



229353
229353

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

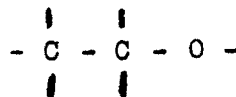
por "PROCEDIMIENTO PARA EL TEÑIDO DE FIBRAS QUE CONTIENEN NI-
TROGENO", a favor de CIBA SOCIETE ANONYME, de nacionalidad
suiza, domiciliada en BASILEA, (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimiento
para el teñido de fibras que contienen nitrógeno.

5. Se ha encontrado que se llega a coloraciones valiosas,
si se tinte lana en baño acuoso, con ftalocianinas de cobre y
en presencia de compuestos que presentan a lo menos un átomo
de nitrógeno básico, al cual está enlazado a lo menos un ra-
dical que contiene una cadena de éter poliglicólico, a cuyo
efecto la molécula del compuesto de nitrógeno contiene a lo
menos 4 grupos

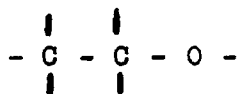




229353

Como material fibroso se utiliza en el presente procedimiento lana, por ejemplo lana pura o lana en mezcla con otras fibras, por ejemplo semilana.

5. Los compuestos que contienen nitrógeno, mencionados al principio, contienen a lo menos un átomo de nitrógeno básico al que está enlazado a lo menos un radical que contiene una cadena de éter glicólico. Esta cadena consiste en a lo menos 2 eslabones



10. pudiendo estar enlazado con el átomo de nitrógeno directamente o por un eslabón de puente, por ejemplo un radical alquileno como el radical $-CH_2-CH_2-CH_2-$. La molécula del compuesto de nitrógeno debe contener a lo menos cuatro grupos $-C-C-O-$ preferentemente grupos $-CH_2-CH_2-O-$.

15. Además de los grupos que se acaba de mencionar, el compuesto que contiene nitrógeno puede contener, ventajosamente, aun a lo menos un radical alifático o alicíclico con a lo menos 8 átomos de carbono enlazados entre sí, preferentemente un radical alifático con a lo menos 12 átomos de carbono enlazados uno con el otro, o el radical de una amina resinosa,
20. además asimismo un radical aromático con cadena lateral alifática, enlazado por un átomo de arilcarbono con el átomo de nitrógeno básico.

25. De lo expuesto anteriormente resulta que en el presente procedimiento, como compuestos de la naturaleza indicada que contienen nitrógeno, se utiliza convenientemente productos reaccionales de a lo menos cuatro mol de un óxido de alfa,beta-alkileno por mol de un compuesto orgánico que presenta a lo menos un grupo amino básico, primario o secundario, o un grupo amino básico terciario y, además aun un grupo hi-



22353

droxilo alcohólico, las sales o sales de amonio cuaternarias derivadas del mismo.

5. Como materias de partida para la preparación de tales productos reaccionales entran en consideración óxidos de alfa,beta-alkileno, como óxido de etileno, óxido de propileno, o glícido. Se obtiene productos particularmente valiosos a base de óxido de etileno.

10. Como compuestos orgánicos que presentan a lo menos un grupo amino básico, primario o secundario, o un grupo amino básico terciario y, además aun un grupo hidroxilo alcohólico, pueden utilizarse aminas de las series alifática, aromática y alicíclica. De la serie alifática se cita: Monoaminas por ejemplo metil-, etil-, dietil-, butil-, hexilamina, dodecilamina, cetil, oleil-, octadecilamina, además poliaminas como etilendiamina o trietilentetramina. Se puede recurrir también a derivados básicos de tales aminas como ésteres de oxiaminas con ácidos grasos superiores, por ejemplo éster de ácido palmítico-trietanolamina, o amidas parciales de poliaminas con ácidos grasos, por ejemplo trietilentetramina monoacilada con ácido palmítico. De las aminas de la serie aromática entran en cuenta, ante todo, aminas de la serie bencénica y de las naftalinas con cadenas laterales de alkilo con por ejemplo 8-18 átomos de carbono. De la serie alicíclica, se recurre, preferentemente, a aminas resinosas, como abietilamina, abietilmetilamina, la mezcla amínica correspondiente al aceite tálico que contiene, aparte de alkilaminas superiores, también aminas resinosas, o abietilamina hidrogenada. Además pueden servir como material de partida:amidinas, como amidina de ácido láurico, o de ácido esteárico.

30. Productos apropiados para las finalidades de la pre-



229353

- sente invención son aquellos que son obtenibles mediante reacción de 1 mol de una amina con a lo menos 4 moles, vg. 4-50 moles de un óxido de alqueno, por ejemplo el producto de transposición de 1 mol de dodecilamina con unos 6 moles de óxido de etileno, los de 1 mol de oleilamina con 6, 8 o 16 moles de óxido de etileno, además los de 1 mol de estearilamina con 8 o 16 moles de óxido de etileno, además el producto de condensación de 1 mol de éster monopalmitico-trietanolamina y 6 moles de óxido de etileno, o de 1 mol de trietilentetramina monoacilada con ácido palmítico y 20 moles de óxido de etileno. También productos de condensación de 1 mol de amina resinosa o amina resinosa hidrogenada, con 5 moles de óxido de etileno, o a base de 1 mol de una mezcla técnica, usual en el comercio, de aminas resinosas y de alquilaminas superiores y 16 moles de óxido de etileno, son apropiados para las finalidades de la presente invención.

- La preparación de los productos de condensación tiene lugar según los métodos usuales para la obtención de productos de esta naturaleza. Puede efectuarse, por ejemplo por transposición de los componentes en caliente. Convenientemente, el óxido de alqueno es adicionado a la amina no de una vez, sino paulatinamente, añadiendo el mismo, por ejemplo en estado gaseoso o líquido, al aminocompuesto, o bien introduciéndolo en éste a una temperatura a la cual el óxido de alqueno entra en reacción, por ejemplo a 50-200°C. Se puede operar, eventualmente, en vaso cerrado y bajo presión, ventajosamente a 2-10 at. En caso de necesidad se puede adicionar catalizadores a la mezcla reaccional. Como tales entran en consideración, preferentemente, substancias de reacción alcalina, como sodio metálico, hidróxidos alcalinos, carbonatos



1350

alcalinos o sales alcalinas de ácidos carboxílicos de bajo peso molecular.

5. Los productos de condensación que se puede utilizar según la invención son solubles en agua o fácilmente dispersables en la misma. La hidrosolubilidad puede ser intensificada eventualmente por incorporación de grupos que aumentan la hidrosolubilidad. Así se puede aplicar, por ejemplo sales amónicas cuaternarias que presentan cadenas de alquilenglicol, que se derivan de óxidos de alfa,beta-alkileno, y que son obtenidas, por ejemplo, por adición de medios de alquilación a
10. los productos de transposición de las aminas primarias, secundarias y terciarias, de la naturaleza mencionada al principio, con los óxidos de alkileno. Se cita la sal amónica cuaternaria que se forma si se cuaterniza el producto de transposición de oleilamina con 6-10 moles de óxido de etileno mediante
15. sulfato de dimetilo.

20. En lugar de los productos reaccionales de óxidos de alkileno con las aminas primarias, secundarias o terciarias, de la naturaleza mencionada al principio, puede utilizarse también productos que son obtenidos por introducción en las aminas de cadenas de éter poliglicólico, con un correspondiente número de grupos de éter.

25. Según el presente procedimiento se tiñe en baño acuoso, y el proceso tintóreo puede llevarse a cabo de modo en sí conocido, ventajosamente en baño ligeramente ácido hasta neutro, por ejemplo con valores pH de 4 a 7. Según las propiedades del material a teñir, las condiciones pueden ser modificadas de modo conveniente, conocido para el técnico. Así, por ejemplo, es recomendable teñir la lana de baño acético, en
30. cambio, la semilana de baño neutro. En caso deseado se puede



229353

adicionar al baño tintóreo aun otros medios auxiliares apropiados, por ejemplo sulfato sódico.

- En el presente procedimiento se muestra como particularmente ventajosa la adición de productos de condensación de
5. óxido de alquileo y oxicompuestos de peso molecular más elevado, es decir de oxicompuestos que contienen en la molécula por lo menos un grupo hidroxilo fenólico o, preferentemente alcohólico, y a lo menos 10 átomos de carbono. Convenientemente se emplea éteres poliglicólicos de alcoholes alifáticos
10. de peso molecular más elevado, por ejemplo de alcoholes que tienen una cadena no ramificada de 12 a 18 átomos de carbono, y con, por ejemplo, 20 o 30 a 40 grupos de $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$. Por la adición de tales productos de condensación de óxido de alquileo y oxicompuestos, particularmente de los mencionados en
15. último lugar, se impide que el colorante flocule durante el teñido en los baños ácidos.

- Las cantidades de colorante y de compuesto que contiene nitrógeno pueden oscilar dentro de amplios límites. La cantidad de colorante depende, como es natural, de la intensidad de color deseada. La cantidad del compuesto que contiene nitrógeno y del producto de condensación de óxido de alquileo, utilizado eventualmente a la vez, es elegida ventajosamente en el mismo orden de magnitud que la cantidad de colorante, pudiendo importar por ejemplo aproximadamente un décimo hasta el doble de la cantidad de colorante.
- 20.
- 25.

- Como es usual, se recomienda teñir a temperatura aumentada, por ejemplo introducir el material fibroso a temperatura moderadamente aumentada, por ejemplo a aproximadamente 40° , en el baño tintóreo, calentar seguidamente éste despacio hasta ebullición, o a lo menos hasta la proximidad del punto
- 30.



229353

de ebullición, y seguir tñiendo a esta temperatura. También es posible teñir bajo presión a temperaturas superiores a 100°. El procedimiento resulta igualmente adecuado para la tintura en aparatos, es decir para procesos tintóreos en los que el material a teñir, las más veces en paquete denso está en reposo y el baño tintóreo es bombeado en circulación a través del material a teñir. El material a teñir puede estar presente en cualquier fase de elaboración, por ejemplo como material suelto, peinado, madeja, o trozo.

5.

10.

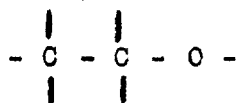
En vez de adicionar separadamente al baño tintóreo el colorante y el compuesto que contiene nitrógeno, estas dos materias pueden ser elaboradas, en caso deseado bajo adición de ulteriores medios auxiliares, particularmente del producto de condensación ya mencionado de óxido de etileno, y un ox-

15.

compuesto, o de diluentes como sulfato sódico, incluso previamente, en preparaciones estables, dispuestas para el uso.

20.

Por consiguiente, tales preparaciones contienen ftalocianinas que presentan a lo menos un átomo de nitrógeno básico, con el cual está enlazado a lo menos un radical que contiene una cadena de éter poliglicólico, a cuyo efecto la molécula contiene a lo menos cuatro grupos



así como eventualmente aun un producto de condensación de óxido de etileno y un oxicompuesto de peso molecular superior.

25.

En algunos casos es recomendable, proceder durante la elaboración de estas preparaciones formando una solución acuosa del colorante, del compuesto que contiene nitrógeno y, eventualmente, de otros componentes (como se ha indicado), y extrayendo el agua de ésta. Se puede obtener valiosas preparaciones, si la deshidratación se efectúa con ayuda del seca-



229353

dor de pulverización. Por la presencia de productos de condensación de óxido de etileno y oxicompuestos de peso molecular superior, se mejora esencialmente la estabilidad de las preparaciones.

5. Los colorantes a utilizar según la invención, resultan en sí inadecuados para teñir fibras que contienen nitrógeno, suministrando particularmente, a consecuencia de su mal poder de igualación sobre lana, coloraciones prácticamente inservibles. No obstante se obtiene, según el presente procedimiento coloraciones muy igualadas que, por lo demás, se distinguen por propiedades de solidez satisfactorias hasta buenas, particularmente por buenas solideces a la humedad. El procedimiento constituye un valioso enriquecimiento del estado de arte actual, en tanto que hace posible la producción de tonos de color particularmente de tonos azules que tiran a verde, muy puros, para los que no existían disponibles todavía colorantes equivalentes, apropiados para el teñido de materiales que contienen nitrógeno.
- 10.
- 15.

20. En los siguientes ejemplos, las partes significan partes en peso, los porcentajes tantos por ciento en peso, y las temperaturas están indicadas en grados Celsius.

E J E M P L O 1.

25. Del colorante que se presenta en la sulfonación de ftalocianina de cobre en forma de una pasta de filtro-prensa que contiene ácido sulfúrico, se amasa la cantidad que contiene 750 partes de colorante con 4500 partes de agua a 40°, y el conjunto es neutralizado con solución de hidróxido sódico, a cuyo efecto se necesita, por ejemplo, 800 partes de solución de hidróxido sódico al 30%. Entonces se adiciona 225
30. partes del producto de condensación descrito a continuación,



229

a base de oleilamina y óxido de etileno y 250 partes de un producto de condensación a base de 1 mol de alcohol octadecílico y 30 a 40 moles de óxido de etileno, sometiendo la solución obtenida al secado por pulverización. Al efecto, la temperatura de entrada de aire es de 160-170° y la temperatura de salida de 80 a 90°. Se obtiene una preparación de colorante en forma de polvo.

5.

El producto de condensación a base de oleilamina y óxido de etileno es preparado del modo siguiente:

10.

100 partes de oleilamina técnica son mezcladas con 1 parte de sodio finamente dispersado y calentadas a 140°, después de lo cual se incorpora óxido de etileno a 135-140°. Tan pronto como el óxido de etileno es absorbido rápidamente, se hace descender la temperatura reaccional a 120-125° y se continúa incorporando óxido de etileno hasta la absorción de 113 partes de esta substancia. El producto reaccional, obtenible de esta manera, es práctica y claramente soluble en agua.

15.

Con la preparación de colorante, obtenida de modo antes reseñado, se puede teñir lana según la prescripción siguiente. Se monta un baño tintóreo a base de

20.

- 3000 partes de agua,
- 5 " " ácido acético al 40%,
- 2 " " preparación de colorante, y
- 10 " " sulfato sódico anhidro,

25.

en el cual se introduce a 40°, 100 partes de hilo de lana, previamente humectado. Dentro de media hora se apura a ebullición y seguidamente se tiñe hirviendo durante otra media hora. Seguidamente la lana es enjuagada con agua fría y secada. Se obtiene una coloración azul que tira a verde que es esencialmente más intensa e igualada que si se tiñe sin el producto

30.



228353

- de condensación de óxido de etileno. La coloración se distingue por muy buenas solidez a la humedad. En vez de adicionar la preparación de la composición indicada, se puede añadir, asimismo, sus componentes por separado, o sea la ftalocianina de cobre sulfonada, el producto de condensación a base de oleilamina y óxido de etileno y, en caso deseado, el producto de condensación de alcohol octadecílico y óxido de etileno. En lugar del producto de condensación de oleilamina se puede utilizar, asimismo, un producto de condensación a base de la mezcla amínica que corresponde al aceite tálico, y 20 a 40 moles de óxido de etileno.
- 5.
- 10.

E J E M P L O 2.

- En un baño tintóreo que contiene 2 partes de la preparación de colorante descrita en el ejemplo 1 y 20 partes de sulfato sódico anhidro en 3000 partes de agua, se introduce a 40° 100 partes de tejido de semilana que consiste, cada vez, en mitad lana y mitad algodón, apurando dentro de media hora a ebullición, y se sigue teñiendo durante un cuarto de hora bajo débil ebullición. Seguidamente el tejido es enjuagado en frío y secado. Se obtiene una coloración azul que tira a verde que es muy notablemente más intensa e igualada que una coloración correspondiente, pero preparada sin el producto de condensación de oleilamina y óxido de etileno. Sin el producto de condensación, la lana es teñida de modo considerablemente menos intenso que el algodón; al teñir según la prescripción anterior, en cambio, se obtiene en ambas fibras prácticamente la misma intensidad de coloración.
- 15.
- 20.
- 25.

- La invención, en su esencialidad, puede ser desarrollada en otras formas de realización, que difieran en detalle de las indicadas a título de ejemplo, a las cuales alcanzará
- 30.



229353

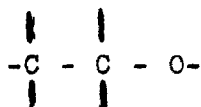
igualmente la protección que se recaba. Podrá, pues, llevarse a la práctica con los medios, proporciones, tiempos, temperaturas y aparatos más adecuados, por quedar todo ello comprendido en el espíritu de las reivindicaciones.

- - -

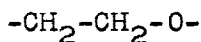
N O T A

5. Descrito el objeto de la invención se declara nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridades suizas nº 20722 del 10 de Junio de 1955 y nº 33265 del 15 de Mayo de 1956.

10. 1. Procedimiento para teñir fibras que contienen nitrógeno, particularmente lana, caracterizado porque ésta es teñida en baño acuoso con ftalocianinas de cobre sulfonadas, en presencia de compuestos que presentan a lo menos un átomo de nitrógeno básico, al cual está enlazado a lo menos un radical que contiene una cadena de éter poliglicólico, a cuyo efecto la molécula contiene a lo menos cuatro grupos



2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se tiñe con compuestos con átomos de nitrógeno básicos que contienen grupos



20. 3. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque se tiñe con compuestos con átomo de nitrógeno básico que contienen a lo menos un radical alifático o alicíclico de a lo menos 8 átomos de carbono enlazados entre sí.



229353

4. Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque se tiñe con compuestos con átomo de nitrógeno básico que contienen a lo menos un radical alifático con 12 átomos de carbono, enlazados uno con otro.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el baño tintóreo contiene aun un producto de condensación de óxido de alqueno y de un oxicompuesto de peso molecular superior.
6. Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque el baño tintóreo contiene un éter poliglicólico de un alcohol alifático de peso molecular superior.
7. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque el baño tintóreo contiene un éter poliglicólico de un alcohol alifático con una cadena no ramificada de 12 hasta 18 átomos de carbono y 30 a 40 grupos $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$.
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque se tiñe en baño ácido.
9. Procedimiento para el teñido de fibras que contienen nitrógeno.
20. Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de doce hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, de Barcelona a 9 de Junio de 1956.

CIBA SOCIETE ANONYME

p.a. JAIME ISERN

p. p.

tr: jpt
o/mp.