

AÑO 1959

Expediente núm.



247815

# REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

**PATENTE DE** INVENCION

## MEMORIA DESCRIPTIVA

*que se acompaña a la solicitud de*

una **PATENTE DE INVENCION** por 20 años, en España

*a favor de*

CIBA SOCIETE ANONYME, de nacionalidad

SUIZA domiciliado en BASILEA (SUIZA)

calle de - - - - - núm. - - - - -

*por:*

PROCEDIMIENTO PARA TEÑIR FIBRAS QUE CONTIENEN NITROGENO

Nº 12232

Agente Sr. JAIMÉ ISERN MIRALLES



247815

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

por "PROCEDIMIENTO PARA TEÑIR FIBRAS QUE CONTIENEN NITRÓGENO",  
a favor de la firma suiza CIBA SOCIÉTÉ ANONYME, residente en  
BASILEA (Suiza).

- / -

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimiento pa-  
ra teñir fibras que contienen nitrógeno.

Se ha encontrado que las fibras que contienen nitróge-  
no, aptas para el teñido con colorantes ácidos, pueden ser te-  
ñidas de modo ventajoso, si son tratadas en medio acuoso con  
colorantes que contienen por lo menos dos grupos de ácido sul-  
fónico, y son aptas para entrar en combinación química con  
las fibras, en presencia de compuestos que presentan por lo  
menos un átomo de nitrógeno básico, al cual está enlazado por  
lo menos un radical que contiene una cadena de éter poliglicó-

5.

10.



247815

lico, a cuyo efecto la molécula contiene por lo menos tres grupos  $-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{O}-$  y por lo menos cuatro átomos de carbono que no pertenecen a un grupo de esta naturaleza.

5. Según el presente procedimiento pueden ser teñidas las fibras que contienen nitrógeno y pueden ser teñidas de modo usual con colorantes ácidos, por ejemplo la seda, fibras poliámídicas a base de epsilon-caprolactamo, o las a base de ácido adípico y hexametilendiamina. Como particularmente ventajoso se muestra el procedimiento en la tintura de la lana, eventualmente en mezcla con otras fibras nitrogenadas o exentas de nitrógeno.

10. Los colorantes con los que las fibras son teñidas tienen que presentar por lo menos un grupo apto para reaccionar, o bien un sustituyente apto para reaccionar. Por lo demás pueden pertenecer a las clases de colorantes más diversas, por ejemplo entran en consideración colorantes de estilbena, colorantes de perinona, colorantes de imida de ácido peridicarboxílico, nitrocolorantes, colorantes de trifenilmetano, ftalocianinas, pero ante todo los colorantes ácidos de antraquinona y azoicos, o sea mono- o poliazocolorantes tanto exentos de metal, como asimismo metalizables y que contienen metal, los cuales presentan agrupaciones o un sustituyente aptos para reaccionar con las fibras que contienen nitrógeno. Los colorantes contienen por lo menos dos grupos de ácido sulfónico, lográndose resultados particularmente buenos, por regla general, con colorantes que presentan tres grupos de ácido sulfónico.

15. Entre los grupos aptos para reaccionar, o sustituyentes, mencionados han de mencionarse por ejemplo el grupo etilenoimido, grupos epoxi, la agrupación vinílica en un grupo de vinylsulfonilo o en el radical de ácido acrílico, y ante todo, aque-
- 20.
- 25.
- 30.



247815

llos substituyentes lábiles que son fácilmente dissociables bajo arrastre del par de electrones de enlace.

Como substituyentes lábiles que son dissociables bajo arrastre del par de electrones de enlace, pueden ser menciona-

5.

dos por ejemplo grupos de ésteres fosfóricos o sulfúricos en enlace alifático, grupos de fluoruro de ácido sulfónico, grupos sulfoniloxi en enlace alifático y, ante todo, átomos de halógeno, particularmente un átomo de cloro lábil. Estos substituyentes lábiles convenientemente se encuentran en posición

10.

gamma o beta de un radical alifático que está enlazado directamente o por un grupo amino, sulfonilo, o sulfonamido, con la molécula de colorante; en los colorantes que entran en cuenta que contienen átomos de halógeno como substituyentes lábiles

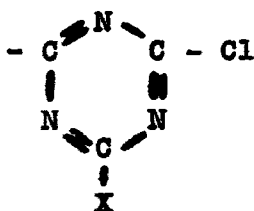
15.

estos átomos de halógeno sustituíbles pueden encontrarse asimismo en un radical acilo alifático (por ejemplo en posición beta de un radical propionilo), o preferentemente en un anillo heterocíclico, a cuyo efecto en este caso citado en último lugar entran en consideración tanto los colorantes que presentan

20.

un anillo heterocíclico monohalogenado, por ejemplo un radical de 1,3,5-triazina monoclorado, como el radical de 1,3,5-triazina de fórmula

1)



en la que X significa un radical alkilo, arilo, aralkilo, alkilmercapto o arilmercapto, pero particularmente un grupo amino eventualmente substituído o un grupo oxi, preferentemen-



te substituído, como asimismo <sup>217815</sup> colorantes con un radical de diclorotriazina, o colorantes con un radical de dicloropirimidina.

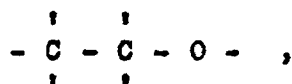
5. Un gran número de colorantes de la naturaleza indicada es conocido, o puede ser preparado según métodos conocidos de por sí, por ejemplo a base de componentes de colorantes que ya contienen los substituyentes lábiles indicados, o incorporando estos substituyentes lábiles, o bien radicales que presentan tales substituyentes lábiles, después de la elaboración del colorante, según métodos conocidos de por sí, en la molécula de colorante. Así por transposición de colorantes azoicos o de antraquinona que contienen un grupo -OH-, -SH- o ante todo -NH<sub>2</sub>-, apto para reaccionar, se obtiene por ejemplo con cloruro de clorcacetilo, con cloruro de beta-bromo-, o bien beta-cloro-propionilo, o anhídrido cloropropiónico, con cloruro de cianuro, o con productos de condensación primarios a base de cloruro de cianuro que contienen dos átomos de cloro y en lugar del tercer átomo de cloro del cloruro de cianuro un radical orgánico, productos de condensación valiosos que aún contienen un átomo de cloro substituíble y que se prestan para la tinctura según el presente procedimiento. El grupo de colorantes a utilizar según la invención que presenta un grupo oxi sulfonilado, pueden ser preparados por ejemplo, transponiendo 1 mol de un colorante que contiene un grupo oxialkilo, vg. un grupo sulfon-N-oxialkilamido, o un ácido beta-oxialkilsulfónico, con por lo menos un mol de un halogenuro de ácido sulfónico orgánico, por ejemplo cloruro de ácido p-toluensulfónico, cloruro de bencensulfonilo, o cloruro de etansulfonilo, o con ácido sulfúrico concentrado o bien con ácido clorosulfónico, de tal manera que el grupo oxi es acilado.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



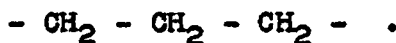
247815

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

5.

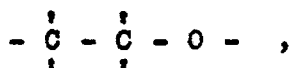


pudiendo estar enlazada al átomo de nitrógeno directamente o por un eslabón de puente, por ejemplo un radical alquileo como el radical

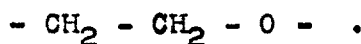


La molécula del compuesto de nitrógeno debe contener por lo menos tres grupos

10.



preferentemente grupos



El compuesto de nitrógeno, además, debe contener por lo menos cuatro átomos de carbono que no pertenezca a un grupo de esta naturaleza. Así, puede contener aún ventajosamente por lo menos un radical alifático o alicíclico con por lo menos 8 átomos de carbono enlazados entre sí, preferentemente un radical alifático con por lo menos 12 átomos de carbono enlazados entre sí; además, también un radical aromático con ca-

15.



247815

dena lateral alifática, enlazado al átomo de nitrógeno básico por un átomo de arilcarbono.

5. De lo antes expuesto resulta que en el presente procedimiento se utiliza como compuestos nitrogenados de la naturaleza indicada convenientemente productos reaccionales de por lo menos tres moles de un óxido de alfa,beta-alquileno por 1 mol de un compuesto orgánico que presenta por lo menos un grupo amino primario o secundario básico, o un grupo amino terciario básico y, además, todavía un grupo hidroxilo alcohólico, sus sales, o sales de amonio cuaternarias derivadas de las mismas.

10. Como materias de partida para la preparación de productos reaccionales de esta naturaleza entran en consideración óxidos de alfa,beta-alquileno, como óxido de etileno, óxido de propileno, o glicido. Se obtiene productos particularmente valiosos a base de óxido de etileno.

15. Como compuestos orgánicos que presentan por lo menos un grupo amino primario o secundario básico, o un grupo amino terciario básico y, además, todavía un grupo hidroxilo alcohólico, pueden ser aplicadas aminas de la serie alifática, además de la aromática y alicíclica. De la serie alifática se cita: monoaminas, vg. dietil-, butil-, hexilamina, dodecilamina, cetil-, oleil-, octadecilamina, araquidilamina, behenilamina, mezclas de estas monoaminas, además poliaminas como etilendiamina, propilendiamina, trietilentetramina o las correspondientes N-alkil-poliaminas con radicales alkilo de peso molecular más alto que contienen 8 a 22 átomos de carbono. También se puede recurrir a derivados básicos de tales aminas; como ésteres de oxiaminas con ácidos grasos superiores, por ejemplo éster trietanolamínico del ácido graso del coco, o amidas parciales de

20.

25.

30.



247815

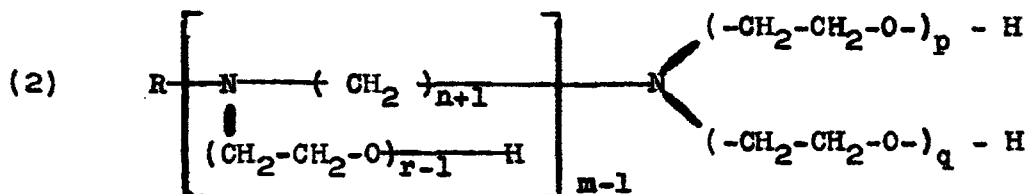
5. poliaminas con ácidos grasos, por ejemplo trietilentetramina monoacilada con ácido graso de coco. De las aminas de la serie aromática entran en consideración ante todo aminas de las series bencénica y de las naftalinas con cadenas laterales al-  
kílicas con por ejemplo 8 hasta 18 átomos de carbono. De la serie alicíclica se recurre preferentemente a aminas resinosas como la abietilamina, abietilmetilamina, a la mezcla amínica correspondiente al aceite tállico que, además de alquilaminas superiores, contiene también aminas de resina, o a la abietil-  
10. amina hidrogenada. Además pueden servir como materia prima, también las amidinas como la amidina del ácido láurico, o del ácido esteárico.

15. Son productos apropiados para las finalidades de la presente invención los obtenibles por reacción de 1 mol de una amina con por lo menos 3 moles, por ejemplo 3 hasta 20 moles, de un óxido de alquileo, 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 4,  
20. 8 o 16 moles de óxido de etileno, el producto de transposición a base de monoalkilpropilendiamina, cuyo radical alkilo corresponde al radical de los ácidos grasos sebácicos con 8 moles de óxido de etileno, el producto de transposición a base de monoalkilpropilendiamina, cuyo radical alkilo no es ramificado  
25. y contiene 16 a 18 átomos de carbono, y 6 moles de óxido de etileno.

De lo antes expuesto se desprende que los compuestos de nitrógeno de fórmula



247815



son particularmente apropiados para el presente procedimiento, en cuya fórmula significan

**R** un radical hidrocarburo, alifático, preferentemente no ramificado, con por lo menos 12, preferentemente 16 a 22 átomos de carbono,

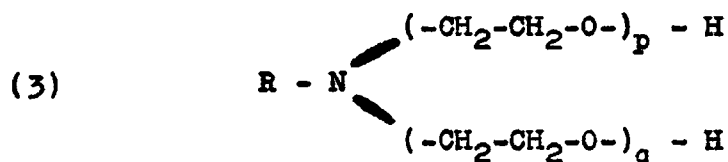
5.

**m** y **n** números enteros por valor de a lo sumo 2, y

**p, q** y **r** números enteros, a cuyo efecto la suma  $p + q + (m-1)(r-1)$  asciende por lo menos a 3, y a lo sumo 20.

10.

Además se aprecia que los compuestos de nitrógeno de fórmula



se prestan particularmente bien para el presente procedimiento, en cuya fórmula significan

**R** un radical hidrocarburo alifático, no ramificado, con por lo menos 12, preferentemente 16 a 20 átomos de carbono, y

15.

**p** y **q** números enteros, a cuyo efecto la suma  $p + q$  asciende a por lo menos 3 y, preferentemente, 8 a 16.

En lugar de los compuestos con grupos oxialkilo libres se puede utilizar como medios auxiliares en el presente procedimiento tintóreo también los ésteres ácidos de ácidos polibásicos, por ejemplo del ácido fosfórico o sulfúrico, que se de-

20.



247815

rivan de estos compuestos de oxialkilo, o bien las sales hidrosolubles de estos ésteres, por ejemplo las sales alcalinas o las del amoníaco, o de aminas.

5. La preparación de los productos de acumulación de óxido de etileno tiene lugar con arreglo a los métodos usuales para la preparación de productos de esta naturaleza. Puede efectuarse por ejemplo por transposición de los componentes en caliente. Convenientemente el óxido de alquileno no es adicionado a la vez a la amina, sino paulatinamente, añadiendo o
10. bien incorporando a ésta el óxido de alquileno por ejemplo en estado gaseoso o líquido al compuesto amínico a una temperatura a la que el óxido de alquileno entra en reacción, por ejemplo a 50 hasta 200°. Se puede operar eventualmente en vaso cerrado y bajo presión ventajosamente a 2 hasta 10 atmósferas efectivas.
15. 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 alcalinos o sales alcalinas de ácidos carboxílicos de bajo peso molecular.
20. Los productos de condensación que se aplican según el invento son solubles en agua, o fácilmente dispersables en ella. La hidrosolubilidad puede intensificarse, eventualmente, por introducción de grupos que aumentan la hidrosolubilidad. Así, se puede aplicar, por ejemplo sales de amonio cuaternarias que
25. presentan cadenas alquilenglicólicas derivadas de óxidos de alfa,beta-alquileno y que son obtenidas con los óxidos de alquileno por ejemplo mediante adición de medios alquiladores, a los productos de transposición de las aminas primarias, secundarias y terciarias de la naturaleza mencionada al principio. Se
30. cita la sal de amonio cuaternaria que se origina si se cuater-



247815

niza el producto de transposición de oleilamina con 6 hasta 10 moles de óxido de etileno mediante sulfato de dimetilo.

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

10. El presente procedimiento se muestra como ventajoso, tanto en el teñido propiamente dicho, como asimismo en la estampación. Al teñir de baños acuosos, las cantidades de las materias a adicionar en el presente procedimiento a los baños tintóreos puede oscilar dentro de límites relativamente amplios. La cantidad de colorante depende desde luego de la intensidad de color deseada. Es recomendable adaptar la cantidad del compuesto nitrogenado a la del colorante de tal manera que la proporción cuantitativa sea de aproximadamente 1:8 hasta 1:2; ventajosamente se introduce aproximadamente 1/4 de la cantidad del colorante de compuesto de nitrógeno. La cantidad de compuesto nitrogenado, no obstante, incluso en las coloraciones claras, para las que -referido al peso de fibra- se utiliza menos de 1% de colorante, ha de ser por lo menos de 1/4% (igualmente referido al peso de fibra).

25. Además se muestra como conveniente teñir en medio débilmente ácido de modo que el pH del baño tintórico es de aproximadamente 3 hasta 6, preferentemente 4 a 5. Este pH, ventajosamente puede ser ajustado por adición de ácido acético, en caso deseado, asimismo, de ácido fórmico o sulfúrico. También se recomienda, añadir sulfato sódico al baño tintórico.

30. Como es generalmente usual al teñir fibras que contienen



247815

5. nitrógeno, particularmente la lana, se opera a temperatura aumentada, convenientemente comenzando el proceso tintóreo propiamente dicho a unos 50 hasta 80<sup>o</sup>, calentando a temperatura de ebullición y continuando y terminando el mismo a esta temperatura. Sin embargo, se ha mostrado que en el presente procedimiento, incluso para el teñido de la lana, no es necesario en absoluto acercarse mucho o enteramente a la temperatura de ebullición del baño tintóreo. Por regla general, se logra prácticamente los mismos buenos resultados, si el proceso tintóreo es llevado a cabo marcadamente por debajo de la temperatura de ebullición, por ejemplo a temperaturas entre 80 y 90<sup>o</sup>.

10. Para que el efecto del compuesto nitrogenado se produzca con seguridad desde el principio, es recomendable introducir el material a teñir en el baño que contiene el ácido, eventualmente sulfato sódico, así como el medio auxiliar, es decir, el compuesto nitrogenado, a temperatura ambiente, o a lo sumo a temperatura moderadamente aumentada, calentar el baño tintóreo, y adicionar en caliente por ejemplo a 50-80<sup>o</sup>, el colorante en forma de una solución acuosa.

15. Los colorantes a utilizar en el presente procedimiento, como es sabido, se prestan en primera línea para la tintura y la estampación de materiales celulósicos según métodos particulares, aunque en parte ya hayan sido propuestos para el teñido de la lana. Un gran número de estos colorantes, particularmente los que tienen más de dos grupos de ácido sulfónico, de por sí son muy poco apropiados o son prácticamente inservibles para la tintura de fibras que contienen nitrógeno, puesto que suministran no sólo coloraciones desiguales, sino ante todo muy débiles y que también se desarrollan muy despacio.

20. Por cierto, es sabido que el poder igualador de coloran-
- 30.



247315

- tes para lana que igualan mal puede ser mejorado por la adición de compuestos de acumulación de óxido de etileno de ciertos oxo o aminocompuestos. Al efecto, no obstante, se trata de tales colorantes, cuya aptitud para la tintura de fibras que contienen nitrógeno está basada únicamente en el proceso normal de desarrollo, y que no presentan grupos aptos para reaccionar con el material fibroso. Es absolutamente sorprendente que con los colorantes a utilizar aquí, aptos para la reacción con el material fibroso, en los cuales tiene lugar un proceso tintóreo de principio distinto al de los colorantes ácidos sin substituyentes aptos para reaccionar, se pueda lograr, por la adición del compuesto nitrogenado, un efecto tal que la velocidad de desarrollo es marcadamente intensificada y esencialmente aumentado el rendimiento de color logable, de manera que con colorantes de por sí inservibles son obtenidas coloraciones muy valiosas, iguales, que se distinguen por buenas propiedades de solidez y, en general, por tonos de color particularmente puros.
- 5.
- 10.
- 15.

- El presente procedimiento, además, es muy apropiado asimismo para la estampación llamada "vigoureux" sobre cinta peinada de lana. Las pastas de estampación necesarias al efecto contienen, aparte de por lo menos un colorante y un medio auxiliar de la composición reseñada, espesantes, por ejemplo tragacanto o goma británica. Han de presentar también un contenido en ácido, por ejemplo ácido acético. Además pueden contener aún adiciones ulteriores, usuales en las pastas de estampación, por ejemplo aceite de trementina, medios hidrótrofos como urea y/o medios que impiden la reducción, como nitrobenzen-sulfonato sódico.
- 20.
- 25.

- Por lo demás se puede proceder del modo usual en la estampación "vigoureux". Después de la estampación se vaporiza por ejemplo a presión atmosférica, ventajosamente con por lo
- 30.



247815

menos una interrupción, durante 40 hasta 120 minutos.

Las estampaciones "vigoureux" obtenidas se distinguen por buen rendimiento de color y muy buenas propiedades de solidez, particularmente buena solidez en el período de vida, solidez al sobreteñido ácido, y solidez a las gotas de agua.

5.

Para la estampación directa a madejas o hilo de lana, por lo demás, generalmente es necesario clorar la lana antes de la estampación para hacerla más apta para absorber el colorante. La engorrosa fase operatoria de la cloración puede quedar suprimida, si la lana es estampada según el presente procedimiento, es decir, con las pastas de estampación que contienen colorantes y compuestos nitrogenados de la composición indicada al principio, así como los componentes usuales por lo demás.

10.

En los ejemplos siguientes, en tanto que no se indique otra cosa, las partes significan partes en peso, los porcentajes tantos por ciento en peso, y las temperaturas están indicadas, como en la descripción anterior, en grados Celsius.

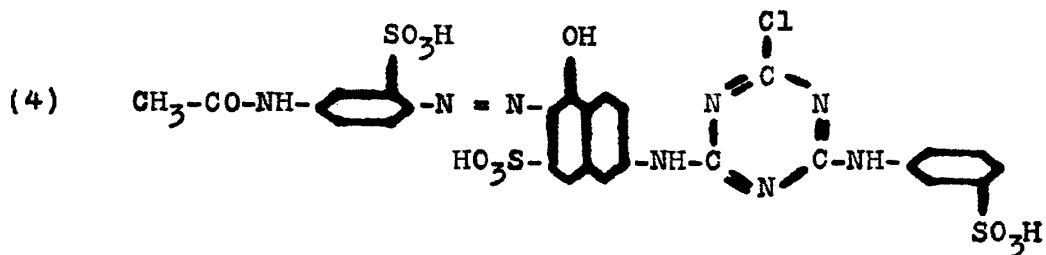
15.

E J E M P L O 1.

100 partes de hilo de lana para labores, 3000 partes de agua, 10 partes de sulfato sódico cristalizado, 6 partes de ácido acético al 40%, y 0,5 partes del producto de acumulación, descrito a continuación, a base de oleíamina y óxido de etileno, son calentadas a 80°. A este baño se añade una solución de 2 partes del colorante de fórmula

20.

25.





247815

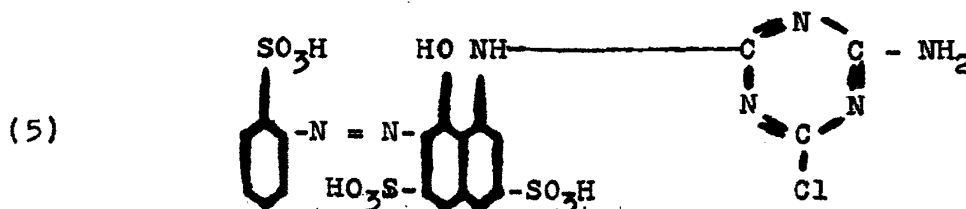
5. en poca agua. En el transcurso de media hora el baño es calentado a temperatura de ebullición y entonces se sigue tñiendo durante una hora a ebullición. Seguidamente la lana es enjuagada y secada. Se obtiene una coloración de un rojo escarlata de tono muy puro. Sin la adición del producto de acumulación de óxido de etileno se obtiene una tintura picada, débil, prácticamente inservible.

El producto de acumulación de óxido de etileno es preparado del modo siguiente:

10. 100 partes de oleilamina técnica son mezcladas con una parte de sodio finamente dispersado y calentadas a 140°, después de lo cual se introduce óxido de etileno a 135-140°. Tan pronto como el óxido de etileno es absorbido rápidamente, se disminuye la temperatura reaccional a 120-125° y se continúa con la introducción del óxido de etileno hasta la absorción de 113 partes de óxido de etileno. El producto reaccional así obtenible, es prácticamente soluble claramente en agua.

E J E M P L O 2.

20. 100 partes de cinta peinada de lana, 2000 partes de agua, 4 partes de ácido acético al 40% y 0,25 partes del producto de acumulación de óxido de etileno descrito en el último párrafo del ejemplo 1, son calentadas a 60°. Entonces son adicionadas 3 partes del colorante de fórmula



25. disuelto en poca agua. Dentro de media hora se apura a ebullición y entonces se tñe ulteriormente hirviendo durante una hora. Seguidamente la coloración es enjuagada y secada. Se ob-

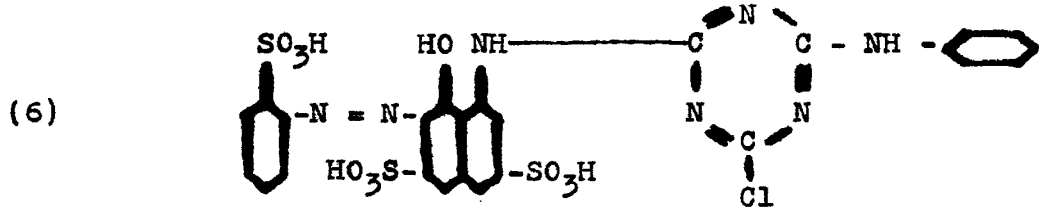
247815



tiene una coloración roja muy pura. Sin adición del producto de acumulación de óxido de etileno la coloración se hace alterada y el tono esencialmente más débil.

Se obtiene una coloración similar, utilizando el colorante de fórmula

5.



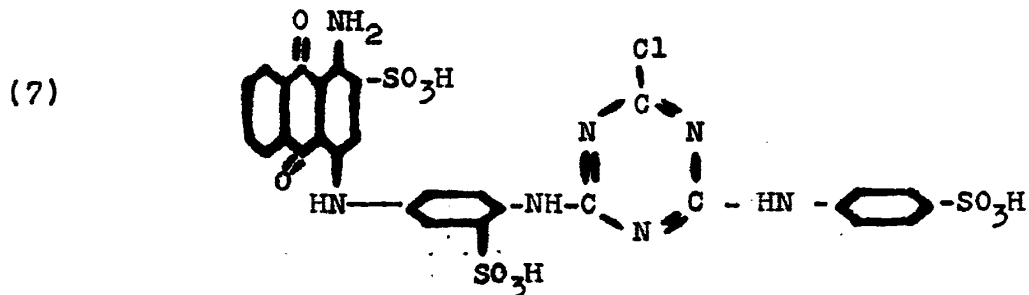
Se obtiene prácticamente la misma coloración, si después de la adición del colorante se aumenta la temperatura solamente a 85° y si entonces se sigue tñiendo ulteriormente a esta temperatura.

10.

EJEMPLO 3.

En un baño tintóreo a base de 4000 partes de agua, 5 partes de ácido acético al 40%, 10 partes de sulfato sódico cristalizado, 0,25 partes del producto de acumulación de óxido de etileno, descrito en el último párrafo del ejemplo 1, y 2 partes del colorante de fórmula

15.



se introduce a 60° 100 partes de madejas de lana, se calienta durante media hora a ebullición y se tñe ulteriormente hirviendo durante 1 hora. Seguidamente se enjuaga y seca. Se obtiene una coloración azul igualada. Sin la adición del producto de



247815

acumulación de óxido de etileno la tintura resulta picada, desigual y técnicamente inservible.

E J E M P L O 4.

5. Se prepara con el colorante de fórmula (6) una pasta de estampación de la composición siguiente:

- 30 partes de colorante,
- 50 partes de urea,
- 180 partes de espesante de tragacanto 60:1000,
- 25 partes de producto de acumulación de óxido de etileno descrito en el último párrafo del ejemplo 1,
- 10. 15 partes de ácido acético al 80%,
- 20 partes de aceite de trementina,
- $$\frac{680}{1000}$$
 partes de agua

15. Con esta pasta se produce de modo usual una estampación "vigoureux" sobre cinta peinada de lana. La lana estampada seguidamente es vaporizada dos veces durante 45 minutos cada vez a presión atmosférica, entonces primero se enjuaga con agua a 40° y después a 80°, y se acaba de modo usual.

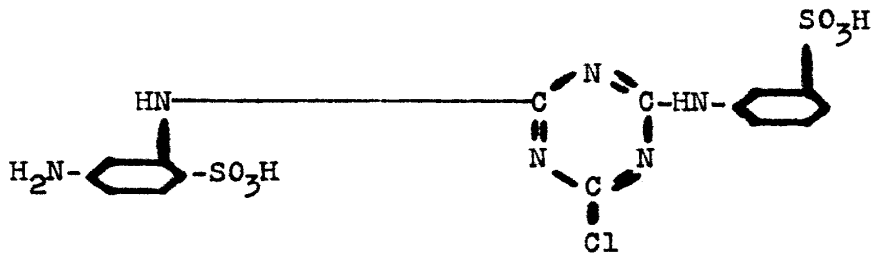
20. El estampado "vigoureux" rojo, así obtenido, se distingue por muy buenas propiedades de solidez, a cuyo efecto ha de mencionarse, ante todo, la solidez en el período de vida, solidez al sobreteñido ácido y la solidez a las gotas de agua.

25. En lugar del colorante de fórmula (6) también se puede utilizar los siguientes colorantes:

- a) El colorante que es obtenido mediante condensación de 1 mol de cloruro de ácido ftalocianintetrasulfónico-cobre con 1 a 2 moles del compuesto de fórmula

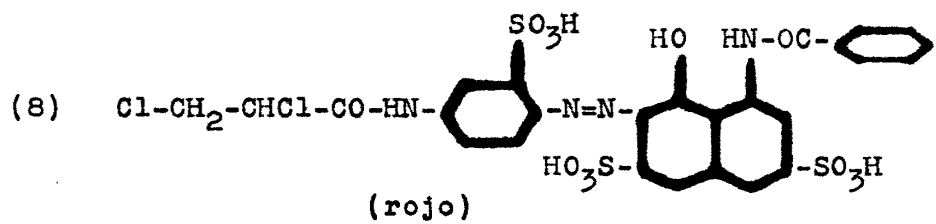


247815

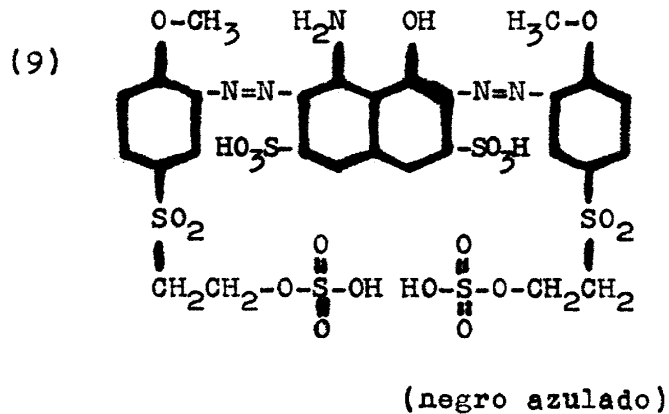


(azul turquesa);

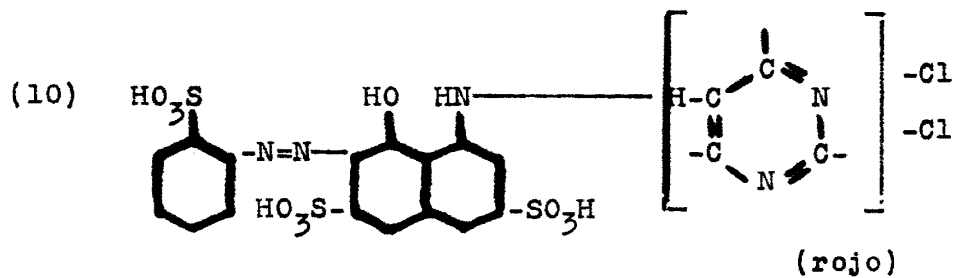
b) el colorante de fórmula



c) el colorante de fórmula



d) el colorante de fórmula





247815

E J E M P L O 5.

5. En un baño tintóreo a base de 4000 partes de agua, 5 partes de ácido acético al 40%, 0,5 partes del producto de transposición de octadecilamina y 4 moles de óxido de etileno, y 2 partes del colorante de fórmula (5), se introduce a 60° 100 partes de madejas de lana, se calienta dentro de media hora a ebullición y se tinte ulteriormente durante una hora hirviendo. Seguidamente es enjuagado y secado. Se obtiene una coloración de un rojo subido, igual.
10. En vez del producto de transposición de octadecilamina y 4 moles de óxido de etileno, pueden utilizarse asimismo los siguientes productos de acumulación de óxido de etileno:
15. a) N-alkil-propilendiamina, cuyo radical alkilo corresponde a los radicales de los ácidos grasos sebácicos, + 8 moles de óxido de etileno,
- b) N-alkil-propilendiamina, cuyos radicales alkilo no están ramificados y son saturados y contienen 16 hasta 18 átomos de carbono, + 6 moles de óxido de etileno.
20. c) mezcla de behenilamina y araquidilamina + 8 a 20 moles de óxido de etileno,
- d) mezcla de las aminas obtenibles por reducción de las amidas de ácido graso sebácico + 6 a 8 moles de óxido de etileno,
- e) N-dodecil-propilendiamina + 6 moles de óxido de etileno,
25. f) dodecilamina + 3 moles de óxido de etileno,
- g) dodecilamina + 3 moles de óxido de propileno. Este producto de acumulación de óxido de propileno es preparado del modo siguiente:
30. 24 partes de dodecilamina técnica son calentadas a 160° en presencia de 0,13 partes de sodio finamente dispersado, en corrien-

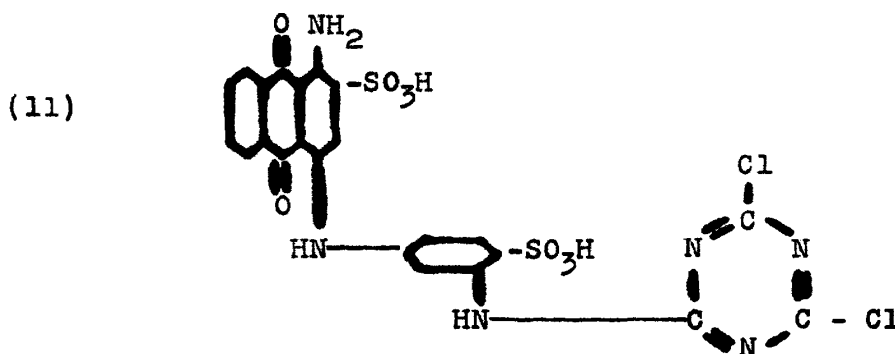


247815

te de nitrógeno. Seguidamente se introduce óxido de propileno gaseoso hasta que hayan quedado absorbidas 19,5 partes del mismo.

EJEMPLO 6.

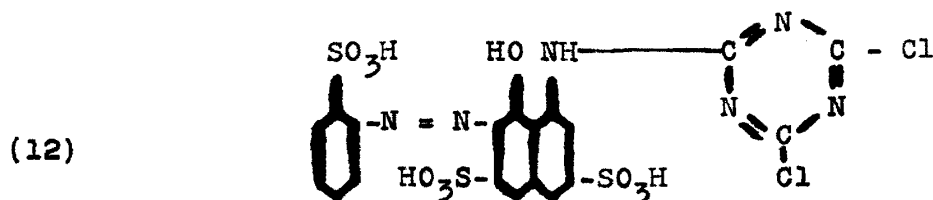
5. En un baño tintóreo a base de 4000 partes de agua, 5 partes de ácido acético al 40%, 0,5 partes del producto de acumulación de óxido de etileno descrito en el último párrafo del ejemplo 1, y 2 partes del colorante de fórmula



10. se introduce a 60° 100 partes de madejas de lana, se calienta dentro de media hora a ebullición y se tinte ulteriormente hirviendo durante una hora. Seguidamente se enjuaga y seca. Se obtiene una coloración azul igualada.

En vez de teñir con el colorante de fórmula anterior,

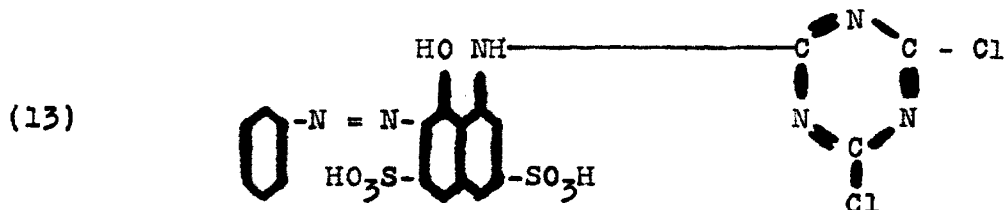
15. la lana puede ser teñida, asimismo, con el colorante de fórmula





o con el de fórmula

247815



de la manera indicada, a cuyo efecto se obtiene tonos rojos igualados.

5. En vez de hacerlo a temperatura de ebullición, se puede teñir también a 85°, obteniendo así, igualmente, tonos de color iguales.

EJEMPLO 7.

10. En un frasco tintóreo que contiene 6 partes de ácido acético al 40%, 2 partes del colorante de fórmula (5) y 1 parte del medio auxiliar, cuya preparación se describe más adelante bajo a) en 4000 partes de agua, se introduce a 50° 100 partes de madejas de lana, se hace subir la temperatura paulatinamente al punto de ebullición y se tiñe ulteriormente durante una hora a temperatura de ebullición. La lana seguidamente es enjuagada con agua fría y secada. Se obtiene una coloración igualada de un rojo puro. Sin la adición del medio auxiliar se obtiene una tintura picada, prácticamente inservible.

15. Se logra un buen efecto de igualación similar, si se tiñe la lana del modo indicado, por empleo simultáneo del medio auxiliar mencionado, con el colorante de fórmula (7).

20. El medio tintóreo auxiliar es preparado como sigue:

a) Se hace reaccionar 79 partes de una mezcla de amina grasa (3/10 moles), consistente en 30% de hexadecilamina, 25% de octadecilamina, y 45% de octadecenilamina, en presencia de

247815



0,8 partes de sodio, con óxido de etileno hasta que hayan quedado absorbidas 106 partes (24/10 moles) de óxido de etileno.

La temperatura reaccional, al principio es de 140 a 150°, pudiendo ser bajada paulatinamente a 120-125°.

5. 30,75 partes (1/20 mol) del compuesto de aducción de óxido de etileno obtenido son mezcladas en un matraz agitador a 60° dentro de 15 minutos con 5,4 partes de urea, y entonces dentro de 30 minutos con 5,4 partes de ácido sulfamínico (1/20 mols + 10%) y mantenidas en la corriente de nitrógeno durante 5 a 6 horas en el baño maría en ebullición.

10.

El producto obtenido (41 partes) es bien soluble en agua y presenta reacción neutra.

Se logra resultados similares, si se tiñe la lana del modo indicado en el primer párrafo de este ejemplo, utilizando no obstante, en lugar del medio auxiliar, cuya preparación está descrita bajo a), uno de los medios auxiliares obtenibles de la siguiente manera:

15.

b) En un matraz son cargadas juntamente 31,2 partes de urea y 27.6 partes de fosfato de urea (unos 17/100 moles) y calentadas. A partir de 70° es calentado ulteriormente en 1 a 1 1/2 hora bajo agitación a 155°, manteniendo durante 30 minutos a 155-160°, y dejando enfriar entonces a unos 130°. Entonces se adiciona 49,2 partes (8/100 mols) del producto de aducción de óxido de etileno descrito bajo a) y el conjunto es mantenido en la corriente de nitrógeno durante 2 horas a 140-145°. Después del enfriamiento a 110° se mezcla con agua y ajusta a un peso final de 196 partes, a cuyo efecto se origina una solución clara que presenta reacción neutra (al 25%, referido al producto de aducción de óxido de etileno).

20.

25.

30.

c) 79 partes de la mezcla de amina grasa mencionada bajo a) son transpuestas del modo indicado con óxido de etileno en



247313

presencia de 0,8 partes de sodio, hasta que hayan quedado absorbidas 53 partes de óxido de etileno.

5. 43,8 partes (1/10 mol) del compuesto de aducción de óxido de etileno obtenido son transpuestas del modo indicado bajo a) con 10,75 partes de urea y 10,75 partes de ácido sulfamínico; peso final 64,9 partes.

E J E M P L O 8.

Se prepara una pasta de estampación de la siguiente composición:

10. 30 partes del colorante de fórmula (6)  
200 partes de urea  
500 partes de espesante de tragacanto 80:1000  
60 partes de ácido acético al 40%  
15 partes de producto de acumulación de óxido de etileno descrito en el último párrafo del ejemplo 1  
15. 10 partes de m-nitrobencensulfonato sódico  
185 partes de agua  
1 000 partes

20. Se estampa del modo usual un tejido de lana no clorado y se vaporiza en el vaporizador en estrella durante 15 minutos o en un vaporizador continuo. Seguidamente es enjuagado con agua y acabado de la manera usual. Se obtiene sitios de estampado rojos, intensos e iguales. Sin la adición del producto de acumulación de óxido de etileno las estampaciones  
25. son de color débil y picado, y prácticamente inservibles.





247815

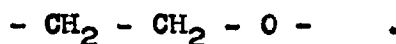
rizado porque se utiliza colorantes que contienen por lo menos un átomo de cloro enlazado a un anillo de pirimidina, o a un anillo de 1,3,5-triazina.

5. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque se utiliza colorantes que contienen un radical de monoclora-1,3,5-triazina.

6. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque se utiliza colorantes que contienen un anillo de dicloro-1,3,5-triazina.

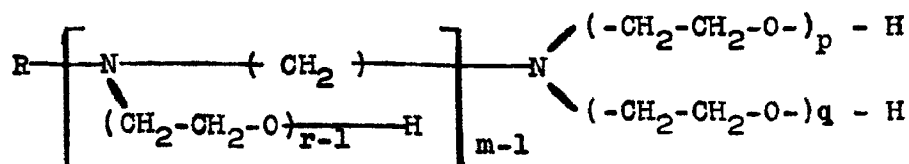
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque se utiliza colorantes que contienen por lo menos 2, preferentemente 3 grupos de ácido sulfónico.

8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque se utiliza compuestos con átomo de nitrógeno básico que contiene grupos



9. Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque se utiliza compuestos con átomo de nitrógeno básico que contiene por lo menos un radical alifático de por lo menos 8 átomos de carbono enlazados entre sí.

10. Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque se utiliza compuestos de nitrógeno básicos de fórmula





247815

en la que significan

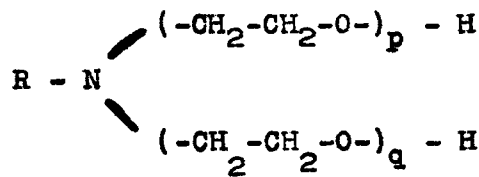
R un radical hidrocarburo alifático, preferentemente no ramificado con por lo menos 12, preferentemente 16 a 22 átomos de carbono,

5. m y n números enteros por valor de a lo sumo 2, y

p, q y r números enteros a cuyo efecto la suma  $p + q + (m-1)(r-1)$  asciende a por lo menos 3 y a lo sumo 20.

11. Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque se utiliza compuestos de nitrógeno básicos de fórmula

10.



en la que significan

R un radical hidrocarburo, alifático, preferentemente no ramificado con por lo menos 12, preferentemente 16 a 20 átomos de carbono, y

15. p y q números enteros, a cuyo efecto la suma  $p + q$  importa por lo menos 3, y preferentemente, 8 a 16.

12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque se utiliza como compuestos con átomo de nitrógeno básico ésteres ácidos de ácidos polibásicos que se derivan de compuestos nitrogenados de la fórmula indicada en la reivindicación 10 u 11, o bien sales hidrosolubles de estos ésteres.

20.

13. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque la cantidad del compuesto con átomo de nitrógeno básico constituye aproximadamente 1/4 de la cantidad de colorante, pero por lo menos un 0,25% del peso de la fibra.

25.

247815



14. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado porque el pH del baño tintóreo es de aproximadamente 3 a 6.

5. 15. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque la aplicación alcanza a la estampación llamada "vigoureux" (estampado vigoroso).

10. 16. Procedimiento según la reivindicación 15, caracterizado porque se estampa cinta peinada de lana con pastas de estampación que contienen, además de los colorantes y de los compuestos nitrogenados de la composición indicada en una de las reivindicaciones 1 y 2 a 9, aún espesante y ácido acético, así como eventualmente urea.

17. Procedimiento para teñir fibras que contienen nitrógeno.

15. Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de veintiséis hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 10 de Marzo de 1959

CIBA SOCIÉTÉ ANONYME

20.

p.a.

LOPE GIBERT SUAREZ