



ESPAÑA

(19) ES	(11) NUMERO	(10) A1
	(21)	
	(22) FECHA DE PRESENTACION	

PATENTE DE INVENCION

426.129

(30) INVENTOR (S)	(31) NUMERO (S)	(32) FECHA	(33) PAIS
	P 23 23 538.3	10 de mayo de 1.973	REP. FEDERAL ALEMANA
	P 23 25 928.1	22 de mayo de 1.973	REP. FEDERAL ALEMANA

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(48) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(49) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C09B, D06P	

(54) TITULO DE LA INVENCION

PROCEDIMIENTO PARA OBTENER IMPRESIONES SOBRE MATERIALES FIBROSOS TEXTILES ACIDAMENTE MODIFICADOS.

(71) SOLICITANTE (S)

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

(72) INVENTOR (S)

(73) TITULAR (S)

(74) REPRESENTANTE

D. Jaime Gómez-Acebo y Modet.

PATENTE DE INVENCIÓN

Ref. Le A 15 036-Sp.
=====

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA OBTENER IMPRESIONES SOBRE MA-
TERIALES FIBROSOS TEXTILES ACIDAMENTE MODIFICA-
DOS.

=====

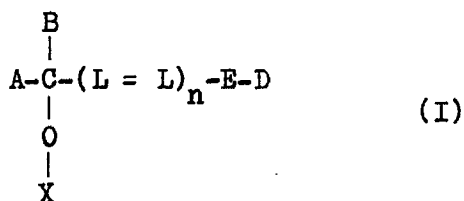
Solicitante: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana,
residente en Leverkusen-Bayerwerk, República Federal
Alemana.

=====

El objeto de la invención es un procedi-
miento para obtener impresiones sobre materiales fi-
brosos textiles ácidamente modificados por el proce-
dimiento de estampación de transferencia, caracteri-
zado porque como formador del colorante se emplean
derivados de bases de carbíno^l sublimables de co-



lorantes catiónicos, de fórmula:



10 en la que A, B y D significan un resto arilo o heterilo, B adicionalmente significa hidrógeno o junto con A forma los miembros restantes de un sistema de anillo heterocíclico, E significa un enlace directo o un grupo >N -alquilo, X significa alquilo, aralquilo, cicloalquilo o arilo, L significa un grupo metínico, en caso dado sustituido por alquilo, ciano o alcoxicarbonilo, ó un átomo de nitrógeno y n significa los números 0 ó 1.

15

Restos arilo A, B y D adecuados son los restos naf-tilo y preferentèmente fenilo de los cuales como mínimo uno lleva, en la posición 4 con respecto al átomo de carbono central, un sustituyente amino, alquilamino, dialquil-20 amino, arilamino, arilalquilamino, alcoxi o aralcoxi. Además, estos restos pueden contener ulteriores sustituyentes no ionógenos, usuales en la química de los colorantes, tales como nitro, halógeno, grupos alquilo, cicloalquilo, hidroxi, alcoxi, aralcoxi, cicloalcoxi, ariloxi, aciloxi, acilo, alcoxicarbonilo, amidocarbonilo, nitrilo, amino, alquil-25 amino, dialquilamino, acilamino, mercapto, alquilmercapto y arilmercapto, entendiéndose bajo "acilo", por lo general, alquilcarbonilo o arilcarbonilo.

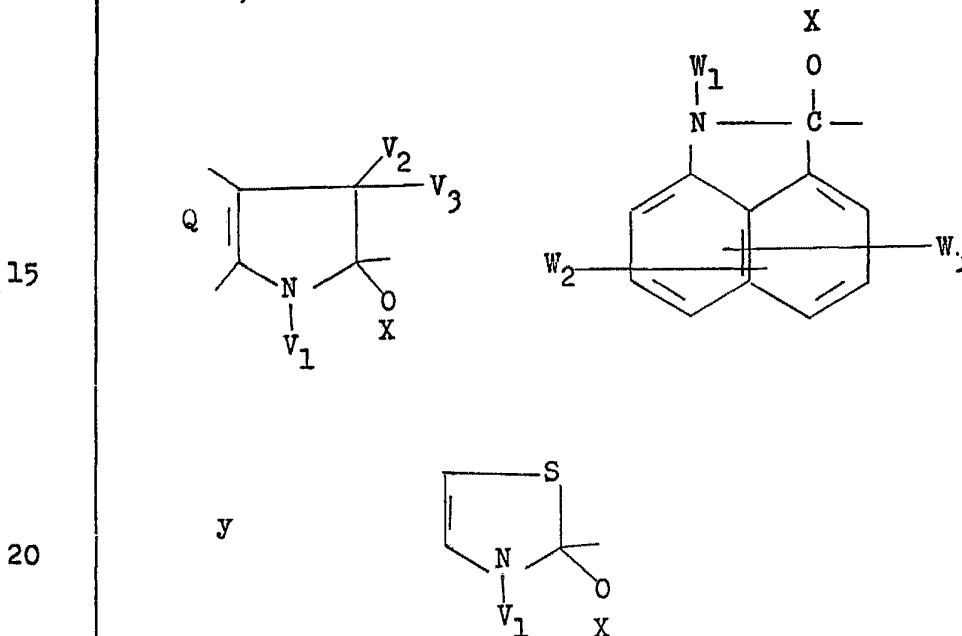
Restos heterilo A, B y D adecuados son los restos de 30 los siguientes heterociclos: indol, indolina, tiazol, ben-



zotiazol, imidazol, benzimidazol, 1,2,4-triazol, indazol, pirazol, piridina, quinolina, pirimidina, quinoxalina, pirano, benzo(b)-pirano, así como benzo(cd)-indol.

5 También estos restos pueden estar ulteriormente sustituidos, en la forma usual, por sustituyentes no ionógenos, tales como por ejemplo, alquilo, cicloalquilo, arilo, halógeno y alcoxi.

10 Heterociclos adecuados, que pueden formar A y B junto con el átomo de carbono central en los compuestos de fórmula I, son



25 en la que X tiene el significado arriba indicado y Q significa un resto arileno condensado y V₁, V₂, V₃, W₁, W₂, W₃ significan los sustituyentes usuales para estos tipos de colorantes, tales como por ejemplo, H, alquilo, halógeno y otros.

30 Como el grupo -OX, bajo las condiciones de estampación por transferencia, se disocian bajo la formación del correspondiente catión del colorante, es decir que se pier-



de para la formación del colorante, para el resto X entran naturalmente en consideración solo los restos "sencillos", es decir, menos costosos, tales como metilo, etilo, propilo, butilo, bencilo, feniletilo, ciclohexilo, fenilo, toli-
5 lo y otros.

Bajo los restos alquilo mencionados anteriormente en cualquier relación arbitraria (con excepto para la definición de X) se han de entender los restos alquilo saturados e insaturados, que preferentemente contienen 1 - 4 átomos
10 de carbono y pueden estar en caso dado sustituidos, preferentemente una vez, por halógeno, OH, CN, alcoxi, fenilo, etc. Como ejemplo sean mencionados: metilo, etilo, propilo, butilo, vinilo, alilo, cianotilo.

Bajo los restos arilo mencionados anteriormente en relación arbitraria se han de entender, siempre que no se defina otra cosa, ante todo los restos fenilo que preferentemente pueden estar sustituidos una a tres veces por halógeno, C₁-C₄-alquilo o C₁-C₄-alcoxi.
15

Los restos cicloalquilo anteriormente mencionados son preferentemente los restos ciclopentilo y ciclohexilo que pueden estar sustituidos, por ejemplo, por halógeno ó C₁-C₄-alquilo.
20

Los restos alcoxi mencionados más arriba en relación arbitraria tienen preferentemente 1 - 4 átomos de carbono.

Los formadores de colorante a emplear según la presente invención son conocidos, o bien se pueden obtener fácilmente según procedimientos conocidos, eterizando, por ejemplo, las bases de carbinol libres correspondientes (es decir, los compuestos de fórmula I, donde X = H) en forma
25 conocida (véase por ejemplo Berichte 33, 3357; Zeitschrift
30



für Farben und Textilchemie 1, 2) o haciendo reaccionar las sales colorantes correspondientes con alcoholes (véase por ejemplo Berichte 37, 2867 u. J. pr. Chem. (2) 118, 118).

5 Las bases de carbinol mismas se pueden sintetizar, bien directamente (véase por ejemplo A 354, 201), o liberar de las sales colorantes correspondientes.

Las sales colorantes, a su vez, son conocidas. Sales colorantes adecuadas para la obtención de los compuestos a emplear según la presente invención son:

10 1. Los colorantes di- y triarilmetánicos, tal y como se describen en Colour Index (por ejemplo, C.I. Basic Blue 1, C.I. Basic Blue 5 y C.I. Basic green 4) o en la literatura de patentes más modernas (publicaciones alemanas DOS 1,811,337, 1.811.338, 1.811.651 y 1.811.652).

15 2. Los colorantes indolilarilmetánicos, tal y como se describen, por ejemplo, en la publicación alemana DOS 1.569.742.

3. Los colorantes cianínicos, tal y como se describen, por ejemplo, en Colour Index, por ejemplo, C.I. Basic Violet 16 y C.I. Basic Orange 22.

20 4. Los colorantes azacianínicos, tal y como se describen en las patentes alemanas 1.083.000, 1.150.475 y 1.150.476 así como 1.163.775.

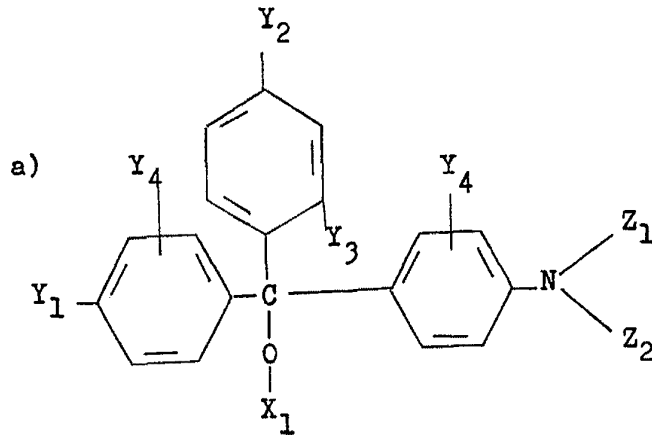
25 5. Los colorantes cianínicos, que se derivan de derivados de naftolactama, por ejemplo, aquellos de las patentes alemanas 1.170.569, 1.184.882, 1.190.126, 1.190.126 b y 1.287.004.

30 6. Los colorantes benzo-(b)-piránicos tal y como se describen en Helv. 34, 1.772 (1.951) y Teintex nº 8 - 9,459 (1.972).



Formadores de colorantes especialmente adecuados son aquellos de fórmula:

5



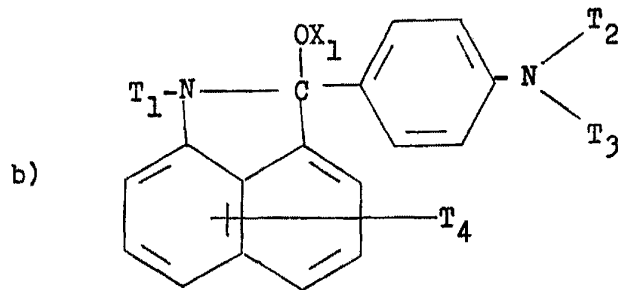
10

15

en la que Z_1 y Z_2 significan H ó $C_1 - C_4$ -alquilo Y_1 significa amino, $C_1 - C_4$ -alquilamino, $C_2 - C_4$ -dialquilamino ó $C_1 - C_4$ -alcoxi, Y_2 significa Y_1 ó H, Y_3 y Y_4 significan H, metilo o cloro, X_1 significa $C_1 - C_4$ -alquilo, benzilo o fenilo. (Tienen especial preferencia aquellos con $Y_1 = COH_3$; $Y_4 = H$ e $Y_3 = Cl$ o CH_3).

20

25



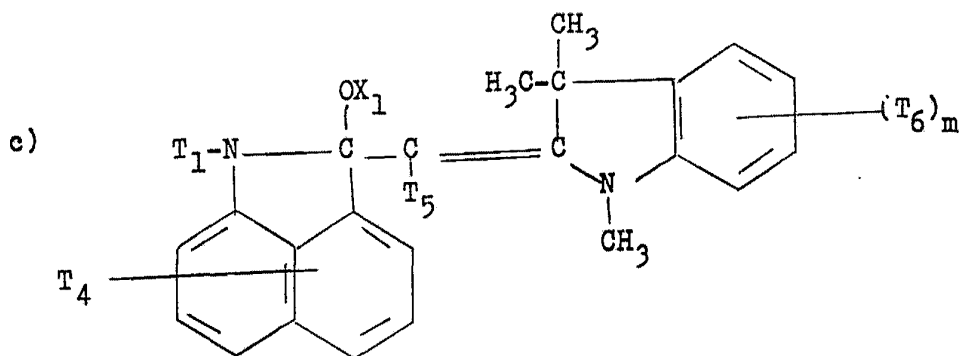
30



en la que T_1 significa metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, o cianoetilo, T_2 significa metilo o etilo, T_3 significa T_2 ó H y T_4 significa H, Br o Cl y X_1 tiene el significado indicado.

5

10

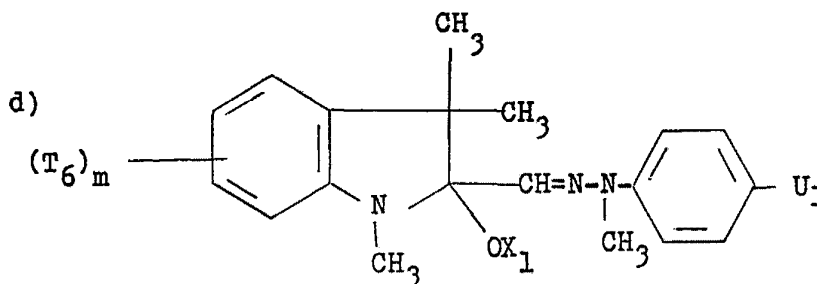


15

en la que T_1 , T_4 y X_1 tienen los significados indicados y T_5 significa H ó CN, T_6 significa H, CH_3 , OCH_3 , NO_2 , Cl, $COOCH_3$ ó $COOC_2H_5$ y m significa 1 ó 2.

20

25



30

en la que X_1 , T_6 y m tienen los significados indicados y U_1 significa hidrógeno, C_1 - C_4 -alquilo, C_1 - C_4 -alcoxi ó C_2 - C_5 -alquilcarbonilamino.



El procedimiento de estampación por transferencia a emplear según la presente invención es por lo general conocido y se describe, por ejemplo, en las patentes francesas 1.223.330 y 1.334.829.

5 Este se caracteriza porque los colorantes, por efectos de calor y en caso dado de presión, se trasladan desde un soporte estampado con tinta de estampación especial sobre el sustrato a estampar, es decir que se pasa por lo general por sublimación. Hasta ahora se emplearon, por regla general, para esta finalidad, como colorantes, los colorantes de dispersión de fácil sublimación y como sustratos preferentemente los materiales de fibras de poliéster. Los colorantes a emplear según la presente invención son, por el contrario, adecuados para la estampación de materiales textiles teñibles con colorantes básicos.

10

15

Como soporte auxiliares sirven, como en el procedimiento de transferencia usual, preferentemente el papel, pero también celofán, textiles de celulosa, láminas de metal y similares.

20 Los colorantes no se aplican por lo general sobre los soportes auxiliares como tales, sino en forma conocida con ayuda de pastas de estampación, soluciones de pulverización, flotas de teñido y preferentemente tintas de estampación de reacción neutra, anhidro.

25 Estas tintas de estampación se caracterizan porque contienen como mínimo:

- a) un colorante de fórmula I que sublima a 160 a 240° C,
 - b) un disolvente orgánico usual para el procedimiento de estampación y c) una resina soluble en un disolvente.
- 30



El colorante se presenta en estas tintas de estampación por lo general en forma disuelta.

5 Disolventes adecuados son: hidrocarburos, tales como benceno, tolueno, xileno; hidrocarburos clorados, tales como clorobenceno, cloruro etilénico, tri- y tetracloroetileno; alcoholes, tales como metanol, etanol, isopropanol, butanol, alcohol bencílico; cetonas, tales como metiletiletona, ciclohexanona, así como diversos éteres y ésteres. Se emplean en forma pura o como mezclas.

10 Como resinas se pueden emplear fundamentalmente los mismos tipos que se utilizan para la obtención de tintas de estampación de transferencia a base de colorantes de dispersión, siempre que las resinas reaccionen neutro debido a la sensibilidad al ácido y a los alcalis de los colorantes según la presente invención. Resinas adecuadas son, 15 por ejemplo, las resinas cetónicas, tales como las resinas sintéticas AFS^(R) y el éter de celulosa, tal como la celulosa etílica.

20 Para mejorar la exactitud de los contornos de las estampaciones obtenidas según la presente invención se pueden recubrir, en caso deseado, los soportes estampados con los nuevos colores de estampación con una capa de aglutinante o de resina incolora, según las indicaciones de la publicación alemana DOS 2 110 910.

25 Como sustratos, que en el procedimiento de estampación por transferencia recogen el colorante, son adecuados - como ya se ha mencionado - los materiales usuales teñibles con colorantes básicos, tales como por ejemplo, aquellos de poliacrilonitrilo, de copolímeros del acrilonitrilo con otros compuestos de vinilo, tales como cloruro de 30

5 vinilo, cloruro de vinillideno, fluoruro de vinilo, aceta-
to de vinilo, vinilpiridina, vinilimidazol, alcohol viníli-
co, ésteres y amidas acrílicas y metacrílicas, dicianetile-
no asimétrico, de fibras de poliamida ácidamente modifica-
das. Poliésteres aromáticos ácidamente modificados son,
por ejemplo, los productos de policondensación de ácido sul-
fotereftálico y etilenglicol, es decir, los polietilénгли-
coltereftalatos que contiene grupos ácido sulfónico (tipo
"Dacrón 64" de E. I. Dupont de Nemours and Company), tal
10 y como se describen en la patente belga 549.179 y en la pa-
tente US 2.893.816.

La transferencia del colorante se efectúa a tempera-
turas de 160 a 240°C preferentemente 200 a 220°C, durante
15 15 a 60 segundos.

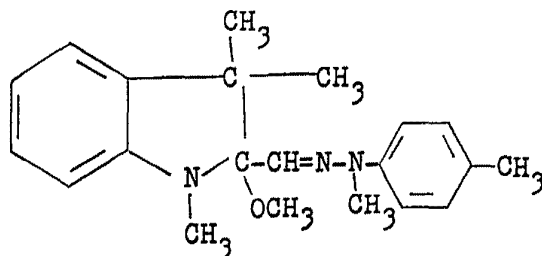
La transmisión de calor se puede efectuar mediante
contacto directo con placas de calentamiento, mediante aire
caliente, vapor caliente o radiación infrarrojo. Se obtie-
nen teñidos y estampaciones, sobre los materiales emplea-
dos como sustratos, que tienen buenas propiedades de uso.

20

Ejemplo 1

20 g del derivado de la base de carbinol, de fórmula:

25



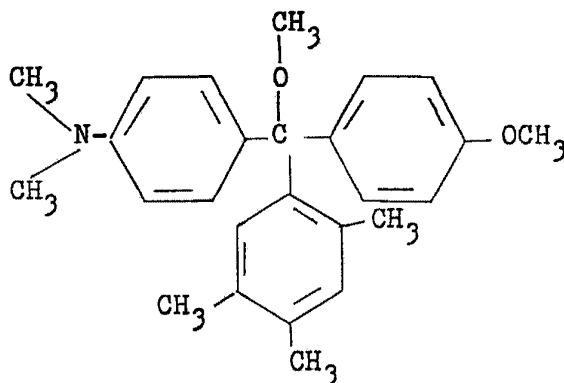
30



5 se molturan con 0 - 7,5 g de una resina de ciclohexanona-
formaldehido con un punto de plastificación superior a 160°
C, así como 10 - 2,5 g de celulosa etílica N₄ en un molino
de perlas. Mediante adición de tolueno, que contiene un
10 % de políceras, se preparan 100 partes de un colorante
de estampación. Con este colorante de estampación se im-
pregna un papel mediante una pistola pulverizadora. Pren-
sando este papel durante 15 - 30 segundos a 180°C con un
10 textil de fibras de poliacrilonitrilo se obtiene una estam-
pación amarilla con buenas propiedades de solidez. Emplean-
do un textil de fibras de poliéster ácidamente modificadas
(Dacrón 64), se obtiene asimismo un teñido amarillo fuerte.

Ejemplo 2

15 20 g del derivado de base de carbinol, de fórmula:

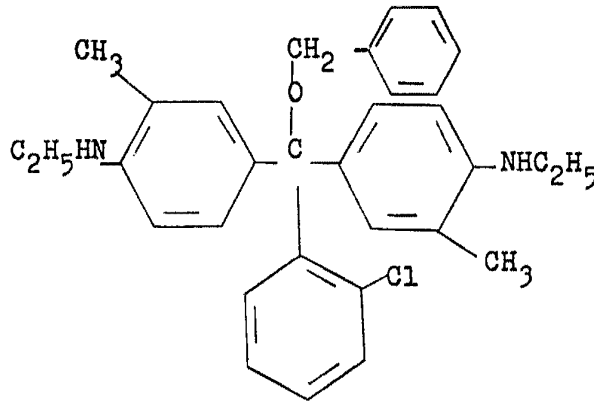


se disuelven en 800 g de tolueno que contiene un 10 % de
políceras. El papel se impregna con esta solución y se se-
ca. Prensando este papel a 180°C con un tejido de fibras
de poliacrilonitrilo se obtiene un teñido rojo con buenas
30 propiedades de solidez.



Ejemplo 3

20 g del derivado de la base de carbinol, de fórmula:



15 se elaboran como en el ejemplo 2 a un colorante de estampación. Con este colorante de estampación se impregna una lámina de aluminio mediante una pistola pulverizadora. Pren-
sando esta lámina durante 15 - 40 segundos a 180°C con un
tejido de fibras de poliacrilonitrilo se obtiene una estam-
pación azul clara. Empleando un textil de poliamida ácida-
mente modificada se obtiene asimismo una estampación azul.

20

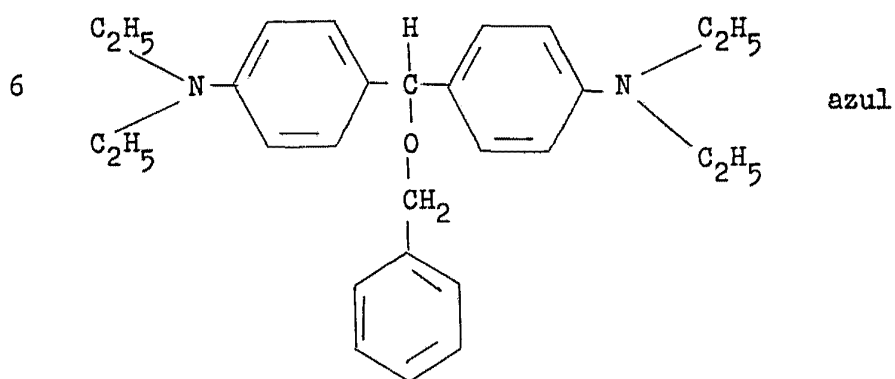
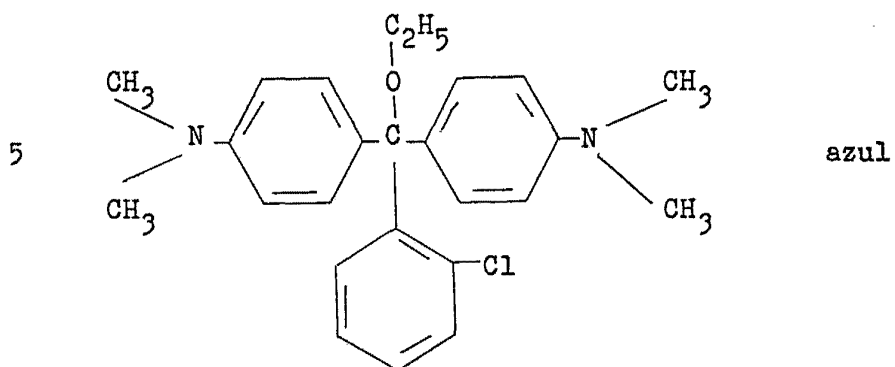
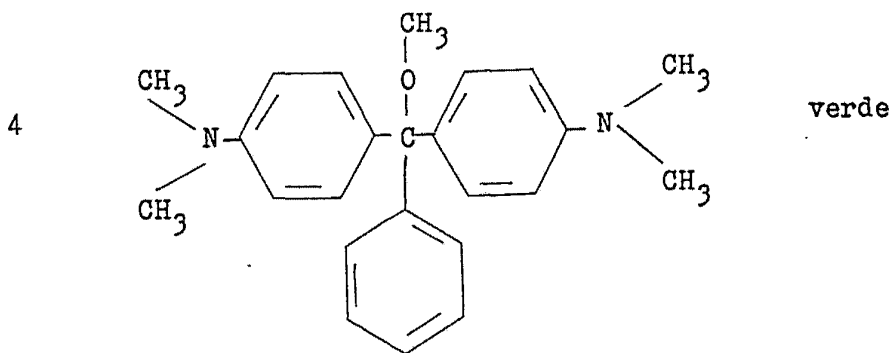
Empleando en lugar de los formadores de color emplea-
dos en los ejemplos 1 - 3 los derivados de base de carbi-
nol señalados por las fórmulas en la tabla a continuación
se obtienen, según uno de los procedimientos antes mencio-
nados, materiales de transferencia o bien estampaciones de
transferencia con las tonalidades de color indicadas en la
última columna.

25

30

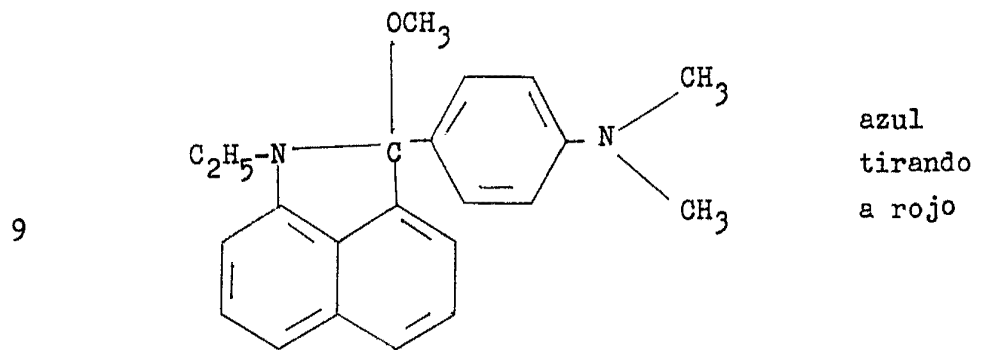
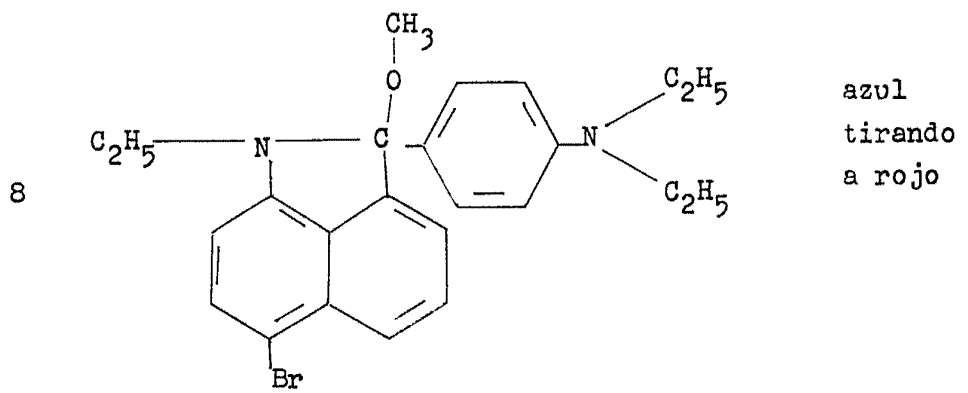
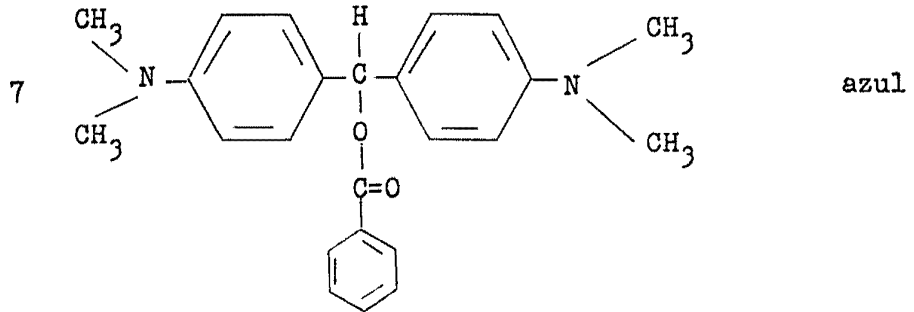


Ejemplo Fórmula Tonalidad de color





Ejemplo Fórmula Tonalidad de color



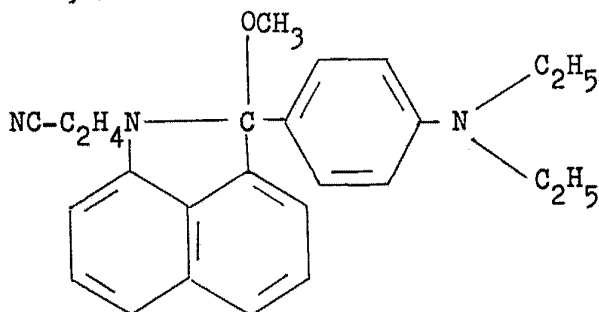


Ejemplo

Fórmula

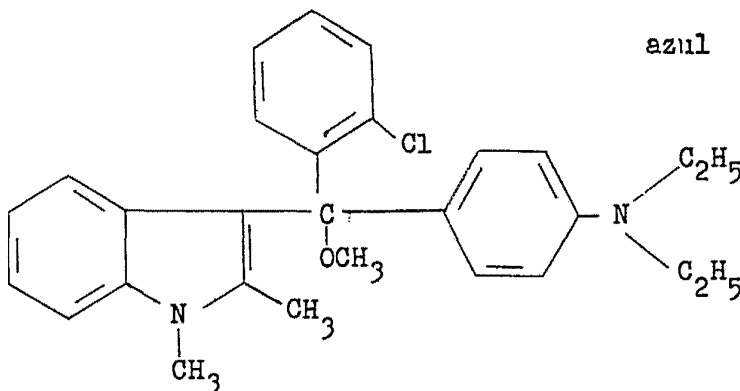
Tonalidad de color

10



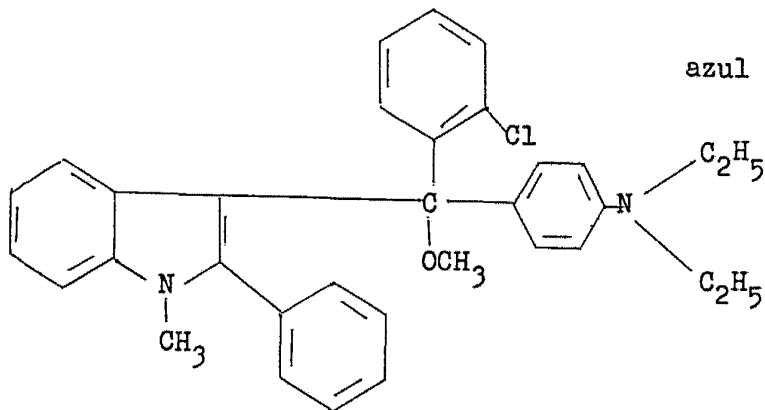
azul ti-
rando a
rojo .

11



azul

12



azul

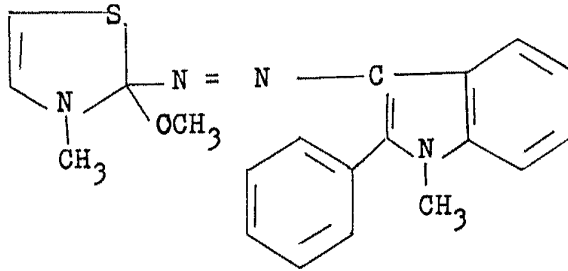


Ejemplo

Fórmula

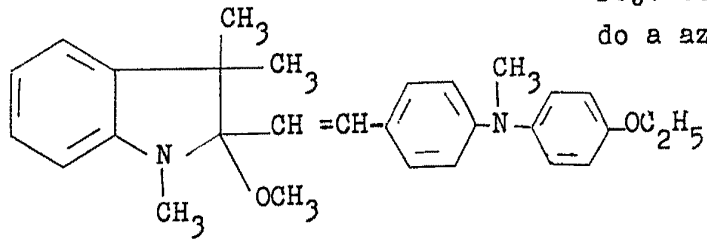
Tonalidad
de color

13



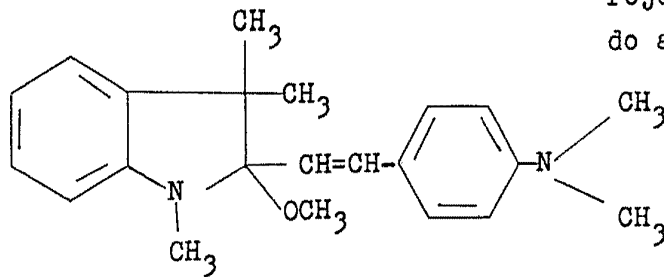
rojo

14



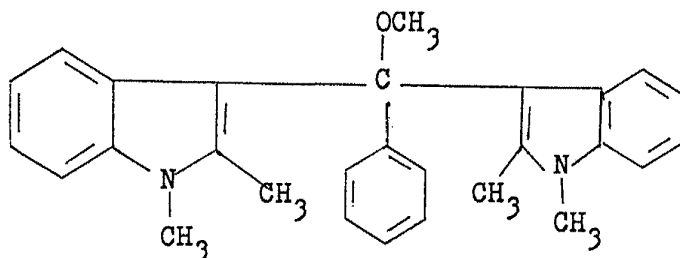
rojo tiran-
do a azul

15



rojo tiran-
do a azul

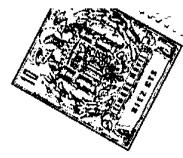
16



rojo



Ejemplo	Fórmula	Tonalidad de color
17		naranja .
18		amarillo oro
19		violeta

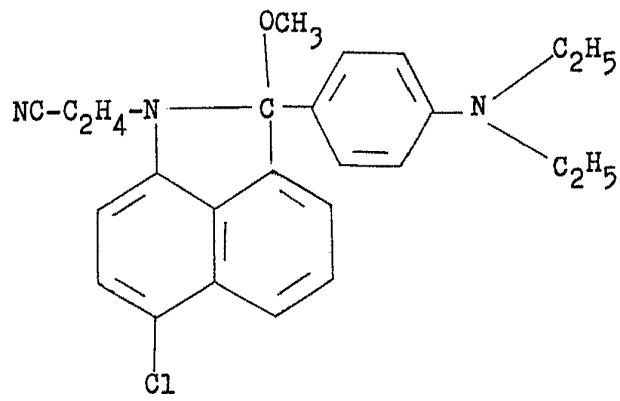


Ejemplo

Fórmula

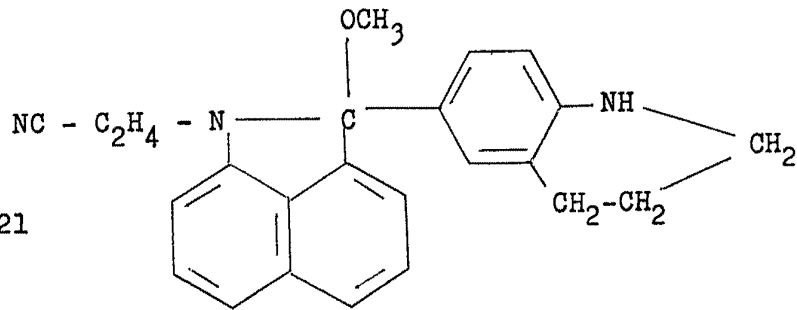
Tonalidad de color

20



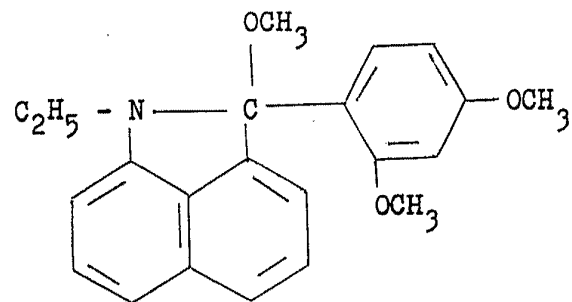
azul

21



azul

22



naranja



<u>Ejemplo</u>	<u>Fórmula</u>	<u>Tonalidad de color</u>
23		rojo
24		rojo
25		naranja
26		naranja

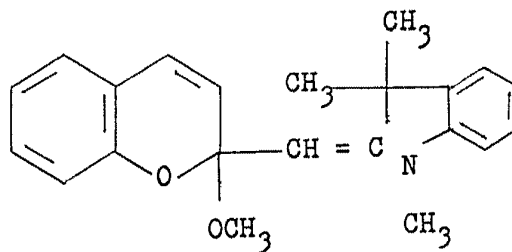


Ejemplo

Fórmula

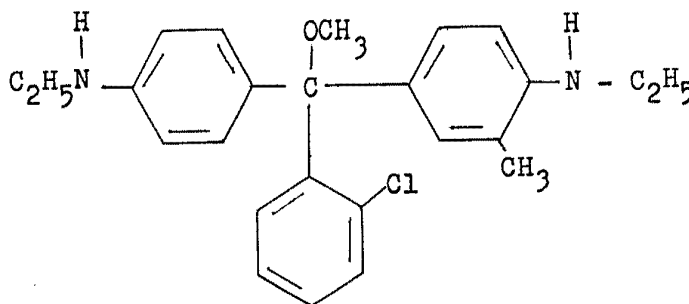
Tonalidad de color

27



naranja

28

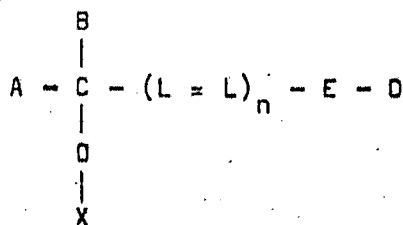


azul

N O T A

5 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicados 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 la República Federal Alemana con el número P 23 23 538.3 de 10 de Mayo de 1.973 y P 23 25 928.1 de 22 de Mayo de 1.973, 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 OBTENER IMPRESIONES SOBRE MATERIALES FIBROSOS TEXTILES ACIDAMENTE MODIFICADOS; caracterizándose por lo siguiente:

15 1ª.- Procedimiento para obtener impresiones sobre materiales fibrosos textiles ácidamente modificados, según el principio de impresión por transferencia, caracterizado por que formadores de colorante de fórmula 1:



20 en la que A, B y D significan un resto arilo ó heterilo, B significa además hidrógeno y juntamente con A los restantes miembros de un sistema de anillo heterocíclico, X significa, alquilo, aralquilo, cicloalquilo ó arilo, E significa un en-



lace directo ó un grupo >N-alquilico, L significa un grupo metílico, en caso dado sustituido por alquilo, ciano ó alcoxicarbonilo, y n significa los números 0 ó 1, se disuelven en un disolvente orgánico, néutro, anhidro, se agrega una resina neutra en el soluble, con la solución obtenida se imprime papel, celofán, textiles de celulosa, láminas de metal y similares, los soportes auxiliares impresos ó estampados así obtenidos se ponen en contacto íntimo con un tejido de fibras textiles ácidamente modificados y el modelo impreso sobre el soporte auxiliar se transmite ó transfiere sobre el tejido bajo efectos de calor y en caso dado de presión.

2ª.- Procedimiento para obtener impresiones sobre materiales fibrosos textiles ácidamente modificados, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 22 hojas escritas a máquina por una sola cara.

28 ABR. 1976

Madrid

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

GÓMEZ ACEDOS Y MUÑOZ

de p. Firmado: L. Gato Fernández

