

257256



257256

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

por "PROCEDIMIENTO PARA TEÑIR FIBRAS NITROGENADAS TINGIBLES
CON COLORANTES ACIDOS", a favor de la firma suiza CIBA SOCIE-
TE ANONYME, domiciliada en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Para teñir fibras nitrogenadas, y en especial lana, so-
lamente dos clases de colorantes metalíferos han tenido hasta
ahora destacada importancia práctica, a saber, de una parte
los complejos crómicos 1:1 de los colorantes monoazoicos dota-
5. dos de grupos sulfónicos, y de otra parte los complejos 1:2,
crómicos y cobálticos, de colorantes azoicos, por lo general
monoazoicos, en los cuales la molécula del complejo (a la cual
se designará también, en adelante, como "el complejo" sencilla-
mente) en las dos moléculas de colorante azoico que participan
10. en la formación del complejo (moléculas que pueden ser iguales



257256

o distintas una de otra) presenta en total y a lo sumo un solo grupo sulfónico, o de preferencia ningún grupo sulfónico libre y tampoco ningún grupo carboxílico libre, es decir, que no participa en la formación del complejo; y en cambio presenta, por lo general, grupos sulfamidas o substituyentes de acción semejante, como grupos sulfo o de éster sulfónico.

5.

Los complejos 1:2 con más de un grupo ácido hidrosolubilizador en la molécula, por ejemplo los que tienen dos grupos sulfónicos o más de dos, se han demostrado en cambio hasta ahora, por lo general, como prácticamente inutilizables; tanto en baños intensamente ácidos como en baños débilmente ácidos dan sobre la lana no sólo tinturas sumamente irregulares y maculadas, sinó además tonos flojos y poco atractivos.

10.

Pueden obtenerse tinturas utilizables y hasta muy valiosas, de la intensidad de color que se quiera y con igualdad satisfactoria y buenas propiedades de solidez, si se producen estos complejos previamente sobre la fibra, o en muchos casos durante el teñido, a base de colorantes no metalíferos y agentes apropiados que desprendan metal. Se comprende por tanto fácilmente que este modo operatorio, que constituye el procedimiento de cromación ulterior o procedimiento de cromación en baño único, se siga empleando en la práctica en amplia extensión, a pesar de acompañarle notables desventajas e inconvenientes de realización técnica y a pesar de que es inevitable un manifiesto deterioro de la lana.

15.

20.

25.

El procedimiento que ahora se expone aquí permite teñir con uniformidad, en la intensidad de color que se quiera y de manera sencillísima las fibras nitrogenadas, y en particular la lana, con los complejos 1:2 de la clase mencionada y que de otro modo son inútiles para este objeto. Este proce-

30.



257256

- dimiento para teñir fibras nitrogenadas, tingibles con colorantes ácidos, se caracteriza por el hecho de que se tñen las fibras en baño acuoso con colorantes que se componen en esencia de compuestos complejos 1:2 crómicos o cobálticos de colorantes azoicos, los cuales presentan en la molécula del complejo metálico por lo menos dos grupos ácidos hidrosolubilizadores, en presencia de compuestos cationactivos.
- 5.
- De acuerdo con el procedimiento que aquí se expone pueden teñirse las fibras nitrogenadas que admiten la tinción con colorantes ácidos de la manera ordinaria, por ejemplo la seda, las fibras de poliamida a base de ϵ -caprolactamo y las a base de ácido adipínico y hexametilendiamina, El procedimiento demuestra ser sumamente ventajoso en el teñido de la lana, en ciertos casos mezclada con otras fibras nitrogenadas o no nitrogenadas. Para las fibras de poliamida el procedimiento se manifiesta también ventajoso por el hecho de que estas fibras quedan teñidas con el mismo tono y por lo general con la misma intensidad que la lana, mientras que en el procedimiento de cromación ulterior persiste sobre las fibras de poliamida, la mayoría de las veces, la tonalidad del colorante no cromado.
- 10.
- 15.
- 20.
- En calidad de colorantes se emplean compuestos complejos 1:2 de cromo o cobalto de colorantes azoicos, por ejemplo colorantes disazoicos y en particular colorantes monoazoicos, o sea complejos en los cuales dos moléculas de un colorante azoico o una molécula de cada uno de dos colorantes azoicos distintos entre sí están unidas a un átomo de cromo o cobalto. El complejo puede contener, por ejemplo, un colorante disazoico y un colorante monoazoico, o, de preferencia, dos moléculas de colorante monoazoico, iguales o distintas. El complejo debe contener además dos grupos ácidos hidrosolubilizadores, por
- 25.
- 30.



2572

lo menos, por los cuales hay que entender aquí grupos carboxílicos libres (catión $-\text{COO}$) o, en particular, grupos sulfónicos libres (catión $-\text{SO}_3$), mientras que los grupos carboxílicos que participan en la formación del complejo no deben considerarse grupos hidrosolubilizantes, ya que, enlazados de ese modo, no originan ya ninguna hidrosolubilidad. Los grupos hidrosolubilizadores pueden estar distribuidos en el complejo de cualquier modo. Por lo general es ventajoso que exista por lo menos un grupo sulfónico. Si el complejo contiene en total dos grupos hidrosolubilizantes y se designa por Me el metal formador de complejo y por F_1 y F_2 los dos colorantes, resultan representadas esquemáticamente, las siguientes posibilidades:

	2 $-\text{COOH}$	1 $-\text{COOH} +$ 1 $-\text{SO}_3\text{H}$	2 $-\text{SO}_3\text{H}$
un colorante contiene dos grupos hidrosolubilizadores, el otro colorante no contiene ningún grupo hidrosolubilizador	a) $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \diagup \\ \text{F}_1 \\ \diagdown \\ \text{Me} \\ \diagup \\ \text{F}_2 \\ \diagdown \\ \text{COOH} \end{array}$	c) $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \diagup \\ \text{F}_1 \\ \diagdown \\ \text{Me} \\ \diagup \\ \text{F}_2 \\ \diagdown \\ \text{SO}_3\text{H} \end{array}$	e) $\begin{array}{c} \text{SO}_3\text{H} \\ \diagup \\ \text{F}_1 \\ \diagdown \\ \text{Me} \\ \diagup \\ \text{F}_2 \\ \diagdown \\ \text{SO}_3\text{H} \end{array}$
ambos colorantes contienen cada uno un grupo hidrosolubilizador	b) $\begin{array}{c} \text{F}_1-\text{COOH} \\ \diagup \\ \text{Me} \\ \diagdown \\ \text{F}_2-\text{COOH} \end{array}$	d) $\begin{array}{c} \text{F}_1-\text{COOH} \\ \diagup \\ \text{Me} \\ \diagdown \\ \text{F}_2-\text{SO}_3\text{H} \end{array}$	f) $\begin{array}{c} \text{F}_1-\text{SO}_3\text{H} \\ \diagup \\ \text{Me} \\ \diagdown \\ \text{F}_2-\text{SO}_3\text{H} \end{array}$

Sumamente ventajosos resultan ser, entre otros aspectos por su fácil accesibilidad, los colorantes clasificados en e) y f), que contienen en la molécula del complejo colorante dos grupos sulfónicos, o en general los colorantes que presentan en la molécula del complejo dos grupos sulfónicos por los menos, de los cuales cabe destacar especialmente aquellos colorantes en que, como en los complejos clasificados en f), dos



257256

moléculas de colorante monoazoico, cada una de las cuales presenta por lo menos un grupo sulfónico, están unidas en forma compleja a un átomo de cromo o de cobalto.

5. Aparte de la diferencia entre F_1 y F_2 que se origina forzosamente en los casos a), c), d) y e), los colorantes F_1 y F_2 pueden poseer en todos los casos constitución igual o diferente. Por lo demás, la posición de los grupos hidrosolubilizadores en los colorantes F_1 y F_2 puede ser cualquiera; tales grupos pueden estar presentes en el radical del componente diazoico o azoico, y en ciertos casos también pueden estar presentes de dos a cuatro de ellos en el mismo radical. Una acumulación demasiado grande de grupos hidrosolubilizadores, sobre todo de grupos sulfónicos, es poco recomendable por lo general - en particular cuando el peso molecular es relativamente pequeño - porque a causa de ello pueden mermarse las propiedades de solidez a la humedad que tienen las tinturas. Sumamente favorable resulta, por ejemplo, la presencia de dos a cuatro grupos sulfónicos en el complejo.
10. En calidad de grupos formadores de complejos metálicos, los colorantes monoazoicos contienen de preferencia agrupaciones o,o'-dioxiazóicas o agrupaciones o-oxy-o'-carboxiazóicas. Pero también son posibles otros grupos formadores de complejos, como las agrupaciones o-oxy-o'-carboximetoxi o las agrupaciones o-oxy-o'-aminoazoicas.
15. Los colorantes azoico necesarios para la preparación de los complejos metalíferos pueden, por lo demás, obtenerse de la manera ordinaria, ya conocida, y de componentes diazóicos y azoicos conocidos. Por otra parte se conocen desde hace tiempo como colorantes para cromación numerosos colorantes azoicos de esta clase. Para la preparación de tales colorantes
- 20.
- 25.
- 30.

257256



azoicos entran en consideración, por ejemplo, o-oxy- u o-carboxiaminas de la serie bencénica y naftalínica, y como componentes azoicos en posición vecina a un grupo oxi (o bien a un grupo cetónico enolizable) oxibenzoles, oxinaftalinas, 2,4-dioxiquinolinas, pirazolonas y acetilaminobenzoles copulantes.

5.

En relación con esto cabe mencionar los siguientes componentes:

1. Componentes diazoicos sin grupos hidrosolubilizadores
(aquí pertenecen también, lógicamente, los ácidos o-aminocarboxílicos sin otros grupos hidrosolubilizadores)
2. Componentes diazoicos con grupos hidrosolubilizadores
3. Componentes azoicos sin grupos hidrosolubilizadores
4. Componentes azoicos con grupos hidrosolubilizadores

10.

Los complejos 1:2 para emplear en el procedimiento que aquí se expone pueden prepararse también de manera ordinaria, ya conocida, a base de colorantes monoazoicos no metalíferos, de preferencia por los métodos conocidos para la preparación de complejos 1:2 metálicos sin grupos hidrosolubilizadores.

15.

En la preparación de complejos simétricos en los cuales el átomo de metal está enlazado a dos moléculas iguales de colorante, se recomienda tratar los colorantes de tal manera y con tales agentes desprendedores de metal, como salicilato alcalino de cromo, acetato de cromo, tartrato sódico de cobalto, acetato o sulfato de cobalto, que se obtengan directamente los complejos deseados. También es adecuada la cromación con bicromato alcalino en presencia de agentes reductores.

20.

25.

Para la preparación de complejos asimétricos está indicado en general otro método, para obtener productos uniformes y no mezclas con una proporción notable de productos secundarios simétricos, que en parte no contienen ningún grupo hidrosolu-

30.



257256

- bilizador y por tanto son indeseables. En ese caso es conveniente preparar a base de uno de los dos colorantes destinados para la estructuración del complejo 1:2 asimétrico (de preferencia el que contiene los grupos hidrosolubilizadores, siempre que no sea este el caso para los dos) el complejo crómico 1:1 y a continuación hacer reaccionar este con el otro colorante no metalífero. Hay que señalar todavía que tanto los complejos 1:1 como los complejos 1:2 de colorantes o,o'-dioxiazóicos se pueden preparar no solamente a base de los propios colorantes o,o'-dioxiazóicos, sino también a base de los correspondientes colorantes o-oxi-o'-alcoxiazóicos. Para la preparación directa de complejos 1:2, y en particular para la preparación de los complejos 1:1 destinados a la transformación en complejos 1:2, pueden emplearse por consiguiente, en lugar de los compuestos o-oxidiazóicos, también los correspondientes compuestos o-alcoxidiazóicos y en particular los compuestos metoxi.

- La elaboración de los complejos 1:2 puede en ciertas circunstancias ocasionar ciertas dificultades porque esos compuestos son muy hidrosolubles. Los complejos que por este motivo no se pueden precipitar por salificación, pueden aislarse vaporizando la mezcla reaccional o por otros métodos apropiados, por ejemplo la adición de ciertos disolventes orgánicos miscibles con agua.

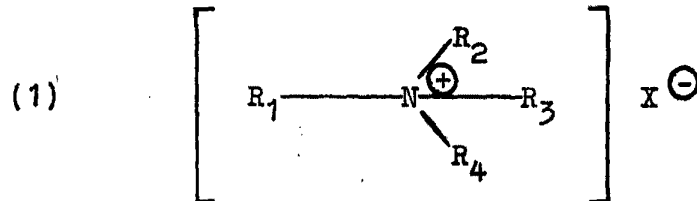
- En conformidad con el invento, en el procedimiento que aquí se expone se tiñe en presencia de compuestos cationactivos, de preferencia aquellos que deben su hidrosolubilidad exclusivamente a agrupaciones con átomos básicos de nitrógeno y que de preferencia contienen por lo menos un radical alifático de 8, por lo menos, átomos de carbono enlazados entre



257256

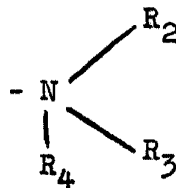
sí. Sumamente apropiados son los compuestos amónicos cuaternarios.

Entre los últimos cabe mencionar en especial los compuestos de la fórmula



5. en la cual R₁ significa un radical hidrocarburo alifático, de preferencia no ramificado, con 12 átomos de carbono por lo menos, y de preferencia 16 a 20; R₂, R₃ y R₄ significan radicales hidrocarburos de bajo peso molecular, por ejemplo grupos etilo o metilo, o - 2 a 3 de estos radicales junto con el átomo de nitrógeno - un anillo heterocíclico; y X significa un anión, por ejemplo un átomo de halógeno, como bromo o cloro, o un grupo de metosulfato.
- 10.

15. La condición de que 2 a 3 de los radicales R₂, R₃ y R₄ forman, junto con el átomo de nitrógeno, un anillo heterocíclico, debe entenderse en el sentido o bien de que este anillo se compone del átomo de nitrógeno y dos de dichos radicales, que están sencillamente unidos al átomo de nitrógeno y además uno a otro, mientras existe un tercer radical en forma de un grupo alquilo de bajo peso molecular, o bien de que toda la agrupación
- 20.



consta de un anillo heterocíclico, hallándose el átomo de nitrógeno unido con enlace doble a R₂/R₃ y con enlace simple a



257256

R_4 , mientras R_2/R_3 y R_4 están a su vez unidos entre sí, como ocurre por ejemplo en el anillo piridínico.

Como ejemplo de compuestos de la fórmula (1) cabe mencionar el bromuro amónico de cetiltrimetilo, el bromuro de cetilpiridinio y el bromuro de tetradecilpiridinio.

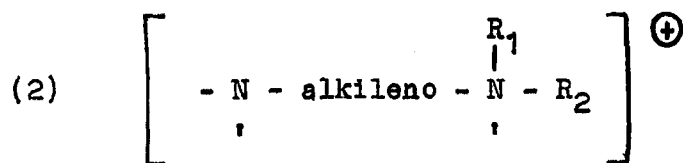
5.

También son apropiadas como compuestos cationactivos las sales, en ciertos casos sales amónicas cuaternarias, de productos de condensación básicos a base de alquilolamidas de ácidos grasos de alto peso molecular y alcanolaminas, como por ejemplo el acetato del producto de condensación de 1 mol de metilolamida del ácido estearínico y 1 mol de trietanolamina.

10.

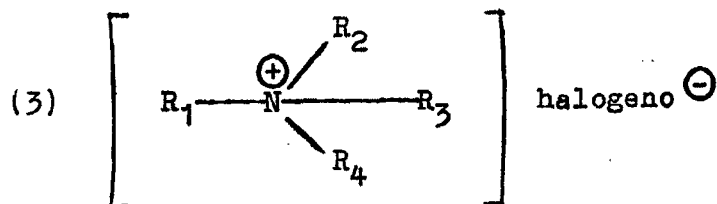
Además pueden emplearse como compuestos cationactivos en el procedimiento que aquí se expone sales amónicas monocuaternarias que contienen por lo menos un radical aralquilo o un radical cicloalquilo o bien la agrupación atómica de la fórmula

15.



en la cual R_1 y R_2 representan radicales alquilo eventualmente substituídos o interrumpidos por heteroátomos y el radical alquileno que se halla entre los átomos de nitrógeno contiene eventualmente substituyentes. Entran en consideración especialmente compuestos de la fórmula

20.



en la cual R_1 significa un radical alquilo, de preferencia de cadena recta, con 12 a 18 átomos de carbono; R_2 y R_3 signifi-



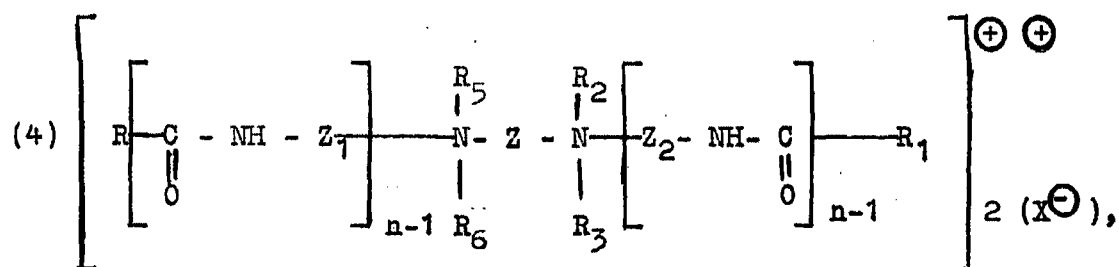
257256

can radicales alquilo con 1 a 2 átomos de carbono; y R_4 significa un radical bencilo o ciclohexilo substituído ulteriormente en ciertos casos. Como ejemplos cabe mencionar el cloruro amónico de dimetilbencillaurilo, el cloruro amónico de dimetilbencilestearilo, el cloruro amónico de dioxetilbencillaurilo y el bromuro amónico de dimetilciclohexillaurilo.

5.

Por último cabe mencionar como compuestos cationactivos las sales amónicas cuaternarias que contiene por lo menos dos átomos de nitrógeno cuaternarios y por lo menos un radical hidrocarburo alifático de alto peso molecular, y de preferencia dos. Estas sales corresponden por ejemplo a la fórmula general

10.



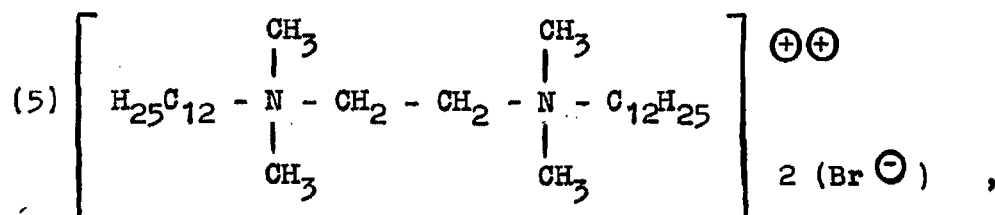
en la cual R y R_1 significan cada una un radical hidrocarburo alifático de alto peso molecular; R_2 , R_3 , R_4 , R_5 y R_6 significan radicales alquilo, cicloalquilo o aralquilo substituídos

15.

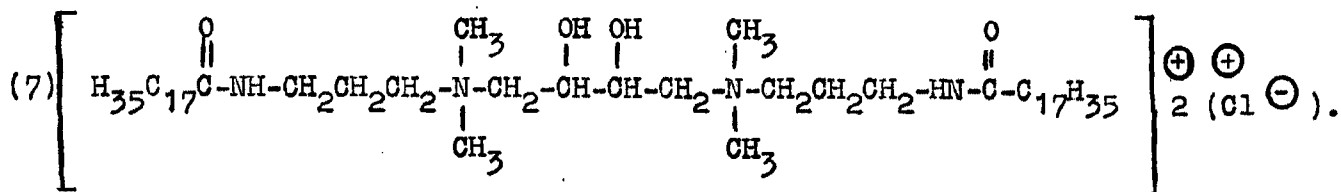
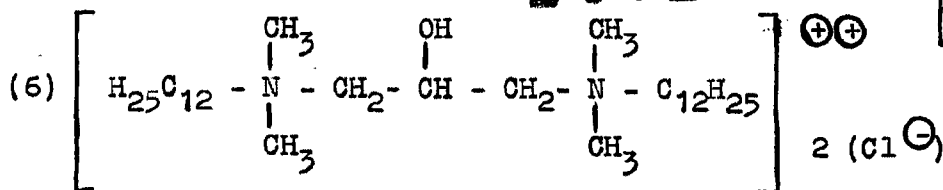
ulteriormente en ciertos casos; Z significa un radical alquileo eventualmente substituído con ulterioridad o bien interrumpido por heteroátomos o grupos funcionales; Z_1 y Z_2 representan radicales alquileo de bajo peso molecular; n significa un número entero por valor de 2 a lo sumo; y X significa un anión. Como ejemplos cabe aducir aquí los compuestos de las

20.

fórmulas siguientes:



257256



Por lo general es conveniente que los baños tintóreos contengan, además del compuesto cationactivo, un dispersante no ionógeno. En calidad de tal cabe considerar en particular los éteres poliglicólicos de compuestos oxi, por ejemplo de

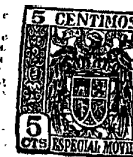
5. alquiflenoles como el p-nonilfenol o el p-octilfenol terciario, o de preferencia de alcoholes alifáticos de alto peso molecular, como el alcohol laurílico, el alcohol cetílico o el alcohol octadecílico, que se preparan convenientemente por adición de 10 a 50 moles de óxido de etileno a 1 mol de alcohol

10. correspondiente. Pueden emplearse éteres poliglicólicos que se derivan de compuestos distintos de los oxi, por ejemplo de amidas de ácidos grasos superiores o de alquilmercaptanos con radical alquilo de alto peso molecular.

El procedimiento que aquí se expone resulta ventajoso

15. tanto en la tinción propiamente dicha como en el estampado. En la tinción en baños acuosos las cantidades de las materias que se han de agregar a los baños tintóreos según este procedimiento pueden variar dentro de límites relativamente amplios. La cantidad del colorante depende, como es natural, de la intensidad de color que se desea. Pueden emplearse también mezclas de complejos de la composición indicada al principio y además colorantes de composición distinta en cantidad subordinada, o

20. sea hasta el 20% aproximadamente de la cantidad total de colo-



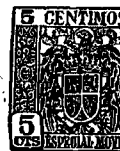
257256

rante, en particular los llamados colorantes matizadores.

5. Es ventajoso emplear aproximadamente $1/4$ a 2% aproximadamente del compuesto cationactivo, calculado a base del peso de lana. La cantidad de dispersante no ionógeno es, de preferencia, del mismo orden de magnitud que la del compuesto cationactivo.

10. Se ha comprobado además que es conveniente teñir en medio ácido hasta, a lo sumo, neutro, de modo que el pH del baño tintóreo sea aproximadamente de 3 a 7 y de preferencia de 4 a 6. Este pH puede ajustarse ventajosamente por medio de la adición de ácido acético o sales amónicas o una mezcla de estos compuestos. Se emplean por ejemplo de 3 a 8 partes de ácido acético al 40% , o 2 a 5 partes de sulfato amónico o acetato amónico, por 100 partes de material en fibra. También se recomienda agregar al baño tintóreo sal alcalina, por ejemplo sulfato sódico.

20. Como es costumbre generalmente en la tinción de fibras nitrogenadas, y en particular de la lana, se trabaja a temperatura elevada, por ejemplo empezando el proceso tintóreo propiamente dicho a unos 50 a 80° , calentando hasta la temperatura de ebullición, continuando el proceso a esta temperatura y terminándolo también a ella. Pero se ha comprobado que en el procedimiento aquí expuesto no es necesario en absoluto, ni siquiera para teñir la lana, llevar la temperatura hasta el punto de ebullición del baño tintóreo o muy cerca de ella. Por
25. lo general se obtienen en la práctica resultados igualmente buenos si se lleva a cabo el proceso tintóreo claramente por debajo de la temperatura de ebullición, por ejemplo a temperaturas entre 80 y 90° . Para que la acción del compuesto nitrogenado se produzca con seguridad desde el principio, se pue-
- 30.



257256

de también introducir el material que se ha de teñir en el baño que contiene el ácido, eventualmente sulfato sódico, así como el apresto o los aprestos, es decir, el compuesto cationactivo y eventualmente el dispersante no ionógeno, a la temperatura ambiente o a lo sumo a temperatura moderadamente elevada, calentar el baño tintóreo y solamente a continuación agregar en caliente el colorante en forma de una solución acuosa.

5.

En caso que se desee puede teñirse también por métodos continuos, por ejemplo fulardeando primeramente en frío con una solución neutra de colorante el material que se ha de teñir y sometiénolo a continuación a un breve tratamiento consecutivo en un baño caliente de ácido.

10.

El procedimiento que aquí se expone se presta además excelentemente para el estampado Vigoureux sobre lana peinada. Las tintas de estampar necesarias para ello contienen, además de un colorante por lo menos y un apresto o auxiliar de la composición ya indicada, espesantes como el tragacanto o la goma british. También deben presentar un contenido de ácido, por ejemplo de ácido acético. Además pueden contener todavía otros aditivos usuales en las tintas para estampar, por ejemplo aceite de trementina, agentes hidrotropos como la urea y/o agentes que impiden la reducción, como la sal sódica del ácido nitrobencensulfónico.

15.

20.

En lo demás se puede proceder de la manera acostumbrada en el estampado Vigoureux. Después del estampado se vaporiza durante 40 a 120 minutos, de preferencia con una interrupción por lo menos y, por ejemplo, bajo presión atmosférica.

25.

Los estampados Vigoureux obtenidos se distinguen por un buen rendimiento del calor y por excelentes propiedades de solidez.

30.



257256

- Las propiedades de solidez frente a la humedad, y en particular también la solidez al decatizaje, de las tinturas obtenidas por el procedimiento aquí expuesto, respecto a la decoloración, pueden mejorarse todavía notablemente en muchos casos si, después que las fibras han absorbido en baño ácido, o sea con un pH inferior a 6, la cantidad deseada de colorante, se aumenta a más de 6 el pH del baño tintóreo por medio de la adición de amoníaco, por ejemplo.
- 5.
- Para teñir mezclas de fibras nitrogenadas y fibras celulósicas, por ejemplo de la llamada semilana, la elevación del pH presta un servicio excelente, pues permite trabajar en un proceso de dos fases pero de un solo baño. Primeramente se tiñe la porción de lana de la mezcla fibrosa en la forma que se ha descrito antes, con lo que la porción de celulosa queda prácticamente sin teñir. Después de elevar el pH, por ejemplo por medio de amoníaco, se agrega - para mayor conveniencia, sin ulterior aportación de calor - primeramente sulfato sódico y luego un colorante directo para el algodón. Es ventajoso elegir colorantes que no tiñan la lana, o la tiñan muy poco, a proximidad de 100°. Se prosigue el teñido hasta que también la fibra celulósica tenga la tonalidad deseada, por ejemplo una media hora aproximadamente, y luego se acaba como de ordinario. Para mejorar las propiedades de solidez a la humedad de la porción de fibra celulósica puede efectuarse de manera conocida un tratamiento ulterior con un agente mejorante de la solidez a la humedad, por ejemplo un producto de condensación a base de dicianidamida y formaldehido.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- En lugar de agregar por separado al baño tintóreo el colorante y el compuesto cationactivo, en el procedimiento que aquí se expone, pueden elaborarse estas dos materias, así como



257256

- eventualmente otras, en particular el dispersante no ionógeno, convirtiéndolas en preparados estables y listos para el uso. Para estos preparados se reivindica también protección de patente, y están caracterizados por el hecho de que como colorantes contienen principalmente compuestos complejos 1:2 crómicos o cobálticos de colorantes monoazoicos que presentan en la molécula del complejo metálico dos grupos ácidos hidrosolubilizadores por lo menos, y compuestos cationactivos, así como eventualmente dispersantes no ionógenos.
- 5.
10. Estos preparados pueden prepararse por mezcla de los complejos colorantes con los compuestos cationactivos y eventualmente los dispersantes, o por vaporización o pulverización de soluciones o suspensiones que contienen el colorante y la materia auxiliar o materias auxiliares.
15. En los ejemplos que se dan a continuación se entiende por partes, en tanto no se indique otra cosa, partes en peso, mientras que los porcentajes significan porcentajes en peso. Las temperaturas están registradas, como en la descripción que antecede, en grados Celsius.
20. E J E M P L O 1.
- En un baño tintóreo que en 3000 partes de agua contiene 10 partes de sulfato sódico cristalizado, 6 partes de ácido acético al 40%, 1 parte de bromuro amónico de cetiltrimetilo, 2 partes del producto de adición de 1 mol de alcohol octadécilico y 35 moles de óxido de etileno, más 2 partes del colorante descrito más abajo, se introducen a temperatura de 50 a 80° 100 partes de hilo de punto de lana. Se calienta el baño durante media hora a temperatura de ebullición y luego se tinte hirviendo durante una hora. A continuación se lava y seca la lana. Se obtiene una tintura azul uniforme. Sin la adición
- 25.
- 30.



257256

del bromuro amónico de cetiltrimetilo se obtiene una tintura débilmente gris, muy maculada y sin valor práctico.

5. Si en lugar del colorante antes descrito se emplea el complejo crómico 1:2, obtenible de la misma manera a base del colorante monoazoico de ácido 1-amino-2-oxinaftalin-4-sulfónico diazoado y 1-oxinaftalina, se obtiene igualmente una tintura azul uniforme. A continuación se puede elevar la temperatura del baño tintóreo, después de la introducción de la lana, a solamente 85° en lugar del punto de ebullición y continuar tiñendo una hora a esta temperatura.
- 10.

Preparación del colorante

- 41,6 partes del colorante monoazoico preparado por copulación de ácido 1-amino-2-oxinaftalin-4-sulfónico diazoado con 2-oxinaftalina se disuelven en 1000 partes de agua y se mezclan con 100 volúmenes de solución de salicilato sódico de cromo, con un contenido de cromo de 2,85%. Después de varias horas de ebullición en el refrigerador de reflujo, queda terminada la metalización. Se precipita el complejo crómico mediante la adición de cloruro sódico, se separa por filtración y se seca.
- 15.
- 20.

EJEMPLO 2.

- Se procede según los datos del ejemplo 1 y empleando el complejo de cromo que se describe más abajo. De esa manera se obtiene una tintura roja uniforme, mientras que procediendo en todo según el mismo modo operatorio, pero sin la adición del agente auxiliar mencionado, se obtiene una tintura maculada y más amarilla.
- 25.

El complejo de cromo se prepara de la manera siguiente:

- A una solución de 51,0 partes del colorante preparado por copulación de ácido 4-cloro-2-amino-1-oxibencen-6-sulfónico
- 30.



257256

co diazoado con ácido 1-fenil-3-metil-5-pirazolon-4'-sulfónico en 750 partes de agua, se le da punto de alcalinidad muy débil a la fenolftaleína por medio de la adición de hidróxido sódico. Después de agregar 93 volúmenes de una solución de salicilato sódico de cromo con un contenido de cromo de 2,85%, se hierve al reflujo y con agitación hasta que ya no se observa ningún vestigio del colorante inicial. La solución, de color rojo oscuro, se neutraliza con ácido acético y se evapora para secarla.

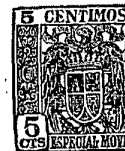
10. E J E M P L O 3.

Se procede según las prescripciones del ejemplo 1, pero en lugar de los colorantes cromados mencionados en éste se emplea uno de los complejos metálicos 1:2 reseñados a continuación, que se pueden preparar de la manera ordinaria, y se obtienen igualmente tinturas uniformes.

En la tabla A figuran complejos 1:2 que contienen dos moléculas del mismo colorante unidas en forma compleja a un átomo de metal.

T A B L A A.

	Metal	Colorante	Tonalidad sobre la lana
1	Cr		rojo
2	Co	como 1	rojo pardusco

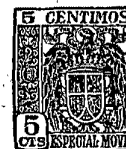


257256

3	Cr	<p>(obtenido por copulación de 4-cloro-2-amino-1-oxibenceno con ácido 2,8-dioxinaftalin-6-sulfónico)</p>	gris
4	Cr		rosa
5	Co		verde
6	Cr		amarillo
7	Co		rojo pardusco
8	Co		rojo pardusco

En la tabla B figuran complejos 1:2 que contienen una molécula de cada uno de dos colorantes diferentes unida a un átomo de metal.

257256



T A B L A B

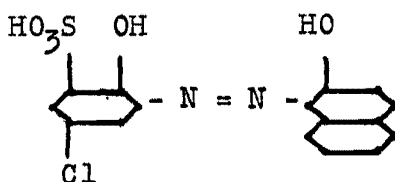
	Me- tal	Primer colorante	Segundo colorante	Tonalidad sobre la lana
1	Cr			azul
2	Cr			pardo
3	Cr			verde
4	Cr			violado pardusco
5	Cr			azul



257256

E J E M P L O 4.

5. Se prepara un baño tintóreo que contiene en 5000 partes de agua 3 partes de ácido acético al 40%, 4 partes del producto de adición de 1 mol de alcohol octadecílico y 35 moles de óxido de etileno, 2 partes del acetato del producto de condensación a base de 1 mol de metilolamida del ácido estearínico y 1 mol de trietanolamina, y 2 partes del complejo 1:2 cobáltico del colorante de fórmula



10. En este baño se introducen 100 partes de tejido de poliamida a unos 50°, se calienta a 95° y se tinte durante una hora a esta misma temperatura. A continuación se enjuaga y se seca el tejido. Se obtiene una tintura violada, intensa y uniforme.

De la misma manera pueden tefirse mezclas de fibra a base de lana y fibras de poliamida.

15. E J E M P L O 5.

20. 30 partes del producto de adición de 35 moles de óxido de etileno a 1 mol de alcohol octadecílico y 40 partes de dextrina se agitan durante 15 minutos a 70° con 400 partes de agua, y a la solución límpida se le agregan a porciones 10 partes del complejo 1:2 crómico cuya preparación se describe al final del ejemplo 1. Luego se añade con agitación intensa una solución de 6,5 partes de bromuro amónico de cetiltrimetilo en 50 partes de agua. La mezcla, ahora opaca, pero sin residuo, se mantiene todavía en agitación durante 30 minutos

25. a 70° y seguidamente se evapora en el vacío para secarla. Después de moler el residuo, se obtienen unas 85 partes de un



25725B

preparado colorante de color violado obscuro, bien soluble en agua, que tiñe la lana en baño de ácido acético, sin otros aditivos, con tonos azules uniformes.

De la misma manera pueden prepararse los preparados colorantes de la composición siguiente:

5. a) 10 partes del producto de adición de óxido de etileno (véase arriba)
16 partes de dextrina
5,5 partes de bromuro amónico de cetiltrimetilo
5,8 partes del colorante nº 1 de la tabla A
10. b) 10 partes del producto de adición de óxido de etileno (véase arriba)
18 partes de dextrina
5,5 partes de bromuro amónico de cetiltrimetilo
8,7 partes del colorante nº 3 de la tabla A.
- 15.

E J E M P L O 6.

100 partes de lana se tratan previamente hirviéndolas durante 30 minutos en un baño que contiene 2 partes de bromuro amónico de cetiltrimetilo o 2 partes del acetato del producto de condensación a base de 1 mol de metilolamida del ácido estearínico y 1 mol de trietanolamina. A continuación se tiñe la lana en un baño nuevo que contiene 0,5 partes del colorante nº 3 de la tabla A y 2 partes de ácido acético al 40% en 3000 partes de agua. Se obtiene una tintura gris uniforme.

25. E J E M P L O 7.

Se tiñen siguiendo el modo operatorio del ejemplo 1 100 partes de lana en un baño que contiene en 3000 partes de agua 2 partes del acetato del producto de condensación a base de 1 mol de metilolamida del ácido estearínico y 1 mol de trietanolamina, 1 parte del producto de adición a base de 1 mol

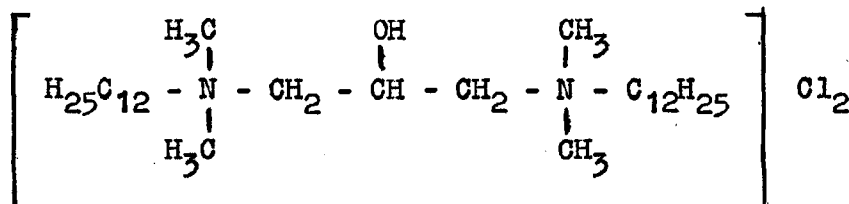
30.



257256

de alcohol octadecílico y 35 moles de óxido de etileno, 3 partes de ácido acético al 40% y 1 parte del colorante nº 3 de la tabla A. Se obtiene una tintura gris uniforme.

En lugar del acetato de la composición indicada, puede emplearse también el compuesto de la fórmula



5. EJEMPLO 8.

Se prepara un baño tintóreo que contiene en 3000 partes de agua 2 partes de bromuro amónico de cetiltrimetilo, 1 parte del producto de adición a base de 1 mol de alcohol octadecílico y 35 moles de óxido de etileno, 3 partes de ácido acético al 40% y 3 partes del colorante nº 3 de la tabla A.

10. En este baño se introducen a 50° 100 partes de una mezcla de fibras que se compone de 80% de lana y 20% de fibras cortadas de poliamida, se calienta hasta temperatura de ebullición y luego se tinte hirviendo durante una hora. Se obtiene una tintura gris uniforme.

15. tintura gris uniforme.

EJEMPLO 9.

Se procede según los datos de los ejemplos 1 a 3, pero empleando en lugar del producto de adición de óxido de etileno mencionado en ellos un producto de adición a base de 1 mol de nonilfenol y 9 moles de óxido de etileno, o bien un producto de adición a base de 1 mol de aceite de ricino y 40 moles de óxido de etileno, o bien un producto de adición a base de 1 mol de dodecilmercaptan terciario y 8 a 10 moles de óxido de etileno.

20.



257256

N O T A

Descrito el objeto de la invención se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridades suizas núms. 71 864 del 10 de Abril de 1959 y 2924/60 del 15 de Marzo de 1960, existiendo en ambas unidad de invención:

5.

1. Procedimiento para teñir fibras nitrogenadas tinguibles con colorantes ácidos, caracterizado por el hecho de que se tiñen estas fibras en baño acuoso con colorantes que constan en esencia de compuestos complejos 1:2 crómicos o cobálticos de colorantes azoicos que contienen en la molécula del complejo metálico por lo menos dos grupos ácidos hidrosolubilizadores, en presencia de compuestos cationactivos.

10.

2. Procedimiento en conformidad con la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que se tiñe lana de la manera indicada.

15.

3. Procedimiento en conformidad con una de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por el hecho de que se emplean compuestos complejos colorantes que presentan en la molécula del complejo metálico colorante un grupo sulfónico por lo menos.

20.

4. Procedimiento en conformidad con la reivindicación 3, caracterizado por el hecho de que se emplean colorantes que presentan en la molécula del complejo metálico colorante dos grupos sulfónicos por lo menos.

25.

5. Procedimiento en conformidad con la reivindicación



25.50

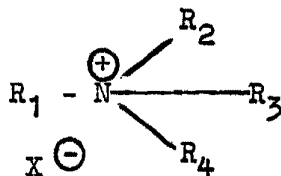
ción 4, caracterizado por el hecho de que se emplean colorantes en los cuales dos moléculas de colorante monoazoico, de las que cada una presenta por lo menos un grupo sulfónico, están unidas en forma compleja a un átomo de cromo o de cobalto.

5. 6. Procedimiento en conformidad con una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por el hecho de que se emplean compuestos cationactivos que deben su hidrosolubilidad exclusivamente a agrupaciones con átomo básico de nitrógeno.

10. 7. Procedimiento en conformidad con la reivindicación 6, caracterizado por el hecho de que se emplean compuestos con átomo básico de nitrógeno que contienen por lo menos un radical alifático de 8 átomos de carbono, por lo menos, enlazados entre sí.

15. 8. Procedimiento en conformidad con la reivindicación 7, caracterizado por el hecho de que se emplean como compuestos con átomo básico de nitrógeno compuestos amónicos cuaternarios.

20. 9. Procedimiento en conformidad con la reivindicación 8, caracterizado por el hecho de que se emplean compuestos cuaternarios de la fórmula



en la cual R_1 representa un radical hidrocarburo alifático, de preferencia no ramificado, con por lo menos 12, y de preferencia 16 a 20 átomos de carbono; R_2 , R_3 y R_4 representan radicales hidrocarburos de peso molecular bajo; y X representa un anión.

25. 10. Procedimiento en conformidad con una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por el hecho de que el baño



251256

tintóreo contiene, además del compuesto catiónactivo, un dispersante no ionógeno.

5. 11. Procedimiento en conformidad con la reivindicación 10, caracterizado por el hecho de que se emplea como dispersante no ionógeno un éter poliglicólico de un compuesto oxigenado.
10. 12. Procedimiento en conformidad con la reivindicación 11, caracterizado por el hecho de que se emplea como dispersante no ionógeno un éter poliglicólico de un alcohol alifático de peso molecular elevado.
15. 13. Procedimiento en conformidad con una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado por el hecho de que la cantidad del compuesto cuaternario es aproximadamente 1/4 a 1/2 de la cantidad de colorante, pero por lo menos 0,25% del peso de la fibra.
20. 14. Procedimiento en conformidad con una de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado por el hecho de que el pH del baño tintóreo es aproximadamente de 3 a 7 y de preferencia de 4 a 6.
25. 15. Procedimiento en conformidad con una de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado por el hecho de que se tinte con pH inferior a 6 y, después que las fibras han absorbido la cantidad deseada de colorante, se eleva el pH del baño tintóreo a más de 6.
30. 16. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 15 en el cual los preparados aptos para llevar a cabo están caracterizados por el hecho de que contienen como colorantes principalmente compuestos complejos 1:2 crómicos o cobálticos de colorantes monoazoicos que presentan en la molécula del complejo metálico por lo menos 2 grupos ácidos hidrosolubilizadores, y compuestos cuaternarios, así como eventualmente dis-

251250



persantes no ionógenos.

17. Procedimiento para teñir fibras nitrogenadas tingibles con colorantes ácidos.

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

Madrid, a 9 de Abril de 1960.

CIBA SOCIETE ANONYME.

p. a.

JOSÉ ISIDRO MORALES

tr:sb

R/rm.