

74476

144



Cas 1-7625*

404855

Int. Cl.:	D06P
-----------	------

404855

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

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 DE POLIÉSTER" a favor de la firma suiza CIBA-GEIGY AG, residente en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a un procedimiento para teñir y estampar materiales de poliéster con colorantes de dispersión intermediariamente solubles en agua, a un procedimiento para la preparación de estos colorantes de dispersión intermediariamente solubles en agua y a nuevos colorantes solubles en agua.

5.

Como es sabido, los materiales de poliéster se tiñen con colorantes de dispersión. Se trata de compuestos orgánicos coloreados, que sólo en vestigios son solubles en agua y que prenden al material de poliéster a través de una fase molecularmente dispersa. Con tal

10.

404855



- fin, los colorantes de dispersión, antes del proceso tintórico propiamente dicho, tiene que ser molidos muy finamente y ser estabilizados por adición de grandes cantidades de dispersantes. Durante la tinción, el colorante no se halla en solución, sino en forma de dispersión. De ello se derivan frecuentemente en la práctica grandes dificultades, pues estas dispersiones de colorante suelen ser inestables y el colorante suele cristalizar, lo cual conduce a su vez a tinturas desiguales. Sobre todo en la tinción a temperatura alta, la insuficiente estabilidad de la dispersión se hace sentir desventajosamente por fenómenos de filtración en el material denso, por ejemplo en las bobinas cruzadas y en la tintorería con plegadoras. Por otra parte, los dispersantes pueden en los equipos tintóreos grandes conducir a la formación de espuma y, dado que la mayoría de las veces son tóxicos, constituyen una gran carga para las aguas residuales. También en la tinción de tejidos mixtos surgen dificultades, pues los colorantes solubles en agua suelen tener mala compatibilidad con los dispersantes de los colorantes de dispersión.

- Ahora se ha descubierto un procedimiento que permite teñir los materiales de poliéster evitando las dificultades mencionadas. El nuevo procedimiento consiste en teñir en una solución acuosa, debilmente ácida, neutra o alcalina, de a lo menos un colorante de dispersión degradado, intermedariamente soluble en agua, que contiene un grupo carbacílico ligado por medio de un átomo de oxígeno y desdoblable en las condiciones de



JUL. 1972

404855

la tinción, grupo que lleva a lo menos un grupo hidrosolubilizante.

Este procedimiento se caracteriza por los pasos siguientes:

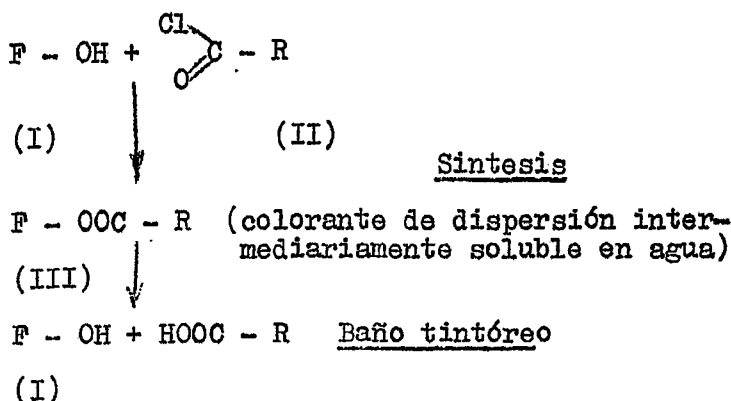
5. Un colorante de dispersión que presenta a lo menos un grupo hidroxílico se acila con un compuesto introductor del radical $-CO-R$ (donde R significa un radical cualquiera alifático, cicloalifático, carbocíclico o heterocíclico, eventualmente substituído con ulterioridad, que tiene un grupo iónicamente hidrosolubilizante o un grupo convertible en éste, como por ejemplo un grupo de cloruro de ácido sulfónico, que se hidroliza en agua convirtiéndose en un grupo de ácido sulfónico). Se obtiene así ^{un} colorante, ácido o también básico, soluble en agua, es decir, este colorante de dispersión en forma hidrosoluble. En condiciones de tinción elegidas apropiadamente, como temperatura elevada, de unos 80 a 130° C, y pH de 4 a 8 aproximadamente (en particular, 7), se produce por hidrólisis junto al grupo carbacílico una reconstitución del colorante de dispersión primitivo el cual prende ahora al material de poliéster. En circunstancias óptimas, la rapidez de hidrólisis y la rapidez de prensión del colorante hidrosoluble o respectivamente
- 10.
- 15.
- 20.
25. de dispersión se hallan entonces en relación tal, que el colorante de dispersión libre no puede acumularse, es decir, prende inmediatamente; el baño tintórico queda límpido y la tinción puede efectuarse sin dis-

404855



persante ni otros coadyuvantes, con lo cual se rinde tam-
bien contribución al problema de las aguas residuales, ya
que por la ausencia de dispersantes las aguas residuales
están mucho menos recargadas. Expresándolo en imagen for-

5. mulística, se trata, por ejemplo, del proceso siguiente:



10.

donde

F es un colorante de dispersión y

15.

R tiene el mismo significado que se le ha atribuido antes.

Los colorantes de dispersión de la fórmula

I, provistos de un grupo hidroxílico a lo menos, que sirven de colorantes de partida son conocidos y pueden pre-

20.

pararse por métodos conocidos. Estos colorantes de dispersión pueden pertenecer a cualquier clase de colorantes.

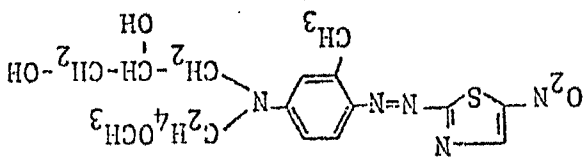
Se trata, por ejemplo, de colorantes monoazoicos o poliazoicos, eventualmente metalizados, entre los que se

cuentan también los colorantes formazánicos; de coloran-

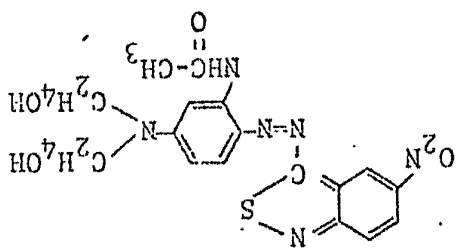
25.

tes antraquinónicos, de colorantes nitrosos, metínicos, estirílicos, naftoperinónicos, quinoftalónicos, oxacínicos y ftalocianínicos. Se prefieren los colorantes azoicos y antraquinónicos desmetalizados. Ejemplos de ellos son:

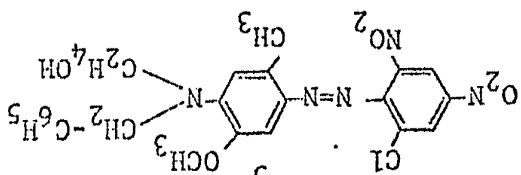
a) Colorantes monoazoicos



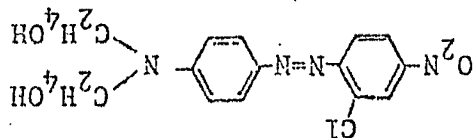
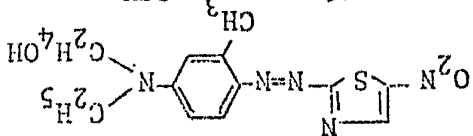
25.



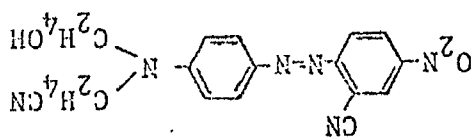
20.



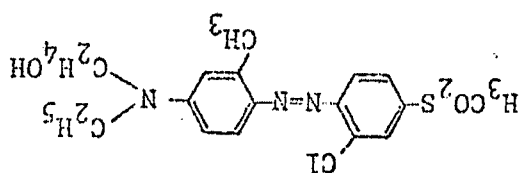
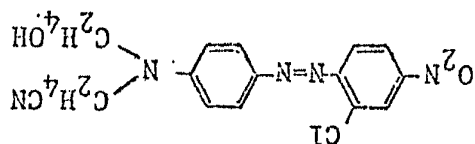
15.



10.



5.



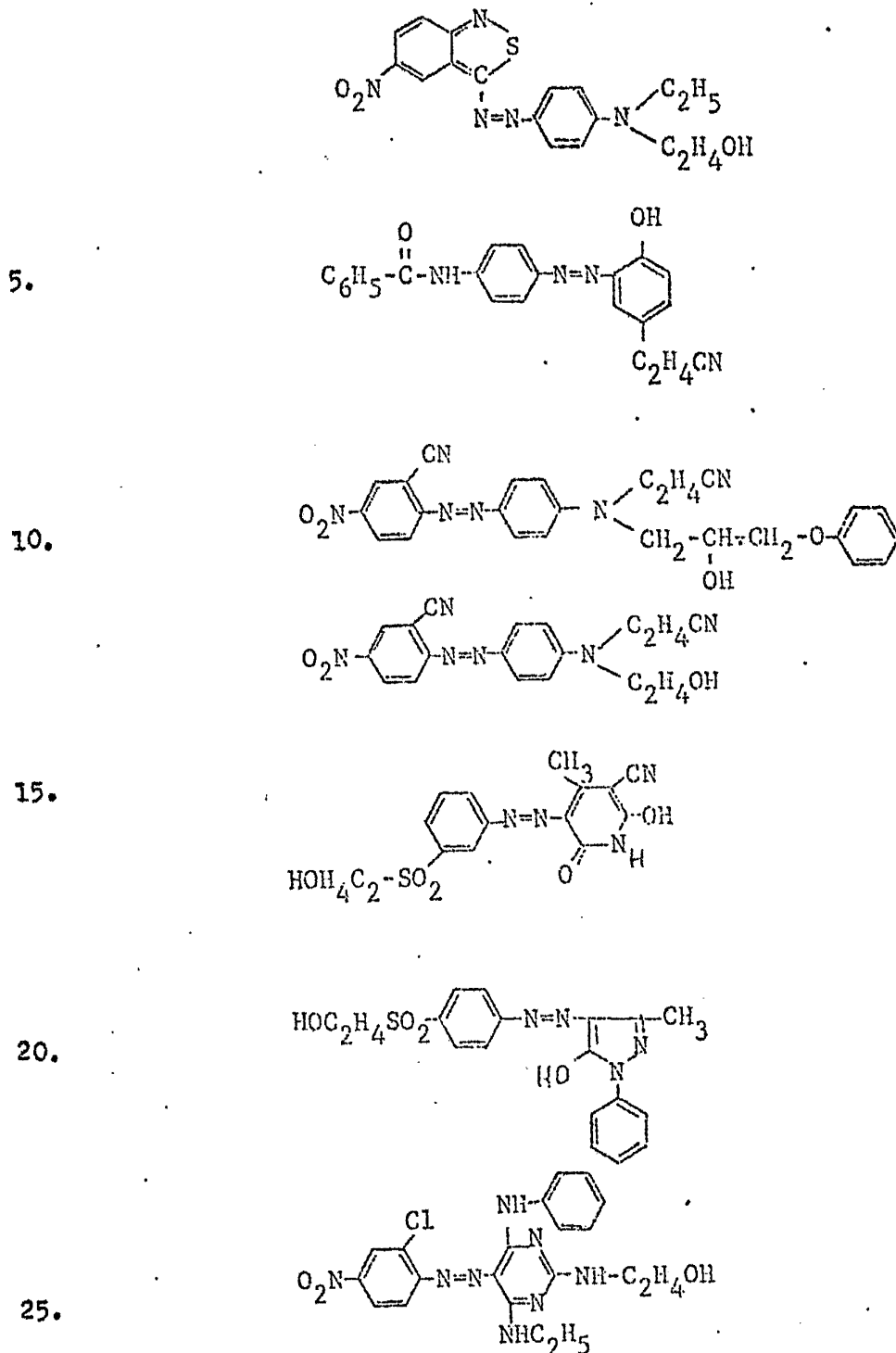
404855



404855



1972

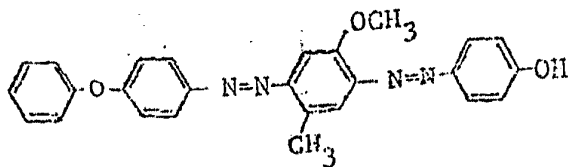


b) Colorantes disazoicos

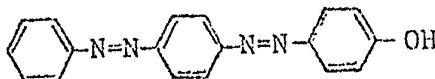
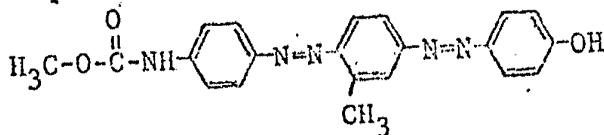
404855



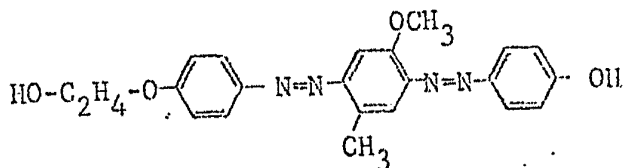
JUL. 1972



5.

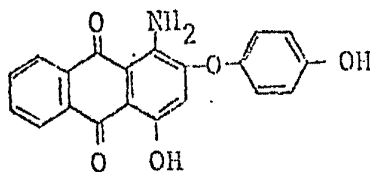


10.

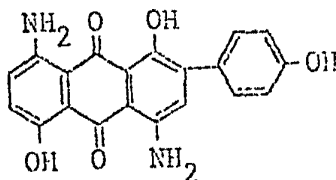


e) Colorantes antraquinónicos

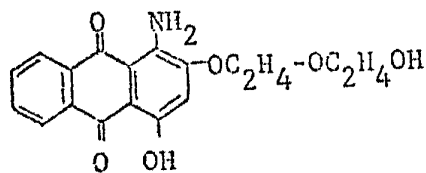
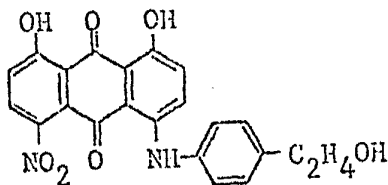
15.



20.



25.





404855

- En calidad de compuesto introductor del radical $-CO-R$, o por decirlo así agente de acilación de la fórmula II, entran en cuenta los que además de los grupos inductores de la acilación contienen a lo
5. menos un substituyente que suscita la solubilidad de los colorantes, especialmente en el agua, como, por ejemplo, un grupo de ácido sulfónico, un grupo carboxílico, un grupo de fosfato o un grupo amónico (como un grupo trimetilamónico o piridínico). Estos agentes de acilación
10. son, por ejemplo, haluros de ácido, en particular cloruros de ácidos carboxílicos aromáticos, o también anhídridos de ácido. Los substituyentes que suscitan la solubilidad pueden, después de la actuación del agente acilante sobre el colorante de dispersión, ser converti-
15. dos en los compuestos de metal alcalino (por ejemplo, en la sal sódica del ácido sulfónico).
- Estos agentes de acilación son asimismo conocidos y pueden prepararse por métodos conocidos. Por ejemplo, se los obtiene mediante halogenación (en
20. particular, cloración) de los respectivos ácidos carboxílicos, por ejemplo con fosgeno, oxiclорuro de fósforo, pentacloruro de fósforo o, preferentemente, cloruro de tionilo; o también haciendo reaccionar los ácidos carboxílicos respectivos con ácido clorosulfónico.
25. La reacción de esterificación o respectivamente acilación entre el colorante de dispersión de la fórmula I y el agente acilante de la fórmula II se realiza por los métodos usuales; por ejemplo, mediante calentamiento de los colorantes de dispersión con el agente aci-

404855



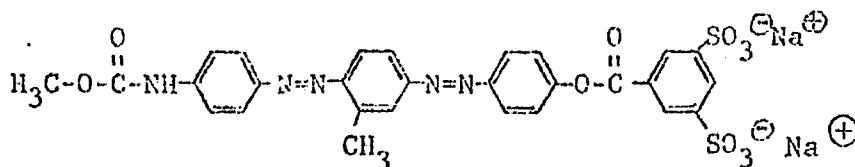
1972

lante en presencia de bases terciarias (como, por ejemplo, dialquilaminobencenos), y en particular bases terciarias cíclicas (como la piridina).

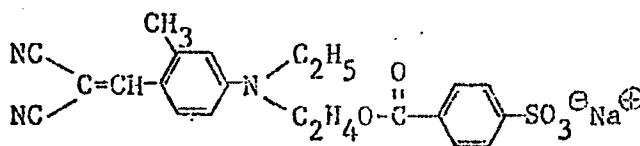
5. Se obtienen así colorantes de la fórmula III fácilmente solubles en agua (colorantes de dispersión hechos hidrosolubles), los cuales en el baño acuoso, en las condiciones de tinción apropiadas que se han mencionado al principio, se hidrolizan en el grupo carbacílico convirtiéndose en el colorante de dispersión de partida y prenden entonces al material de poliéster.
- 10.

Estos colorantes de dispersión de la fórmula III solubles en agua son en gran parte nuevos. Compuestos particularmente interesantes son los que corresponden a la constitución siguiente:

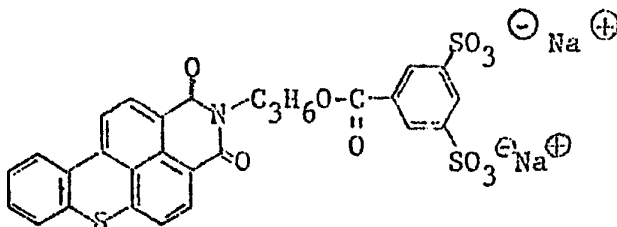
15.



20.

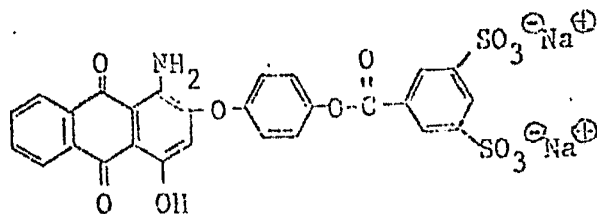


25:

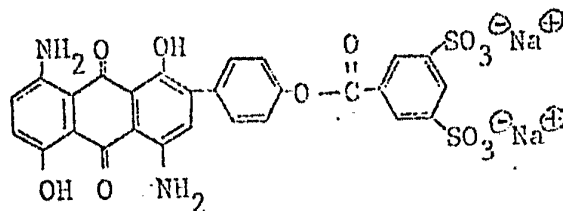


404855

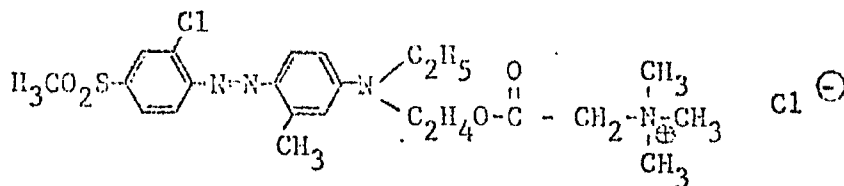
= 10 =



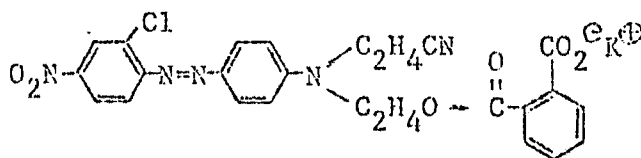
5.



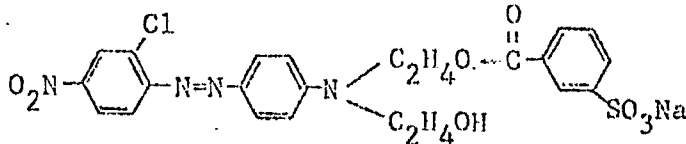
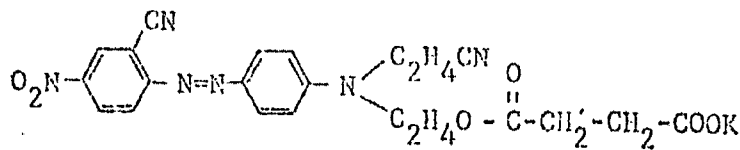
10.



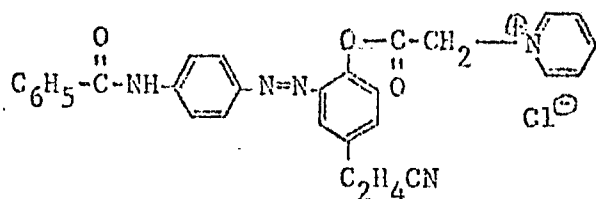
15.



20.



25.

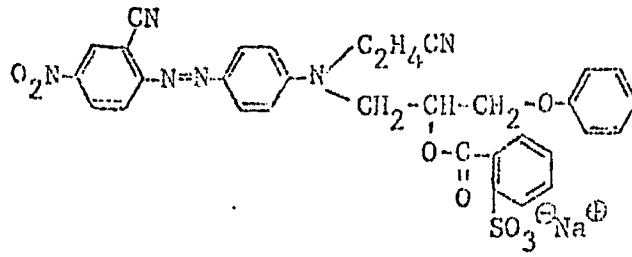


404855

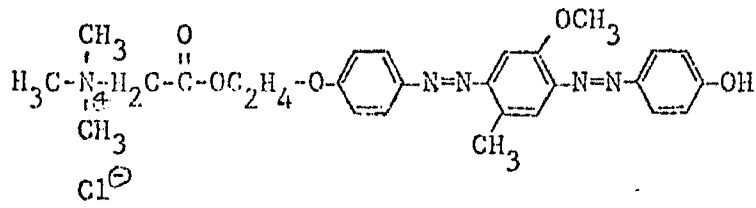


1970

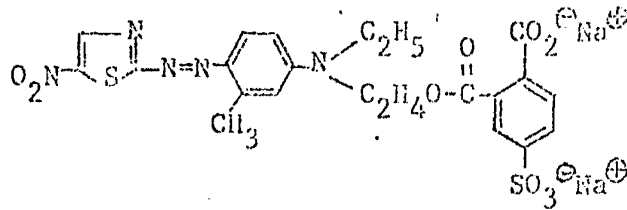
5.



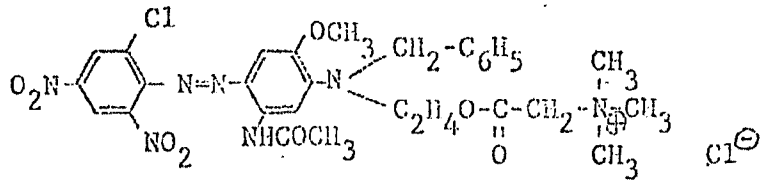
10.



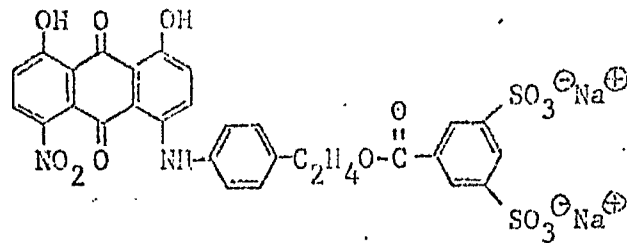
15.



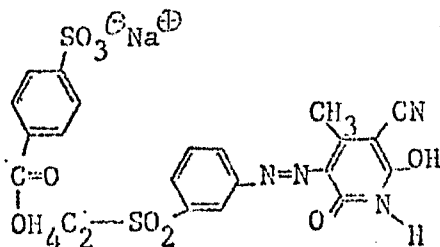
20.



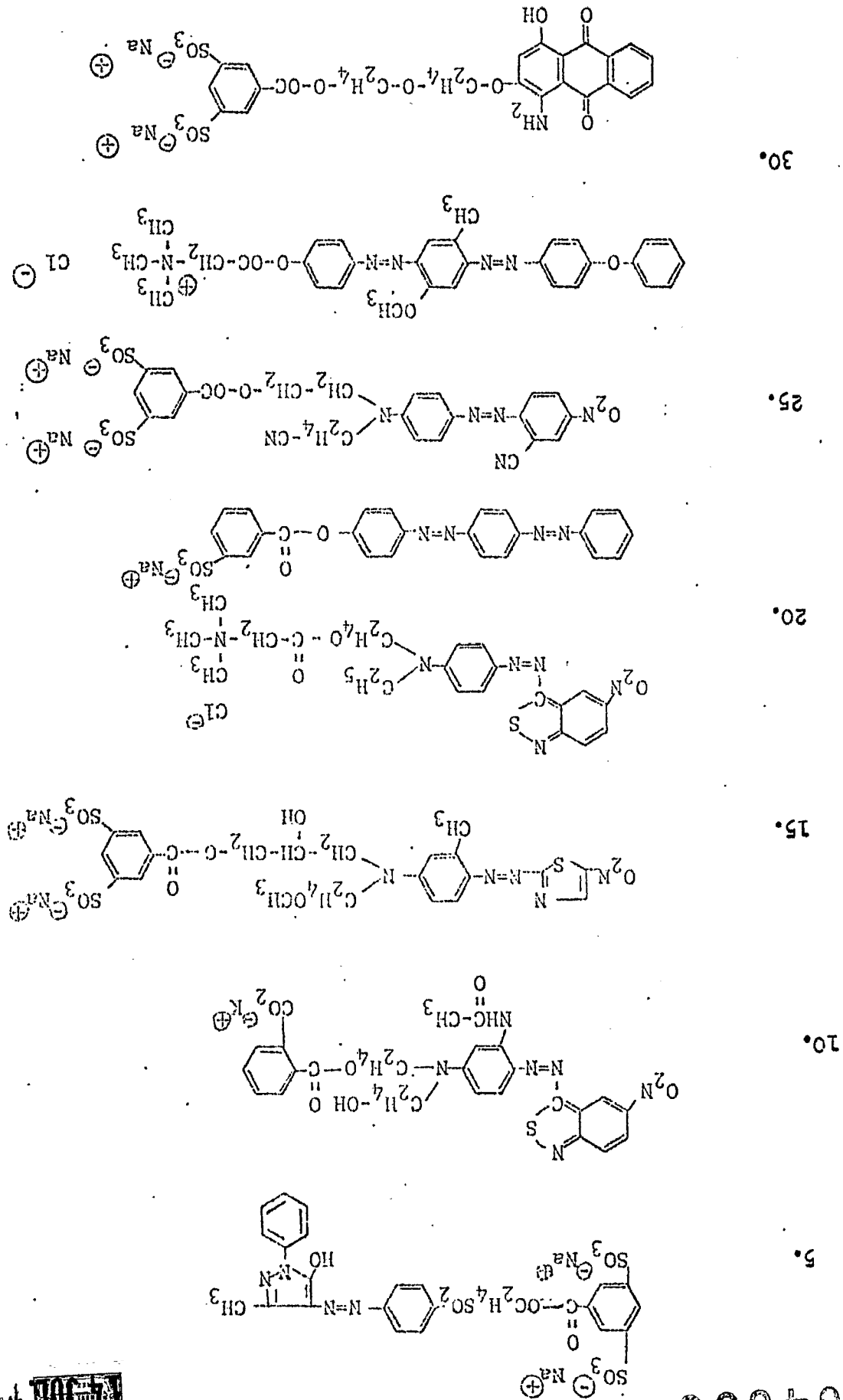
25.



30.



404855



404855



1972

En calidad de materiales de poliéster entran en cuenta, por ejemplo, los tereftalatos de polietileno o los productos de condensación de ácido tereftálico y 1,4-bis-(hidroximetil)-ciclohexano.

5. Estos materiales de poliéster pueden hallarse en las más diversas formas de elaboración, como hilados, géneros de punto, tejidos, filamentos o fibras.

10. Estos materiales de poliéster se tifican con los colorantes de la fórmula III en condiciones tales que el grupo carbacílico se vuelva a desdoblar en el baño tintóreo, es decir, que se produzca una saponificación, con lo cual se origina el colorante de dispersión primitivo, insoluble en agua, que como tal prende al material de poliéster.

15. Esto se lleva a cabo tificando dicho material a temperatura elevada (por ejemplo, de 80 a 130° C) y eventualmente con presión, en un baño débilmente ácido, neutro o débilmente alcalino, o sea con un pH de 4 a 8 aproximadamente, de preferencia de 6 a 8 y en particular de 7, durante unos 50 a 100 minutos, y preferentemente 60 minutos; en ocasiones se agregan todavía a este baño tintóreo amortiguadores (como el fosfato disódico). De esta manera el baño tintóreo se agota por completo en la mayoría de los casos.

20. Este procedimiento tiene la ventaja de que se realiza de manera extremadamente sencilla. Tanto la operación de teñir como la de estampar pueden efectuarse

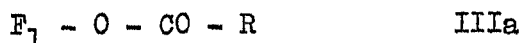
404855



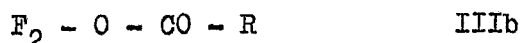
5. por los métodos de trabajo usuales y, aparte de los derivados de colorante, en parte nuevos, no se necesita ninguna substancia inusitada, ninguna cantidad desproporcionadamente grande de materias coayuvantes ni ningún equipo especial.

10. Respecto a la tintorería de dispersión acostumbrada, este procedimiento aporta algunas ventajas decisivas, ya indicadas al principio, a saber: los colorantes no necesitan hallarse en forma de dispersión; huelgan los complicados problemas de molturación de los colorantes de dispersión; y no son precisos dispersantes, que recargan las aguas residuales y la mayoría de las veces son tóxicos, por lo que tampoco existen los problemas de espuma que afectan a los aparatos en la tintorería en gran escala.

15. El invento se refiere además a nuevos colorantes solubles en agua, de las fórmulas



y



donde

25. F_1 significa el radical de un colorante de dispersión orgánico (en particular, de la clase de los colorantes antraquinónicos), desprovisto de grupos azoicos y de grupos que disocian ácido en agua;

F_2 significa el radical de un colorante azoico disperso, desprovisto de grupos de hidroxilo fenólicos situados en orto,

74976 = 15 =

404855



de agrupaciones de anilina con grupos dietilenoxílicos y de grupos disociadores de acidez en agua;

y

5. R significa un radical alifático, cicloalifático, aromático o heterocíclico, eventualmente substituído con ulterioridad, que tiene a lo menos un grupo iónicamente hidrosolubilizante, en particular un grupo de ácido sulfónico, un grupo carboxílico o un grupo amónico (como un grupo de trimetilamonio o el grupo de piridinio), o un grupo convertible en tal.
- 10.
15. R, en el significado de radical alifático, representa por ejemplo un radical alquilénico con 1 a 4 átomos de carbono, como el radical metilénico o etilénico; en el significado de radical aromático, representa un radical naftílico o, en particular, el radical fenílico, que puede estar ulteriormente substituído por halógeno, alquilo inferior o alcoxilo inferior; en el significado de radical heterocíclico, representa un radical furánico o tiofénico; y en el significado de radical cicloalifático, representa un radical ciclohexílico, que de acuerdo con la definición está substituído por un grupo, a lo menos, de ácido sulfónico, de carboxilamonio, de trimetilamonio o de piridinio.
- 20.
- 25.

Estos colorantes de las fórmulas IIIa y IIIb se obtienen haciendo reaccionar, de acuerdo con las

404855

14



indicaciones que se han hecho antes, colorantes de dispersión correspondientes, de las fórmulas



y respectivamente



con un compuesto introductor del radical R-CO-, por ejemplo un haluro de ácido, como el cloruro de ácido de la fórmula R-COCl, o un anhídrido de ácido.

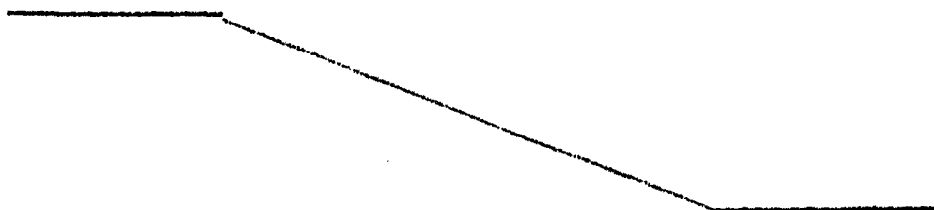
10. Particular interés tienen aquí los colorantes de las fórmulas IIIa y IIIb en los que R significa un radical de ácido carboxílico aromático sulfonado (en particular, un radical de ácido bencensulfónico) y F_1 significa un radical antraquinónico.

15. Estos colorantes solubles en agua de las fórmulas IIIa y IIIb pueden emplearse para teñir, con hidrólisis de ellos en el baño tintóreo, materiales de poliéster, por ejemplo.

20. Los ejemplos que siguen ilustran el invento, sin limitarlo a ellos. Las temperaturas están expresadas en grados centígrados.

Ejemplo 1

En un aparato de estampación se disuelven en 600 g de agua 0,5 g del colorante antraquinónico de la fórmula

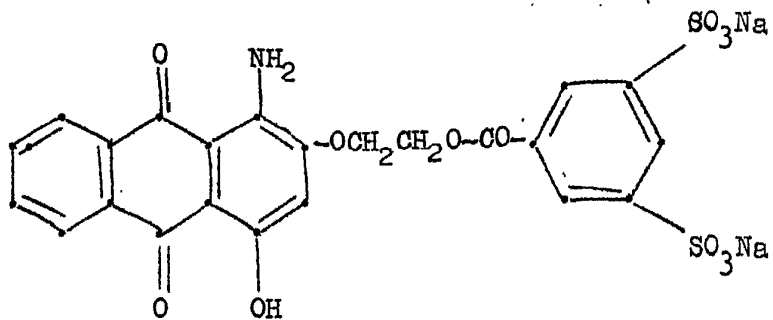


7:1:7*
404855

= 17 =



5.



10.

15.

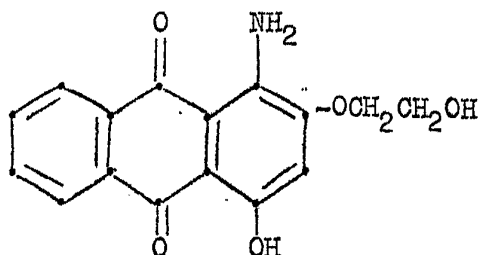
20.

25.

Se ajusta luego la solución a pH 7 por medio de un tampón de fosfato disódico, se la calienta a 40° y se introducen en ella 30 g de hilo de tereftalato de poliglicol. A continuación se calienta el baño cerrado en 30 minutos hasta 130° y se tinte a esta temperatura y bajo presión durante 60 minutos. Durante la tinción, el grupo carbacílico hidrosolubilizante se desdobla por hidrólisis y la fibra se tinte con el colorante de dispersión antraquinóide. La tintura obtenida se enjuaga con agua y se seca. Resulta una tintura roja brillante, de buena solidez a la luz, al frote, al sudor y a la sublimación.

El colorante de dispersión soluble en agua empleado en este ejemplo se prepara así:

Se disuelven en 50 cc de piridina seca 6,8 g del colorante de dispersión de la fórmula

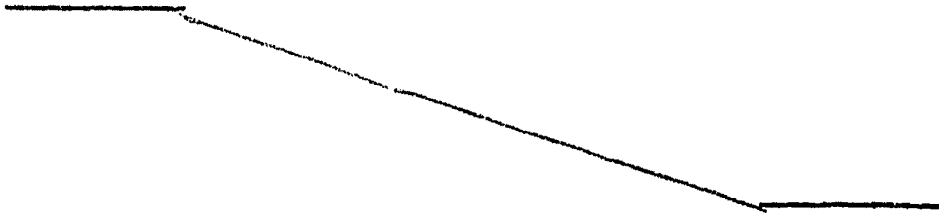


404855



5. A temperatura de -10° a 0° , se añaden en porciones a esta solución 6,4 g de 3,5-disulfocloruro de ácido benzoico. Se agita por 30 minutos a dicha temperatura y a continuación se elimina la piridina en el evaporador giratorio, bajo presión reducida. El cuerpo sólido que queda se toma en 200 cc de agua y se sacude dos veces con acetato de etilo. De la solución acuosa se precipita, por adición de sal común, el colorante antraquinónico soluble en agua, se le separa por filtración y se le seca en vacío.
- 10.

15. Si se procede tal como se ha indicado en este ejemplo de tinción, pero empleando, en lugar de los 0,5 g del colorante antraquinónico soluble en agua, cantidades equivalentes de los colorantes solubles en agua obtenibles a partir de los colorantes de dispersión reseñados en la columna II de la tabla que sigue y los cloruros de ácido o anhídridos de ácido reseñados en la columna III, de acuerdo con las indicaciones anteriores, se obtienen sobre el hilo de tereftalato de poliglicol tinturas igualmente buenas,
20. con los matices expuestos en la columna IV, tinturas que están teñidas a consecuencia de la hidrólisis en el baño tintóreo de dichos colorantes solubles en agua con los colorantes de dispersión reseñados en la columna III
- 25.



404855

TABLA I

= 19 =



1972

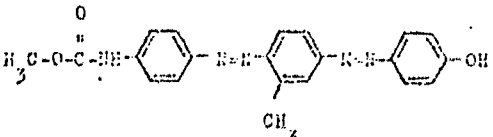
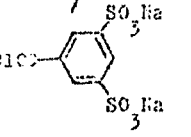
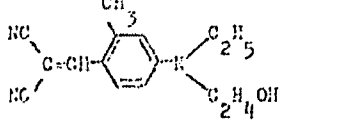
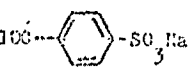
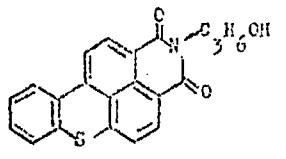
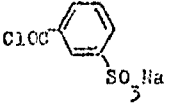
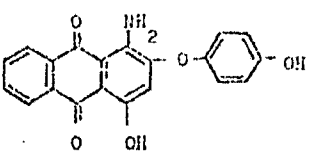
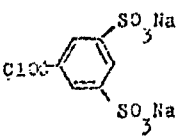
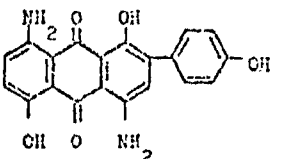
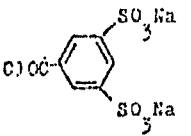
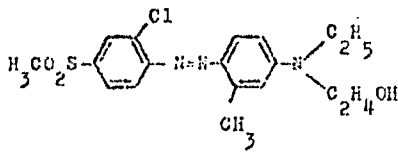
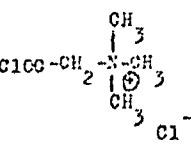
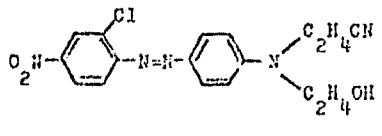
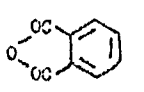
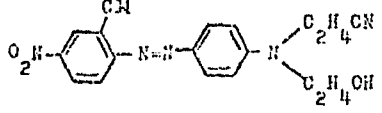
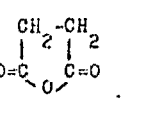
5.

10.

15.

20.

25.

I	II	III	IV
2			anaranjado
3			amarillo verdoso
4			amarillo brillante
5			rojo brillante
6			azul
7			escarlata
8			escarlata
9			rojo



5.

I.	II	III	IV
10			rojo
11			amarillo
12			rojo
13			rojo
14			anaranjado
15			azul
16			azul marino
17			azul

10.

15.

20.

25.

404855



5.

10.

15.

20.

25.

I	II	III	IV
16			amarillo
19			amarillo
20			azul
21			azul
22			azul
23			amarillo
24			rojo

404855



1977

5.

10.

15.

20.

25.

I	II	III	IV
25		$\left. \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{ClOC}-\text{CH}_2-\text{N}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right\} \text{Cl}^-$	anaranjado
26			rojo
27		"	amarillo
28	"		"
29	"		"
30	"	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{ClOC}-\text{C}-\text{SO}_3\text{Na} \\ \\ \text{H} \end{array}$	"
31	"	$\text{ClOC}-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Na}$	"
32	"		"
33	"		"

404855



1971

I	II	III	IV
5.			amarillo
			id.
10.			anaranjado
		id.	id.
15.		id.	id.
20.			azul
	id.		id.
25.		id.	escarlata
			id.



5.

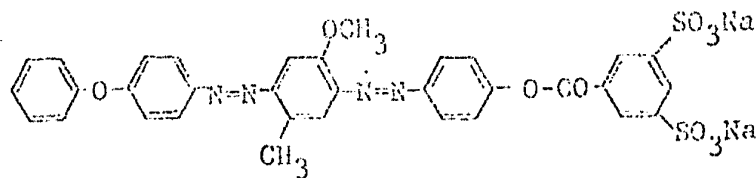
I	II	III	IV	
43			rojo	
44		id.	pardo	
10.	45		id.	azul marino
15.	46		id.	id.
47	id.		id.	

20.

Ejemplo 48

Se disuelven en 400 g de agua 0,1 g del colorante de la fórmula

25.



Se añaden a esta solución 0,5 g de o-fenilfenol y se ajusta el pH a 7 por medio de un tampón de fosfato disódico.

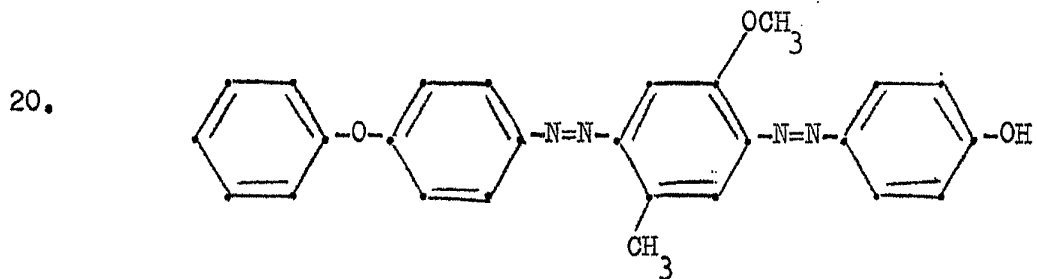


Se introducen entonces a 40° 10 g de tejido de tereftalato de poliglicol, se calienta hasta 100° en el curso de 30 minutos y se tiñe durante 90 minutos a esta temperatura. El baño tintóreo queda así ampliamente agotado. Durante la tinción, el grupo carbacílico hidrosolubilizante se desdobla en virtud de hidrólisis y la fibra se tiñe con el colorante disazoico disperso. Se enjuaga con agua la tintura obtenida y a continuación se

5. la enjabona a 95°, durante 15 minutos, con 0,5 g de un producto de condensación de ácido graso sulfonado. Luego se enjuaga con agua el material teñido y se le seca. Se obtiene una tintura rojoanaranjada, de excelente solidez a la luz, a la sublimación y al lavado.
- 10.

15. El colorante soluble en agua empleado en este ejemplo se prepara así:

Se disuelven en 150 cc de piridina seca 12 g del colorante de dispersión de la fórmula



25. A temperatura de 40 a 50° se añaden a esta solución, en porciones, 10,90 g de 3,5-disulfocloruro de ácido benzoico. Se agita por dos horas a dicha temperatura y a continuación se elimina la piridina bajo presión reducida, en el evaporador giratorio. El cuerpo sólido que queda se toma en 250 cc de agua y se sacude con éster etéreo de ácido

404855

14 JUL 1972

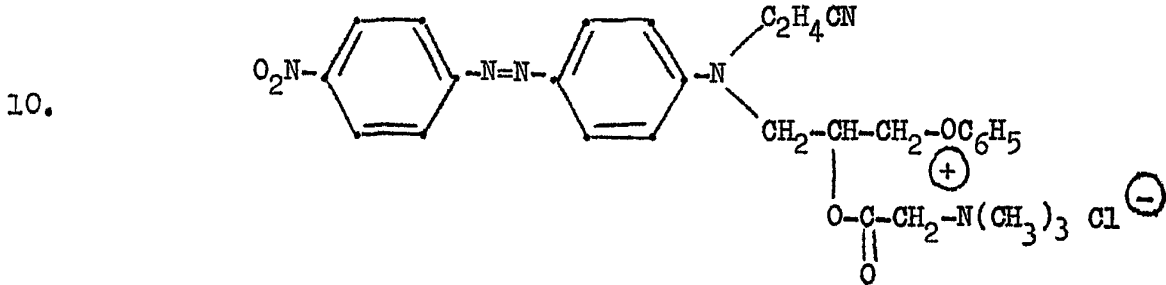


acético. Por adición de sal común y cloruro potásico se precipita de la solución acuosa el colorante soluble en agua, se separa éste por filtración y se le seca en vacío.

Ejemplo 49

5. Se prepara una pasta de estampar con los ingredientes siguientes:

10 g del colorante de la fórmula



16. 500 g de espesamiento etéreo de flor de harina, acuoso,
 3 g de sal sódica del ácido m-nitrobencensulfónico,
 30 g de sal sódica del ácido tricloroacético y
457 g de agua
 1000 g.

20. Con esta pasta de estampar se estampa de la manera ordinaria en una máquina estampadora de película o de rodillos un tejido de tereftalato de polietileno. Luego se seca el tejido a 120°, se le vaporiza a continuación a 1,5 atmósferas absolutas durante 30 minutos y se le enjabona a temperatura de 60 a 80°.

25. Se obtiene así un estampado rojo de excelente solidez al lavado, a la humedad, a la sublimación y a la luz.

= . =

29. Se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente suiza nº 10421/71 del 15.7.71

7-4-76

404855



REIVINDICACIONES

5. 1. Procedimiento para teñir y estampar ma-
 teriales de poliéster, caracterizado por teñirse este ma-
 terial en una solución acuosa debilmente ácida, neutra o
 alcalina de un colorante de dispersión degradado que contie-
 ne un grupo carbacílico ligado por medio de un átomo de oxí-
 geno y desdoblable en las condiciones de tinción, grupo
 que lleva a lo menos un grupo hidrosolubilizante.

10. 2. Procedimiento según la reivindicación 1,
 caracterizado por efectuarse la tinción con pH de 4 a 8,
 preferentemente de 6 a 8 y en particular de 7, a tempera-
 tura de 80 a 130º C y durante 50 a 100 minutos.

15. 3. Procedimiento según las reivindicaciones
 1 y 2, caracterizado por emplearse, en calidad de colo-
 rante de dispersión degradado, un colorante de la fórmula
 III



en la que

20. F significa el radical de un colorante de dis-
 persión orgánico (en particular, un colorante
 azoico o antraquinónico) desprovisto de grupos
 que disocian ácido con agua y

25. R significa un radical alifático, cicloalifático,
 carbocíclico o heterocíclico, eventualmente
 substituido con ulterioridad, que presenta a
 lo menos un grupo iónicamente hidrosolubilizante.

4. Procedimiento según la reivindicación 3,

404855



1972

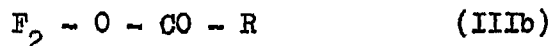
5. caracterizado en que R significa un radical alquilénico con 1 a 4 átomos de carbono o un radical fenílico, radicales que están substituídos por un grupo, a lo menos, de ácido sulfónico, carboxílico, trimetilamínico o piri-dínico.

10. 5. Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado en que F significa el radical de un colorante azoico desprovisto de agrupaciones de anilina que contengan grupos de dietilenoxilo y de grupos que disocien ácido en agua.

6. Procedimiento para la preparación de colorantes de las fórmulas IIIa



y IIIb



en las que

20. F_1 significa el radical de un colorante de dispersión orgánico, desprovisto de grupos azoicos y de grupos que disocien ácido en agua;

F_2 significa el radical de un colorante azoico desprovisto de grupos de hidroxilo fenólicos situados en orto, de agrupaciones de anilina que contengan grupos de dietilenoxilo y de

grupos que disocien ácido en agua;

y

25. R tiene el mismo significado que se le ha atribuido en la reivindicación 3,

404855

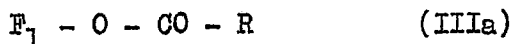
14



caracterizado por hacerse reaccionar colorantes de las fórmulas Ia o Ib



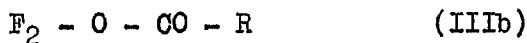
5. 7. Los colorantes solubles en agua de la fórmula IIIa



en la que

10. F_1 tiene el mismo significado que se le ha atribuido en la reivindicación 6 y
 R tiene el mismo significado que se le ha atribuido en la reivindicación 3.

8. Los colorantes' solubles en agua de la fórmula IIIb



15. en la que

F_2 tiene el mismo significado que se le ha atribuido en la reivindicación 6 y
 R tiene el mismo significado que se le ha atribuido en la reivindicación 3.

20. 9. Los colorantes solubles en agua de las fórmulas IIIa y IIIb, según las reivindicaciones 7 y 8, en los que R significa un radical aromático sulfonado.

25. 10. Los colorantes solubles en agua de las fórmulas IIIa y IIIb, según las reivindicaciones 7 a 9, en los que R significa un radical de ácido bencensulfónico.

Handwritten signature or mark.

= 30 =



404855

11. Procedimiento para teñir y estampar materiales de poliéster.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 30 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.


5.

Madrid, a 14 de Julio de 1972

p.a.

JAIME ISERN

p. p.


Firmado: JOSE F. NIETO