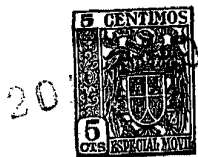


258262



258262

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA TINTURA DE FIBRAS QUE CONTIENEN NITROGENO", a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, domiciliada en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Se ha encontrado que las fibras que contienen nitrógeno son teñidas con ftalocianinas de cobre exentas de grupos reactivos, que contienen grupos de ácido sulfónico, ventajosamente en presencia de compuestos cationactivos.

5. El presente procedimiento es apropiado para cualesquiera fibras que contienen nitrógeno, como por ejemplo seda, fibras poliamídicas a base de epsilon-caprolactamo, o las a base de ácido adípico y hexametilendiamina, ofrece ventajas particulares en la tintura de la lana.
10. Las ftalocianinas de cobre sulfonadas pueden contener



258262

por ejemplo 2, 3 ó 4 grupos de ácido sulfónico y, eventualmente aún substituyentes ulteriores, como átomos de halógeno, particularmente cloro, o grupos de amida de ácido sulfónico. No obstante, deben estar exentos de grupos reactivos, es decir

5.

de substituyentes que son aptos para reaccionar con el material fibroso bajo formación de enlaces homeopolares. También entran en consideración mezclas de colorantes, por ejemplo mezclas de sulfonación, cuyos componentes se distinguen por el número de grupos de ácido sulfónico, o mezclas de ftalocianinas de cobre con otros colorantes apropiados para el teñido de fibras que contienen nitrógeno, de baño ácido. Entre éstos se mencionan a título de ejemplo los que contienen un átomo de halógeno lábil, es decir apto para reaccionar con el material fibroso, preferentemente, un átomo de cloro. Con las ftalocianinas de cobre que contienen grupos de ácido sulfónico que tiñen de azul, y con los colorantes que contienen átomos de cloro, aptos para reaccionar, dando color amarillo, se pueden producir valiosos tonos de color verdes.

10.

de substituyentes que son aptos para reaccionar con el material fibroso, preferentemente, un átomo de cloro. Con las ftalocianinas de cobre que contienen grupos de ácido sulfónico que tiñen de azul, y con los colorantes que contienen átomos de cloro, aptos para reaccionar, dando color amarillo, se pueden producir valiosos tonos de color verdes.

15.

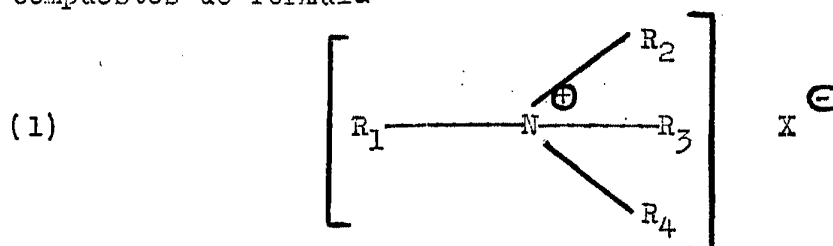
de substituyentes que son aptos para reaccionar con el material fibroso, preferentemente, un átomo de cloro. Con las ftalocianinas de cobre que contienen grupos de ácido sulfónico que tiñen de azul, y con los colorantes que contienen átomos de cloro, aptos para reaccionar, dando color amarillo, se pueden producir valiosos tonos de color verdes.

20.

Según la invención se tiñe con el presente procedimiento en presencia de compuestos cationactivos, preferentemente con los que deben su solubilidad en el agua exclusivamente a agrupaciones con átomos de nitrógeno básicos y que contienen, convenientemente, por lo menos un radical alifático con por lo menos 8 átomos de carbono enlazados entre sí. Particularmente bien apropiados son compuestos de amonio cuaternarios.

25.

Entre los últimos han de mencionarse particularmente los compuestos de fórmula





258262

en la que significan

R_1 un radical hidrocarburo alifático, preferiblemente no ramificado, con a lo menos 12, preferentemente 16 a 20 átomos de carbono,

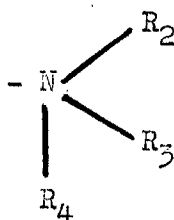
5. R_2 , R_3 y R_4 radicales hidrocarburo de bajo peso molecular, por ejemplo grupos etilo, ó metilo, o -dos a tres de estos radicales juntamente con el átomo de nitrógeno un anillo heterocíclico, y

X un anión, por ejemplo un átomo de halógeno, como bromo o cloro, o un grupo de metosulfato.

10.

La condición de que dos a tres de los radicales R_2 , R_3 y R_4 formen juntos con el átomo de nitrógeno un anillo heterocíclico, ha de ser interpretado en el sentido de que este anillo se compone, ya sea del átomo de nitrógeno y dos de estos radicales que se encuentran en enlace sencillo con el átomo de nitrógeno y, además, entre si, a cuyo efecto está presente un tercer radical en forma de un grupo alkilo de bajo peso molecular, ya sea que la agrupación entera

15.



consiste en un anillo heterocíclico, a cuyo efecto el átomo de nitrógeno está enlazado a R_2/R_3 mediante enlace doble y a R_4 mediante enlace sencillo, estando R_2/R_3 y R_4 a su vez enlazados entre si, tal como sucede por ejemplo con el anillo de piridina.

20.

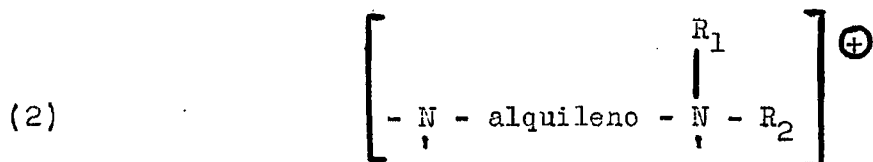
Como ejemplo para los compuestos de fórmula (1) se indica bromuro cetiltrimetilamónico, bromuro de cetilpiridinio y bromuro de tetradecilpiridinio.

25.

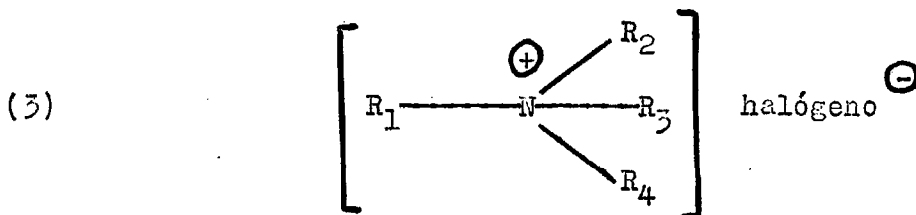


259262

Además, se puede utilizar con el presente procedimiento como compuestos cationactivos sales de amonio monocuaternarias que contienen por lo menos un radical aralkilo o radical cicloalkilo, o la agrupación atómica de fórmula



5. en la que simbolizan R_1 y R_2 radicales alkilo, eventualmente substituídos o interrumpidos por heteroátomos y que el radical alquileo situado entre los átomos de nitrógeno contiene eventualmente substituyentes. Entran en consideración, particularmente, compuestos de fórmula



10. en la que R_1 significa un radical alkilo con 12 a 18 átomos de carbono, preferentemente de cadena recta, R_2 y R_3 radicales alkilo con 1 a 2 átomos de carbono, y R_4 un radical bencilo o ciclohexilo, eventualmente substituído ulteriormente. Más detalles acerca de compuestos de esta naturaleza se encuentran

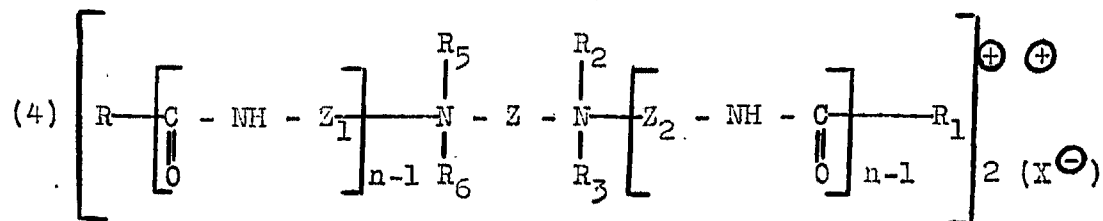
15. en la memoria de patente española nº 236.882, mencionándose a título de ejemplo un cloruro dimetilbencillaurilamónico, cloruro dimetilbencilestearilamónico, cloruro dioxietilbencillaurilamónico y bromuro dimetilciclohexillaurilamónico.

20. Finalmente han de mencionarse como compuestos cationactivos aun aquellas sales de amonio cuaternarias que contienen por lo menos dos átomos de nitrógeno cuaternarios y por lo menos uno, pero preferentemente dos radicales hidrocarburo

258262



alifáticos de peso molecular más elevado. Compuestos de esta composición están descritos en la memoria de patente española Nº 236.883 . Corresponden por ejemplo a la fórmula general



en la que significan

5. R y R₁ sendos radicales hidrocarburo alifáticos de peso molecular más elevado,

R₂, R₃, R₄, R₅ y R₆ radicales alkilo, cicloalkilo o aralkilo, eventualmente substituídos ulteriormente,

Z un radical alquileo, eventualmente substituído ulteriormente, o bien interrumpido por heteroátomos o grupos funcionales,

10.

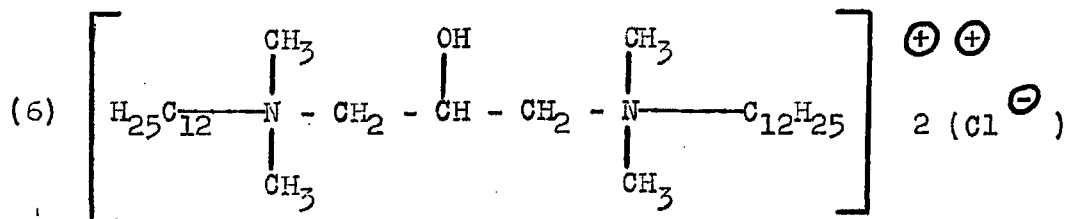
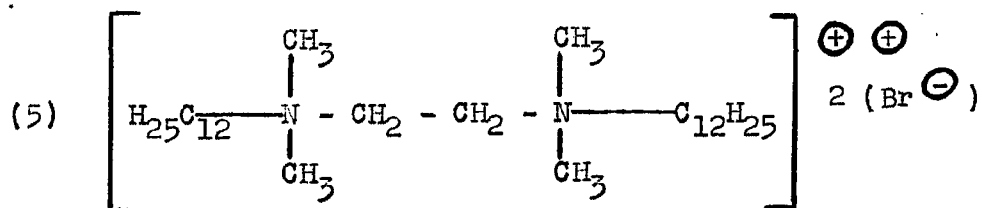
Z₁ y Z₂ radicales alquileo de bajo peso molecular,

n un número entero por valor de a lo sumo 2, y

X un anión. Como ejemplos se cita aquí los compuestos

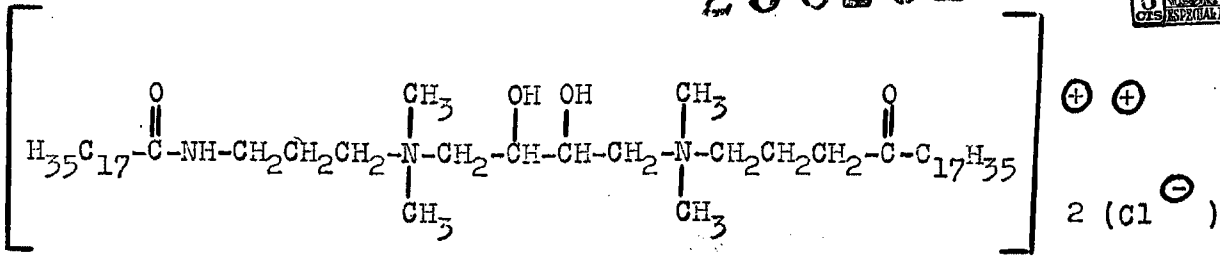
15.

de fórmulas siguientes:





258262



(7)

Por regla general, es conveniente si los baños tintóreos contienen, adicionalmente al compuesto cationactivo, aun dispersante no ionógeno. Como tales entran en consideración, particularmente éteres poliglicólicos de oxiconpuestos, por ejemplo de alquilfenoles, como p-nonil- ó p-octilo-terciario-fenol, o preferentemente, de alcoholes alifáticos de peso molecular más elevado, como alcohol laurílico, cetílico, u octadecílico que son preparados, convenientemente mediante acumulación de 10 a 50 moles de óxido de etileno a 1 mol del alcohol respectivo. También se puede utilizar éteres poliglicólicos que se derivan de otros que oxiconpuestos, por ejemplo de amidas de ácidos grasos superiores, o de alkilmercaptanos con radical alkilo de peso molecular más elevado.

Para tonalidades claras se recomienda, además, la adición de tales compuestos anionactivos que no presentan carácter de colorante, pero afinidad para las fibras que contienen nitrógeno. Como ejemplo de un compuesto de esta naturaleza se indica diisobutilnaftalinsulfonato sódico. La cantidad del compuesto anionactivo con afinidad para la fibra es determinada convenientemente tanto más elevada cuanto que más reducida es la cantidad de colorante. En las coloraciones claras con 0,1%, o aun menos, de colorante se puede utilizar por ejemplo un aproximadamente 0,3 hasta 1% de compuesto anionactivo.



050252

5. El presente procedimiento se muestra como ventajoso, tanto al teñir propiamente dicho, como asimismo en la estampación. Al teñir de baños acuosos las cantidades de las sustancias a adicionar a los baños tintóreos, con el procedimiento presente, pueden oscilar dentro de límites relativamente amplios. La cantidad del colorante depende desde luego de la intensidad de color deseada. Se recomienda adaptar la cantidad de los compuestos cationactivos a la del colorante de tal modo que la proporción cuantitativa sea de alrededor de 1:3 a 1:2; 10. ventajosamente se utiliza del compuesto cationactivo más o menos 1/4 de la cantidad de colorante. La cantidad del compuesto cationactivo, no obstante, incluso con coloraciones claras para las que se utiliza -referido al peso de fibra- menos que 1% de colorante, debe ser de por lo menos 1/4% (igualmente referido al peso de la fibra). 15. La cantidad del dispersante no ionógeno convenientemente es del mismo orden de magnitud que la del compuesto cationactivo.

20. Además, se muestra como conveniente teñir en baño ácido hasta a lo sumo neutro de modo que el pH del baño tintóreo es de aproximadamente 3 a 7, preferentemente 3 a 5. Este pH puede ser ajustado ventajosamente mediante adición de ácido acético, o sales de amonio, o una mezcla de tales compuestos. Se utiliza por ejemplo 3 a 3 partes de ácido acético al 40%, o 2 a 5 partes de sulfato amónico o acetato amónico por 100 partes de material 25. fibroso. También es recomendable adicionar al baño tintoreo sal alcalina, por ejemplo sulfato sódico.

30. Como es usual generalmente al teñir fibras que contienen nitrógeno, particularmente la lana, se opera a temperatura aumentada, por ejemplo de tal modo que se inicia el proceso tintóreo propiamente dicho a unos 50 a 80°, que se calienta a

659262



temperatura de ebullición, y que se lo continúa y termina a esta temperatura. También es posible mantener el baño tintóreo, después de su calentamiento a unos 90°, durante algún tiempo a esta temperatura y no pasar a temperatura de ebullición, sino después de que el colorante haya sido absorbido amplia, o prácticamente por completo por la fibra. Eventualmente se puede teñir en equipos de aparatos apropiados, asimismo, a temperaturas superiores a 100°, acaso a 107°.

5.

10.

15.

20.

Sin embargo, se ha mostrado que con el presente procedimiento, incluso para la tintura de la lana, no es necesario en absoluto acercarse con la temperatura mucho o enteramente al punto de bullición 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 de entre 80 y 90°. Para que se presente el efecto del compuesto que contiene nitrógeno con seguridad desde el principio, se puede introducir también el material a teñir en el baño que contiene el ácido, eventualmente sulfato sódico, así como el o los medios auxiliares, es decir el compuesto cationactivo y, eventualmente, el dispersante no ionógeno, a temperatura ambiente, o a lo sumo a temperatura moderadamente aumentada, calentar el baño tintóreo y adicionar el colorante solamente a continuación en caliente en forma de una solución acuosa.

25.

En caso deseado puede ser teñido, asimismo, según métodos continuos, por ejemplo de tal manera que se fularde primero el material a teñir en frío con una solución de colorante neutra, sometiénolo seguidamente a un breve postratamiento en un baño ácido caliente.

30.

Las propiedades de solidez a la humedad de las tinturas

258262



obtenidas según el presente procedimiento con respecto al sangrado pueden ser mejoradas aun claramente, si se aumenta el pH del baño tintóreo más allá de 6, después de que las fibras de baño ácido, es decir con un pH de menos que 6, han absorbido la deseada cantidad de colorante. Para esta finalidad se prestan de principio todos los compuestos hidrosolubles que presentan reacción alcalina, No obstante, con la finalidad de evitar, particularmente con las tinturas de lana, perjuicios de la fibra, se recomienda adicionar tales sustancias de reacción alcalina, de las que incluso un cierto exceso no puede hacer subir el pH más alto que a aproximadamente 9, y ventajosamente se hace subir el pH de 6,5 a 8,5. Al efecto se puede utilizar, convenientemente bases que contienen nitrógeno, vg. aminas, como etanolaminas. En algunos casos presta buenos servicios el amoníaco y como particularmente bien adecuada se muestra la hexametilentetramina.

También son ventajosos los ortofosfatos, ó polifosfatos ó bicarbonatos alcalinos.

El tratamiento a pH aumentado requiere solo un tiempo relativamente breve, por ejemplo unos 10 a 30 minutos. Tiene lugar convenientemente más o menos a la misma temperatura a la que se haya teñido. Por ejemplo se puede mantener el baño tintóreo durante el tratamiento posterior ulteriormente a la temperatura de ebullición, ó dejar descender ligeramente la temperatura, por ejemplo de modo que después del aumento del pH no se suministra calor ulterior. Finalmente, las tinturas pueden ser enjuagadas de modo usual con agua caliente y/o fría, y ser secadas.

Para la tintura de mezclas a base de fibras que contienen nitrógeno y fibras celulósicas, por ejemplo de la llamada

258262



5. media lana, el aumento del pH igualmente presta buenos servicios, permitiendo operar en una proceso de dos fases, aunque solo de baño único. Primero la porción de lana de la mezcla fibrosa es teñida del modo antes descrito, en cuya operación la fracción celulósica queda prácticamente sin teñir. Después del aumento del pH, vg. con ayuda de amoníaco es adicionado -convenientemente sin suministro ulterior de calor- primero sulfato sódico y seguidamente un colorante de algodón directo. Se selecciona ventajosamente colorantes que incluso en la cercanía de 100° no tienen, o solamente poco, la lana. Entonces se sigue teñiendo durante tanto tiempo hasta que también la fibra celulósica tenga el tono de color deseado, por ejemplo durante media hora, acabando entonces del modo usual. Para la mejora de las propiedades de solidez a la humedad de la fracción de fibras celulósicas se puede llevar a cabo convenientemente un posttratamiento con un medio de mejorar las solideces a la humedad, por ejemplo con un producto de condensación a base de dicianidamida y formaldehído, de modo de por si conocido.
- 10.
- 15.
20. En vez de adicionar el colorante y el compuesto cationactivo en el presente procedimiento al baño tintóreo separadamente, estas dos substancias, así como eventualmente ulteriores, particularmente el dispersante no ionógeno, pueden ser elaboradas en preparaciones dispuestas para el uso y estables.
25. Para estas preparaciones se reivindica igualmente protección por patente y las mismas se caracterizan porque contienen como colorantes principalmente ftalocianinas de cobre que contienen grupos de ácido sulfónico y compuestos cationactivos, así como eventualmente dispersantes no ionógenos.
30. Estas preparaciones pueden ser elaboradas por mezclado



de los colorantes con los compuestos cationactivos y eventualmente los dispersantes, o por evaporación o atomización de soluciones o de suspensiones que contienen el colorante y el o los medios auxiliares.

5. En el ejemplo siguiente, en tanto que no se observe 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.

E J E M P L O

10. 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 cetiltrimetilamónico, 2 partes del producto de acumulación a base de 1 mol de alcohol octadecílico y 35 moles de óxido de etileno, y 2 partes de ácido ftalocianina-de-cobre-trisulfónico, se incorpora a 50 - 80°
15. 100 partes de hilo de lana para labores. En el transcurso de media hora es calentado el baño a temperatura de ebullición y seguidamente se tiñe durante una hora hirviendo. Entonces la lana es enjuagada y secada. Se obtiene una tintura uniforme azul. Sin la adición del bromuro cetiltrimetilamónico es obtenida una coloración débilmente azul marcadamente picada sin valor práctico.
- 20.

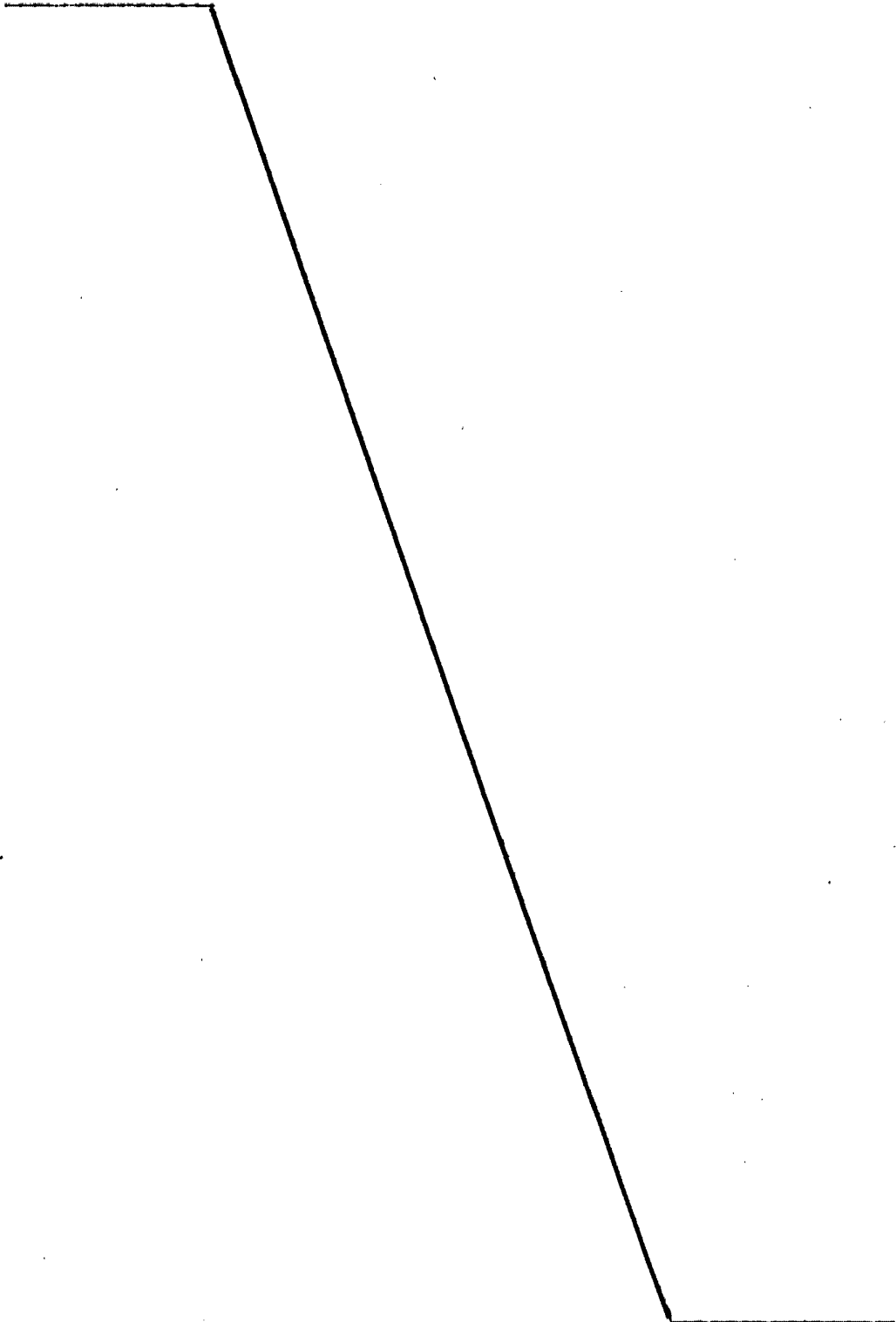
25. Después de la introducción de la lana, la temperatura del baño tintóreo puede ser aumentada asimismo solo a 85° en vez de a ebullición, tiñendo ulteriormente durante una hora a esta temperatura.

La invención, dentro de su esencialidad, puede ser desarrollada en otras formas de realización que difieran en detalle de la indicada a título de ejemplo, a las cuales alcan-



258262

zará igualmente la protección que se recaba. Podrá, pues, realizarse con los medios y aparatos más adecuados, por quedar todo ello comprendido dentro del espíritu de las reivindicaciones.





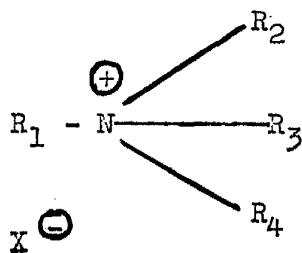
058262

N O T A

Descrito el invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la patente suiza Nº 73452 del 21 de mayo de 1.959.

5. 1. Procedimiento para la tintura de fibras que contienen nitrógeno, aptas para ser teñidas con colorantes ácidos, caracterizado porque se tiñe estas fibras en baño acuoso con ftalocianinas de cobre que contienen grupos de ácido sulfónico, exentos de grupos reactivos, en presencia de compuestos cationactivos.
10. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se tiñe la lana del modo indicado.
15. 3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se utiliza tales compuestos cationactivos que deben su hidrosolubilidad exclusivamente a agrupaciones con átomo de nitrógeno básico.
20. 4. Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque se utiliza tales compuestos con átomo de nitrógeno básico que contienen por lo menos un radical alifático con por lo menos 8 átomos de carbono enlazados entre sí.
5. 5. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque se utiliza como compuestos con átomo de nitrógeno básico compuestos de amonio cuaternarios.
6. 6. Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque se utiliza compuestos cuaternarios de fórmula

258262



en la que significan

R₁ un radical hidrocarburo alifático, preferentemente no ramificado con por lo menos 12, preferiblemente 16 a 20 átomos de carbono,

5. R₂, R₃ y R₄ radicales hidrocarburo de bajo peso molecular o dos hasta tres de estos radicales juntamente con el átomo de nitrógeno, un anillo heterocíclico, y X un anión.

10. 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el baño tintóreo contiene adicionalmente al compuesto cationactivo aun un dispersante no ionógeno.

8. Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque se utiliza como dispersante no ionógeno un éter poliglicólico de un oxicompuesto.

15. 9. Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque se utiliza como dispersante no ionógeno un éter poliglicólico de un alcohol alifático de peso molecular más elevado.

20. 10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque la cantidad del compuesto cuaternario es de alrededor de 1/4 hasta 1/2 de la cantidad de colorante, pero por lo menos un 0,25% del peso de la fibra.

25. 11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque el valor pH del baño tintóreo es de aproximadamente 3 hasta 7, preferentemente de 3 a 5.

2502020



5. 12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque se tiñe a valores pH debajo 6 y porque después de que las fibras hayan absorbido la cantidad deseada de colorante, se aumenta el pH del baño tintóreo por encima de 6.

10. 13. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 12, en el que, las preparaciones apropiadas para llevar a cabo el mismo, están caracterizadas porque contienen como colorantes, principalmente ftalocianina de cobre que contienen grupos de ácido sulfónico y compuestos cuaternarios, así como eventualmente dispersantes no iónicos.

14. Procedimiento para la tintura de fibras que contienen nitrógeno.

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

Madrid, a 20 de mayo de 1.960.

CIBA SOCIETE ANONYME.

p. a.

JOSE VICENTE MONTAÑA

R/pp.