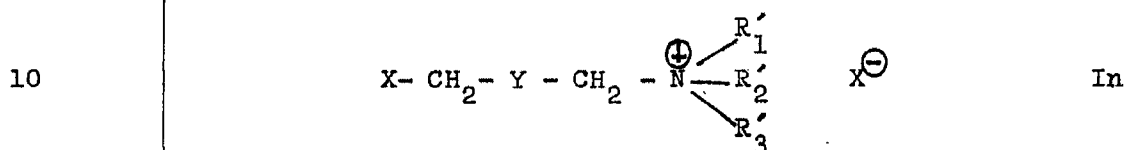
bre grandes cantidades de material textil una imagen latente. Según la demanda se podrían teñir pequeñas cantidades del material así tratado con los colorantes mas diversos aniónicos. Las muestras de las distintas piezas son iguales, los colores
5 sin embargo son diferentes según los colorantes empleados.

El procedimiento descrito anteriormente es apto para una amplia variación mediante combinación con otras técnicas. Por ejemplo, el hilo tratado conforme a la presente invención se puede torcer, tejer ó agujetear con hilos sin
10 tratar ó tratados en forma diferente. Otra variación posible es estampar areas definidas de un substrato textil con un compuesto de fórmula I y otras areas con un compuesto que reduzca ó suprima la afinidad a los colorantes aniónicos. Al teñir con colorantes aniónicos el textil tratado presenta efectos
15 de muestra de intenso colorido, de pálida tonalidad y ningún teñido. Como indicado más arriba, después de reaccionar con sales amónicas de fórmula I los compuestos orgánicos de alto peso molecular se pueden teñir con facilidad e intensamente con colorantes ácidos y directos (vease Colour Index, 1956,
20 pags. 1001-1404 y 2001-2359). Se pueden emplear tintes aniónicos de otras clases, siempre que contengan el número de grupos hidrosolubilizantes necesarios para su disolución en agua.

Ejemplos de grupos hidrosolubilizantes son el ácido sulfónico y los grupos ácido carboxílico y los grupos
25 sulfonamida que pueden estar monosustituidos, preferentemente por radicales de hidrocarburo inferior, por ejemplo, metilo, etilo, β -hidroxietilo, β - ó α -hidroxipropilo ó por radicales acilo, por ejemplo, acetilo, propionilo, butirilo, benzoilo, metilsulfonilo, etilsulfonilo, fenil-sulfonilo ó
30 4-metilsulfonilo. Otros tintes adecuados son los complejos de

metal 2:1 aniónicos formados por reacción de colorantes metalizables, con agentes donadores de cromo ó cobalto. Los colorantes seleccionados deben llevar como mínimo un grupo que los haga hidrosolubles y ser lo suficientemente solubles para su empleo en la práctica. Los colorantes de tina, de azufre y de naftol no son adecuados.

La invención suministra por lo tanto compuestos nuevos de fórmula In



en la que X e Y tienen el significado arriba indicado y R'₁, R'₂ y R'₃ tienen el mismo significado indicado más arriba para R₁, R₂ y R₃ pero bajo la condición de que i) cuando Y significa -CH=CH- ó un resto 1,4-fenilo y dos de los restos R'₁, R'₂ y R'₃ significan metilo, los otros dos no significan fenilo ó

ii) cuando Y significa -CH=CH- entonces R'₁, R'₂ y R'₃ no significan metilo.

20 Compuestos especialmente preferentes son aquellos de fórmula In, en la que Y significa -CH=CH-, X significa cloro y dos de los restos R'₁, R'₂ y R'₃ significan metilo y los otros significan bencilo ó ciclohexilo.

25 La invención suministra asimismo un procedimiento para la obtención de compuestos de fórmula In, que comprende hacer reaccionar un compuesto de fórmula en la que X e Y tienen el significado arriba indicado, con un compuesto de fórmula R'₁-N(R'₂)-R'₃ en la que R'₁, R'₂ y R'₃ tienen el significado arriba indicado.

30 El procedimiento se realiza según se descri

400716

-14-



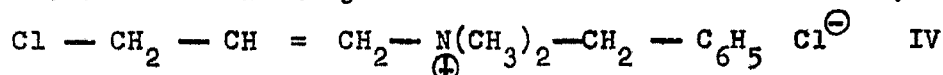
be más arriba.

En los ejemplos siguientes las partes y los porcentajes son en peso y las temperaturas se indican en grados centígrados. Las referencias al Colour Index (C.I.) se refieren a la segunda edición publicada en 1956.

Ejemplos para la obtención de compuestos de fórmula I

Ejemplo A

A temperatura ambiente se agregan, bajo agitación, 135 g (1 mol) de N-bencil-dimetilamina a 687 g (5,5 moles) de 1,4-dicloro-2-buteno. Inmediatamente se forma un precipitado blanco. Como la reacción es exotérmica la temperatura de la mezcla aumenta rápidamente debiéndose enfriar desde el exterior para mantenerla por debajo de 60°. Para completar la reacción se continua agitando durante 20 minutos a 60°. Después de enfriar a unos 20° el precipitado se filtra por succión, se lava varias veces con acetona y se seca en vacío. Se obtienen 242 g de una sal amónica de fórmula IV,



Los valores para C, H, Cl y N encontrados en el análisis elemental concuerdan con la fórmula IV de arriba. El valor hallado para el cloro iónico es la mitad del contenido total en cloro.

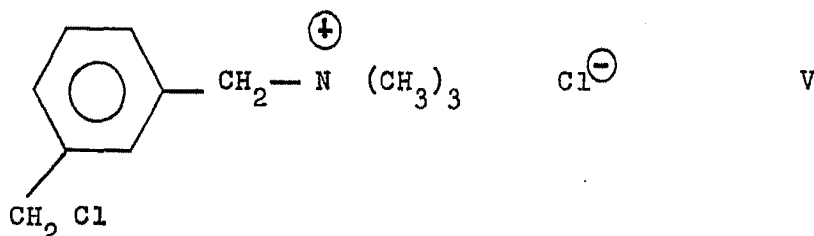
En la obtención de la sal amónica de arriba en escala industrial se recomienda controlar la proporción de la reacción exotérmica mediante lenta adición de N-bencil-dimetilamina y mantener la temperatura constante a 30 - 45° enfriando desde el exterior.

Ejemplo B

21,0 g (0,12 moles) de 1,3-(bis-clorometil)-



benceno se disuelven en 200 cc de acetona, la solución se
enfria a 12 y bajo agitación se agregan 6,5 g (0,11 moles) de
trimetilamina enfriada a -70°. Inmediatamente se obtiene un
precipitado blanco. En el transcurso de 1 hora se deja subir
la temperatura a 20°, se continua agitando a 40°, hasta que
la mezcla deje de dar reacción alcanina. Después de enfriar
se separa el precipitado por filtración de succión, se lava
con acetona y se seca en vacío. Se obtiene la sal amónica de
fórmula V



con un rendimiento de 24,6 g.

Los valores para el contenido de C, H, Cl
y N hallados en el análisis elemental concuerdan con los mos-
trados en la fórmula V anterior. El valor hallado para el
cloro iónico es la mitad del contenido total de cloro.

Otros ejemplos C a M de compuestos adecua-
dos de esta invención figuran a continuación en la tabla 1.
Estos se obtiene por analogía a los procedimientos de los -
ejemplos A y B y los valores de sus contenidos en los elemen-
tos antes indicados hallados por análisis concuerdan con los
valores calculados. Además de la constitución la tabla indica
los disolventes empleados como medios de reacción, la tempe-
ratura de reacción (la reacción se comenzó a una temperatura
más baja y se completó a una temperatura más elevada) y el
tiempo de reacción.

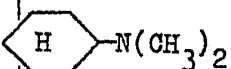
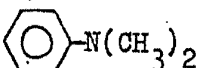

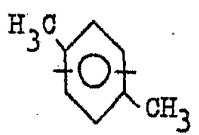
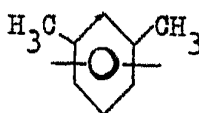
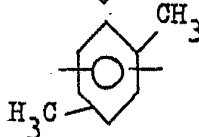
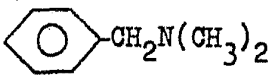
400716 - 16 -



T A B L A 1

Ejemplos de compuestos de fórmula



Nº	X	Y	Q	Disolvente	Condiciones de reacción	
					Temperatura °C	Tiempo en horas
C	Cl	-CH=CH-	N(CH ₃) ₃	CCl ₄	0-40	2
D	"	"	N(C ₂ H ₅) ₃	"	20-80	5
E	"	"	 N(CH ₃) ₂	"	20-40	5
F	"	"	H ₂₅ C ₁₂ - N(CH ₃) ₂	1,4-dicloro-2-buteno	70-80	1
G	"	"	 N(CH ₃) ₂	"	40-45	18
H	"	"	 N(CH ₃) ₂	"	20-30	18
I	"		-N(CH ₃) ₃	acetona	0-40	2
K	"		N(CH ₃) ₃	"	0-40	2
L	"			"	20-50	6
M	"	"	H ₂₅ C ₁₂ -N(CH ₃) ₂	"	20-30	16



Ejemplos para la aplicación de los compuestos de fórmula I

Ejemplo 1

Pastas de estampación se preparan con:

5 y 30 partes respectivamente de un compuesto de fórmula I

5

10 partes de hidrogenocarbonato sódico

5 partes de octilfenil poli(4,5) glicoléter

5 partes de sulfato de lauril alcohol diglicoléter sódico

400 partes de alginato de sodio al 8 % y

10

X Partes de agua

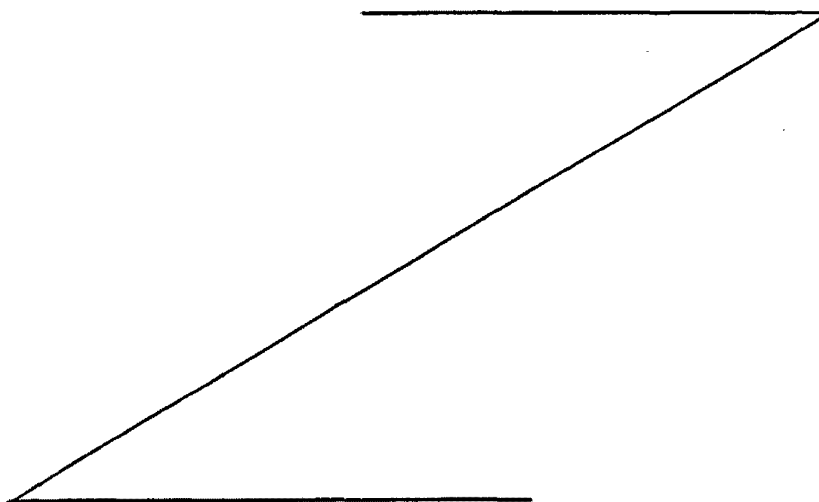
1000 partes

Un tejido tricotado de "Helanca" de nylon 66 se estampa con la pasta en tiras de 3,5 cm de ancho a una distancia entre sí de 2,5 cm. el tejido se vaporiza durante 10 minutos a 100-102° con vapor saturado, se enjuaga y se se ca. Usando todos los compuestos descritos en los ejemplos A a M, en concentraciones de 5 y 30 partes por 1000 partes de pasta, se obtienen 24 tiras invisibles (latentes) sobre el tejido.

15

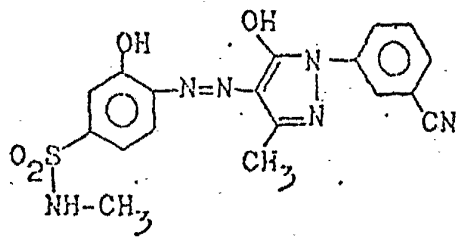
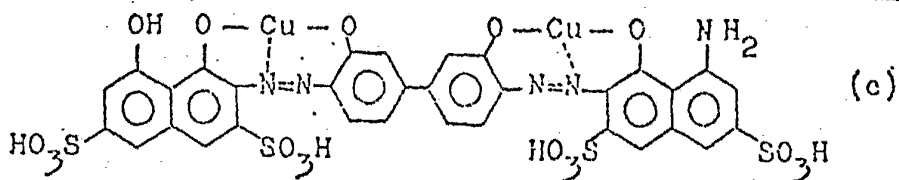
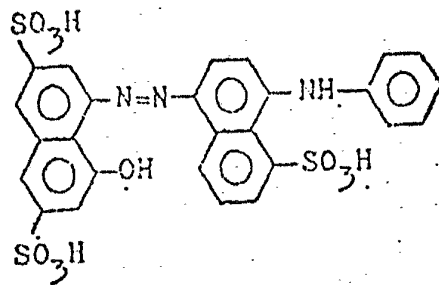
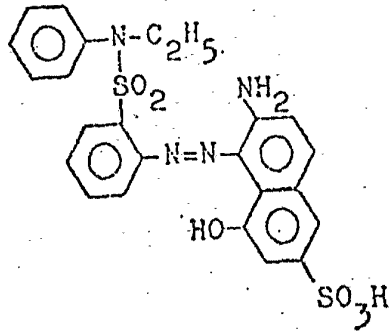
20

Recortes del tejido estampado, que contienen todas las 24 partes, se tiñen con los siguientes colorantes aniónicos:



400716

- 18 -



(Colorante complejo de
cromo 2:1)



Los colorantes se emplean en una concentración de un 0,3 % durante 60 minutos a 98° en proporción de flota 50:1, los colorantes (a), (b) y (c) bajo adición de un 10 % de ácido acético y el colorante (d) con un 4 % de sulfato amónico.

5

El colorante (a) tiñe el tejido de rojo, el colorante (b) de azul, el colorante (c) de azul verdoso y el colorante (d) de rojo amarillento, teniendo las tiras estampadas una tonalidad mucho más intensa del color en particular que las áreas sin estampar del tejido. La diferencia en intensidad entre las tiras estampadas con 5 y 30 partes de cualquiera de los compuestos A a M es muy pronunciada. La diferencia en intensidad entre las tiras estampadas con los compuestos de los ejemplos A a M son en general reducidas. El compuesto del ejemplo C conduce solamente a un aumento relativamente pequeño de intensidad mientras que aquellos de los ejemplos A y E tienen un efecto claramente marcado.

10

15

Sí a la pasta de estampación se agregan 50 g por litro de una sal neutra, tal como cloruro sódico ó sulfato de sodio se mejora más aún el efecto.

20

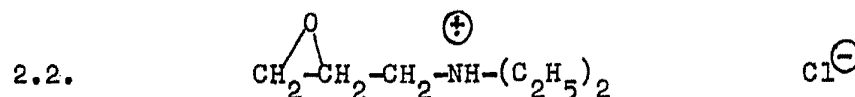
Ejemplo 2

Se preparan pastas de estampación según formulación del ejemplo 1 con cantidades de 5 y 30 partes por 1000 partes de las siguientes sales amónicas:

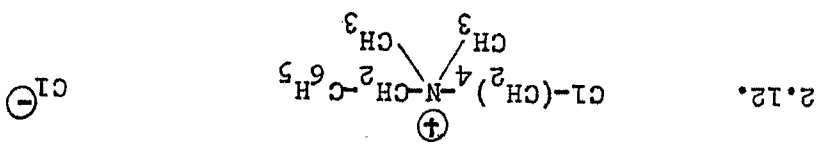
25

2.1, la sal amónica de fórmula IV descrita en el ejemplo A; las sales amónicas de las fórmulas siguientes no están comprendidas por la fórmula I se encuentran fuera del margen de la presente invención:

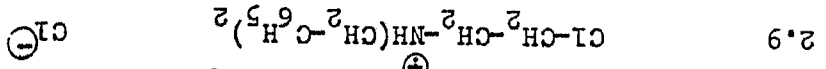
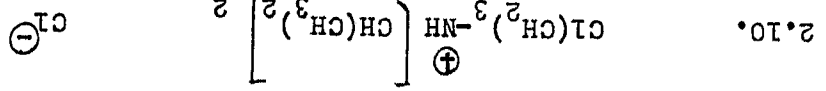
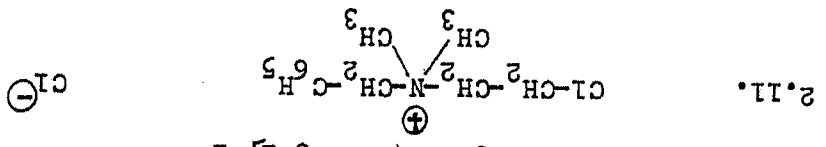
30



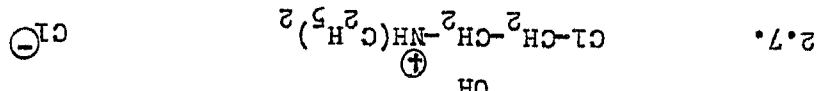
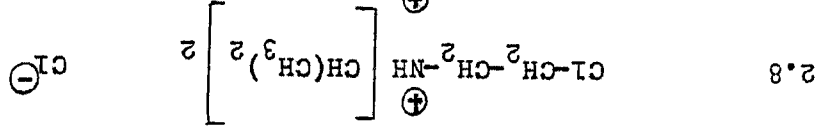
30



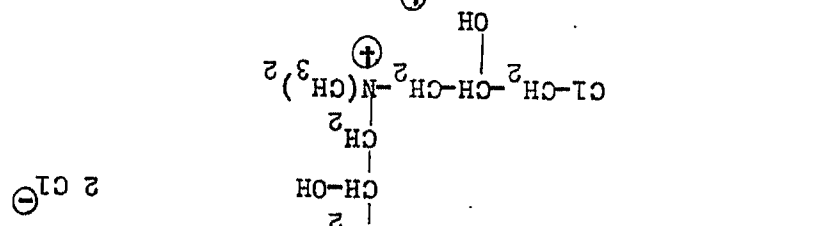
25



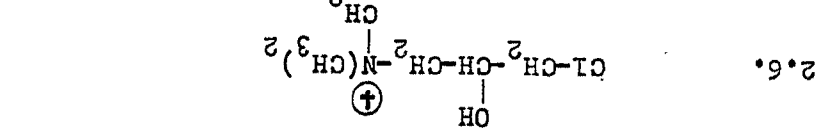
20



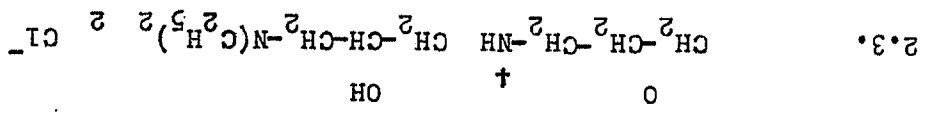
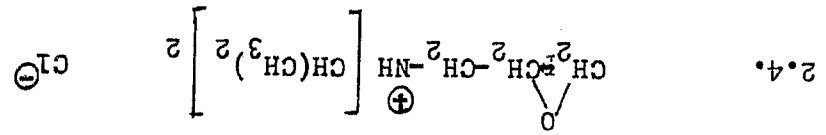
15



10



5



400716





Después de fijar las plastas estampadas el tejido se tiñe con los cuatro colorantes especificados en el ejemplo 1. Cuanto mayor es la intensidad de las tiras más es efectivo el compuesto en particular de las series: 2,1 a 2,12;

5

Una comparación muestra que el compuesto 2,1 de la fórmula IV es considerablemente más efectivo que cualquiera de los compuestos 2,2 a 2,12 que se encuentran fuera del margen de la presente invención. De éstos últimos el compuesto 2,8 es el más eficaz; por lo tanto se aplicó de nuevo empleando otros colorantes para una comparación más exacta con los compuestos de fórmula IV. El resultado demuestra que solo con colorantes directos seleccionados el compuesto 2,8 es aproximadamente igual al compuesto IV y que éste último es mucho más eficaz al teñir con colorantes de lana ácidos.

10

15

Ejemplo 3

Se prepara una solución acuosa conteniendo, por litro de agua, 10 g de terc.-octilfenil poli(4-5)glicoléter, 5 partes de sulfato de lauril diglicoléter sódico, 200 g de espesamiento de alginato sódico al 4 % y 20 g del compuesto descrito en el ejemplo F. Con ésta solución se impregna gabardina de lana ajustándose al exprimir una recepción de flota de un 100 %. Se almacena a temperatura ambiente durante 2 días, evitándose el secado enrollándola en una lámina de polietileno. Después de enjuagar a fondo se tiñe un trozo del tejido tratado y un trozo de igual tamaño de gabardina de lana sin tratar con un 0,8 % del colorante (b) mostrado en el ejemplo 1 en un baño preparado con un 2 % de ácido acético. La gabardina de lana tratada se tiñe más rápidamente y en una tonalidad más intensa de color azul que la pieza sin tratar.

20

25

30

En lugar de un almacenamiento durante 2 -

400716

-22-



días se puede vaporizar también durante 5 - 10 minutos obteniéndose al teñir un resultado similar.

Ejemplo 4

Se prepara una pasta de estampación conteniendo:

- 20 partes del compuesto descrito en el ejemplo A ó E
- 10 partes de hidrogenocarbonato sódico
- 5 partes de terc-octilfenilpoli(4-5)glicoléter
- 300 partes de solución de alginato sódico al 4 % y
- X partes de agua
- 1000 partes

Después se homogeniza mediante buena agitación, con ésta pasta se estampan tricotados así como tejidos de nylon 6 ó bien nylon 66 por el procedimiento de impresión de película. Una mitad de cada tejido se fija por almacenamiento durante 2 días a temperatura ambiente y a continuación se enjuaga con agua. La otra mitad se fija mediante vaporización durante 5 minutos en vapor saturado a 101 - 103° y después se enjuaga con agua.

Los trozos de tejido estampado se tiñen exhaustivamente con los siguientes colorantes:

- C.I. ácido amarillo 19
- C.I. ácido amarillo 25
- C.I. ácido amarillo 127
- C.I. ácido naranja 3
- C.I. ácido naranja 19
- C.I. ácido naranja 43
- C.I. ácido rojo 57
- C.I. ácido rojo 145
- C.I. ácido rojo 151



C.I. ácido azul 23
C.I. ácido azul 25
C.I. ácido azul 40
C.I. ácido azul 52
5 C.I. ácido azul 80
C.I. ácido azul 92
C.I. ácido azul 258

10 En todos los teñidos se observa que los lugares tratados están teñidos más oscuros que los lugares sin tratar. Esto sucede con las tonalidades pálidas, medianas e intensas y con los colorantes combinados.

Se aprecia claramente la muestra de la plantilla de la película:

15 Resultados comparables se obtienen si el tejido estampado se tinte mediante un proceso discontinuo ó continuo según el método Foulard.

Las imagenes de la estampación se mantienen invariables también después de teñir durante varias horas bajo ebullición.

20 Si los teñidos se someten a un severo ensayo Iso para apreciar su solidez al agua (Swiss Standards Institution 195819) se puede apreciar que las áreas impresas tienen una solidez sorprendentemente buena en relación con la intensidad. En los teñidos con C.I. ácido rojo 57 y Acid Blue 25 40, por ejemplo, las partes del tejido tratadas que se tificen aproximadamente dos veces más intensamente que las sin tratar son aproximadamente igual de sólidas al agua que las areas sin tratar de tonalidad más clara.

30 Si ésta misma imagen de estampación se produce mediante el proceso normal de estampación por película



blancos,

b) teñido por agotamiento normal con 0,5 % de C.I. Acid Blue 92 y 0,2 % de C.I. Disperse Yellow 50 dan un tejido totalmente teñido con efectos azul verdoso, verde y amarillo,

5 c) teñido por agotamiento normal con 0,5 % de C.I. Acid Blue 92 y 0,2 % de C.I. Basic Orange 37 dá tejidos de azul oscuro, azul medio y amarillo dorado.

Ejemplo 6

10 Hilo de tapices de nylon texturado 6 ó 66 se "tiñe en espacios", esto es, se imprime localmente con una pasta de la siguiente composición hasta obtener un aumento de un 100 % sobre el peso en seco en las areas teñidas:

Primer cilindro de estampación

15 400 partes de solución de alginato sódico al 4 %
20 partes de bicarbonato sódico
15 partes del compuesto descrito en los ejemplos A ó E
1 parte de terc-octilfenilpoli(4-5)glicoléter y
564 partes de agua

1000 partes

20 Segundo cilindro de estampación

Composición de la pasta como arriba viéndose reducido la cantidad del compuesto del ejemplo A ó E a la cuarta parte.

25 El segundo cilindro solapa los lugares estampados por el primer cilindro de estampación. La homogeneidad de las pastas se mantiene mediante intensa agitación. El material estampado se vaporiza durante 4 minutos en vapor saturado a 102-103° y a continuación se enjuaga con agua.

30 El hilo así tratado se coloca sobre tejido de yute y parte del tapiz así formado se tiñe por el proce-

400716



dimiento exhaustivo. Con los siguientes colorantes se ajustaron diferentes tonalidades de color tales como beige, gris, rojo, azul ó oliva:

C.I. Acid Yellow 25

5 C.I. Acid Red 57

C.I. Acid Blue 72

Todos los tapices muestran un efecto conocido como "space dyed" por todos los especialistas.

Ejemplo 7

10 El procedimiento es el mismo que en tal ejemplo 6 con excepción de que la pasta aplicada por el segundo cilindro se sustituye por una de la siguiente composición:

- 400 partes de solución de aglinato sódico al 4 %
- 30 partes de ácido 2,4-dicloro-6-fenilamino-1,3,5-triazina 4'-sulfónico
- 15 20 partes de fosfato disódico
- 5 partes de fosfato trisódico
- 1 parte de terc.-octilfenilpoli(4-5)glicoléter y
- 544 partes de agua
- 20 1000 partes

El tejido se vaporiza durante 7 minutos en vapor saturado a 102- 103° y después se enjuaga con agua. Al teñir subsiguientemente se observan solamente cuatro grados de teñido sobre el tejido:

Areas del tapiz estampadas con	Teñido en comparación con las areas sin teñir	
	colorantes aniónicos	colorantes catiónicos
30 Primer cilindro estampador	muy aumentado	reducido
segundo cilindro estampador	muy reducido	muy aumentado
en los puntos de intersección de los dos cilindros	reducido	aumentado



Sí por ejemplo se tiñe con 0,5 % de C.I. Acid Blue 92 y 0,3 % de C.I. Basic Orange 37 se obtienen lugares azul oscuro, azul medio, amarillo pálido y amarillo dorado. Así mediante selección apropiada de los colorantes se obtienen un gran número de diversos efectos de color y graduaciones.

Ejemplo 8

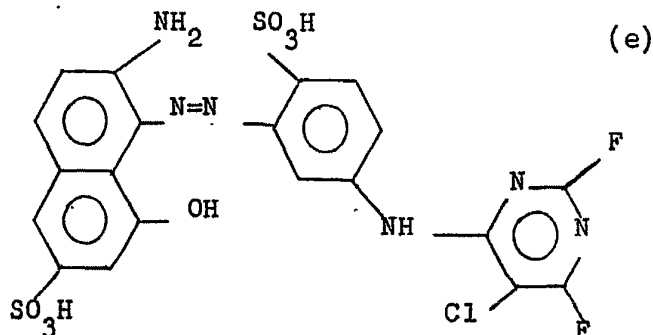
Gabardina de lana se estampa según el procedimiento Vigoureux con un 25 % de cobertura con una pasta de la composición siguiente:

20 partes del compuesto descrito en el ejemplo A ó E
 5 partes de terc.-octilfenilpoli(4-5)glicoléter
 250 partes de solución de alginato sódico al 4 % y
725 partes de agua
 1000 partes

La pasta se homogeniza agitando íntimamente. El aumento en peso del area estampada es de un 100 %.

La gabardina de lana se fija mediante vaporización durante 10 minutos en vapor saturado a 102° y después se enjuaga con agua, se seca y se elabora a peinado.

Sí el hilo se tiñe a continuación por el método normal por el procedimiento exhaustivo se obtienen fibras teñidas con diferentes intensidad. Tiñendo con un 1% del colorantes de fórmula



400716

-28-



en presencia de bicarbonato sódico ó 10 partes de acetato sódico se obtienen diferencias aún más pronunciadas.

Ejemplo 9

5 50 partes de nylon 6 ó 66 ú 11 ó lana ó se-
da en forma de fibras sueltas ó hilo se colocan en una solu-
ción fría de una parte del compuesto descrito en el ejemplo
A ó E en 1000 partes de agua. La solución se calienta hasta
hervir en el plazo de 30 minutos y la fibra ó el hilo se tra-
tan bajo ebullición durante 30 minutos. Se retiran y se en-
10 juagan con agua, se secan y se hila con fibra ó hilo sin tra-
tar a un hilo ó hilo torcido. Al teñir con colorantes anió-
nicos las fibras tratadas en el hilo absorven una proporción
mucho mayor del colorante que las no tratadas. La diferencia
es muy marcada cuando al baño de tratamiento se le agrega
15 adicionalmente una parte de bicarbonato de sodio.

Ejemplo 10

Una solución al 1 % del compuesto descrito
en el ejemplo A ó B conteniendo un 1 % de bicarbonato sódico
se pulveriza en forma irregular sobre jerseys de nylon 6 ó
20 66 ó fibras 66: Estos jerseys se almacenan durante 1 día a
temperatura ambiente, después se enjuagan con agua y se tñen
exhaustivamente en una máquinas de paletas con los tintes:
C.I. Acid Blue 92
C.I. Acid Red 145
25 C.I. Direct Green 28

Las areas tratadas absorven considerable-
mente más tinte que las no tratadas.

Ejemplo 11

30 Una pasta compuesta de
300 partes de solución de alginato sódico al 3 %



10 partes del compuesto descrito en el ejemplo E
1 parte de terc.-octilfenolpoli(4-5)glicoléter y
689 partes de agua
1000 partes

5 se estampan sobre un satén de nylon 66 con un aumento en peso del 100 % sobre las areas tratadas. La homogenidad de la pasta se mantiene agitando vigorosamente. Después de secar intermediariamente se fija la estampación durante 60 segundos bajo calor seco a 160° y se enjuaga.

10 Diferentes piezas de tejido se tiñen con diferentes combinaciones de tintes aniónicos. Las imagenes estampadas son claras y se aprecian bien ya que en éstos lugares se ha absorbido sustancialmente más colorante por la fibra de nylon 66 tratada.

15 Ejemplo 12

50 partes de un tejido tricotado de "Helanca" nylon 66 se colocan en una solución de 1 parte del compuesto descrito en el ejemplo F y 1 parte de bicarbonato sódico en 1000 partes de agua a 40°. Después de haberse hecho hervir la solución se trata el tejido durante 30 minutos a ésta temperatura y a continuación se enjuaga. Se tiñe a continuación en un baño ácido acético con un colorante del tipo cobre-ftalocianina-ácido trisulfónico. El material así tratado previamente absorbe considerablemente más colorante que el tejido sin tratar.

25

Ejemplo 13

Una pasta de la composición

20 partes del compuesto descrito en el ejemplo A ó E
20 partes de bicarbonato sódico
30 200 partes de solución de alginato sódico al 4 % y

400716

-30-



760 partes de agua

1000 partes

se estampan mediante cilindros sobre un tejido de algodón con un aumento en peso de 100 % en las partes tratadas, manteniéndose la homogeneidad de la pasta mediante fuerte agitación.

La pasta se fija mediante tratamiento durante 5 minutos bajo calor seco a 150°. Después de enjuagar intermedariamente, el tejido se tiñe con C.I. Acid Red 57 en un baño debilmente acidificado con ácido acético. En el area de la muestra estampada se observa una cantidad de colorante sustancial mientras el resto del tejido ha quedado totalmente reservado.

Resultados comparables se obtienen si éste procedimiento se emplea con algodón mercerizado ó caustizado ó rayón hilado.

Si el C.I. Acid Red 57 se sustituye por C.I. Direct Green 28, los lugares tratados estarán teñidos con más intensidad que la restante area del tejido.

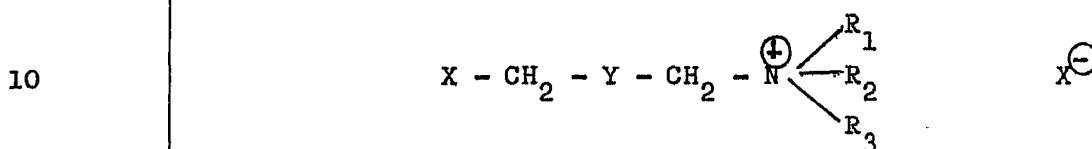
N O T A .-

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Suiza bajo el nº 3752/71 en 15 de marzo de 1.971, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor. Siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre:
PROCEDIMIENTO PARA AUMENTAR LA AFINIDAD A LOS COLORANTES



ANIONICOS DE LOS COMPUESTOS ORGANICOS DE ALTO PESO MOLECULAR;
caracterizándose por lo siguiente:

1ª.- Procedimiento para aumentar la afinidad a los colorantes aniónicos de los compuestos orgánicos de alto peso molecular, hidrosolubles, sin teñir, que contienen grupos que pueden ser alquilados, caracterizado porque compuestos de alto peso molecular se hacen reaccionar con una sal amónica de fórmula I



en la que X significa cloro ó bromo, Y significa un radical de fórmula $-CH=CH-$ ó un radical fenileno, que está sin sustituir o sustituido como máximo por un total de dos grupos alquilo, que pueden ser etilo o metilo, R_1 , R_2 y R_3 , independientes entre si, significan un resto hidrocarburo compuesto de unidades aromáticas y/o alifáticas saturadas o dos de los R_1 , R_2 y R_3 junto con el átomo de nitrógeno forman un anillo heterocíclico, que se selecciona de los anillos heterocíclicos que contienen un átomo de nitrógeno, dos átomos de nitrógeno o un átomo de nitrógeno y un átomo de oxígeno, y el otro significa un radical hidrocarburo según la definición de arriba o un ulterior enlace cuando el anillo está insaturado, no siendo el número de átomos de carbono en R_1 , R_2 y R_3 superior a 20 y no estando el átomo de nitrógeno enlazado directamente a más de un radical aromático.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque en el compuesto amónico de fórmula I el número total de átomos de carbono en R_1 , R_2 y R_3 es de 5 a 20.

Dez

400716

-32-

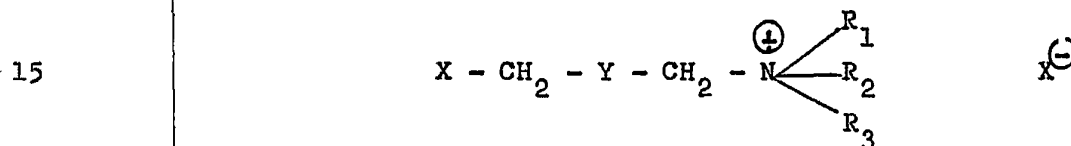


3ª.- Procedimiento según la reivindicación 2ª, caracterizado porque el número total de átomos de carbono es de 6 a 12.

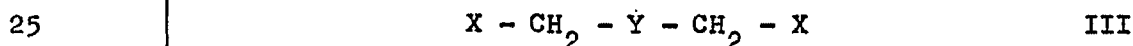
5 4ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado porque el compuesto de alto peso molecular se elige de entre una poliamida, un polipropileno básicamente modificado o poliacrilonitrilo, celulosa, caseína, algodón, seda y lana.

10 5ª.- Procedimiento según la reivindicación 4ª, caracterizado porque la poliamida es nylon 66.

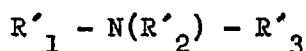
6ª.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, para la obtención de un compuesto de fórmula In



en la que X e Y tienen la definición anterior y R'_1 , R'_2 y R'_3 tienen el mismo significado indicado más arriba para R_1 , R_2 y R_3 , pero bajo la condición de que i) cuando Y signifique $-CH=CH-$ ó un resto 1,4-fenilo y dos de los restos R'_1 , R'_2 y R'_3 significan metilo, los otros dos no significan fenilo, ó ii) cuando Y significa $-CH=CH-$ R'_1 , R'_2 y R'_3 no significan metilo, caracterizado porque comprende hacer reaccionar un compuesto de fórmula III



en la que X e Y tienen el significado anteriormente indicado, con un compuesto de fórmula



30 en la que R'_1 , R'_2 y R'_3 tienen el significado anteriormente indicado.

Re

400716

-33-



7a.- Procedimiento para aumentar la afinidad a los colorantes aniónicos de los compuestos orgánicos de alto peso molecular, tal y como queda sustancialmente descrito e ilustrado en la presente memoria.

5

Esta Memoria consta de 33 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 26 JUN. 1974

SANDOZ A.G.

L. GÓMEZ ACEBO Y MOJER

P. p. Firmado: L. Gaeta Fernández

Ry