



311249

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

por "PROCEDIMIENTO PARA TERNIR O ESTAMPAR POLIAMIDA SINTE-  
TICA", a favor de la firma suiza J.R. GEIGY A.G., domici-  
liada en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a la tinción uniforme  
de fibras de poliamida sintética y géneros textiles hechos  
con ella, en particular tejidos planos y de punto, con em-  
pleo de colorantes para lanas aniónicos, de fijación neutra  
5. hasta débilmente ácida. El invento se refiere también a pre-  
paraciones acuosas de colorante apropiadas para este procedi-  
miento tintóreo y, como artículo industrial, al material te-  
ñido uniformemente por este procedimiento.

Se sabe que las fibras de poliamida sintética

311249



- hecha por policondensación de aminas orgánicas polifuncionales y ácidos policarboxílicos, por ejemplo de hexametilendiamina o decametilendiamina y ácido adípico o sebácico, o por poliadición de lactamos de ácidos aminocarboxílicos alifáticos, por ejemplo de epsilon-aminocaprolactamo, y los géneros textiles hechos de dichas fibras, pueden teñirse en tonos sólidos con colorantes para lanas ácidos y aniónicos.
5. También se sabe que estas fibras de poliamida y los tejidos que de ellas se preparan se comportan luego diferentemente en el aspecto tintóreo cuando el grado de orientación de la poliamida de estas fibras es distinta. Como el grado de orientación puede modificarse mediante el estiramiento de las fibras, puede aparecer en los tejidos, a causa de distinto esfuerzo mecánico de la urdimbre y de la trama, el temido barrado de urdimbre de las tinturas, difícil de equilibrar.
10. Los agentes igualizadores usuales en la tintorería de la lana, por ejemplo los éteres poliglicólicos de alcanoles, alquifenoles y alquilaminas con 10 a 20 átomos de carbono y de polialquilenpoliaminas substituídas por radicales acílicos y alquílicos superiores, con 15 grupos etilenoxi, por lo menos, en la cadena de éter poliglicólico o respectivamente las cadenas de éter poliglicólico, que con los colorantes aniónicos forman, como es sabido, complejos de adición de reducida capacidad de fijación a la poliamida, proporcionan también buenos servicios como igualizadores en la tinción
15. de poliamida sintética, sobre todo en baño tintóreo alcalino, siempre que se tiña con colorantes uniformes de gran afinidad. Sin embargo, debe contarse con la desventaja de que el rendimiento tintóreo resulta con frecuencia insatisfactorio porque en ocasiones quedan en el baño tintóreo propor-
- 20.
- 25.
- 30.

311249



- ciones importantes del colorante. Esto es pernicioso para la capacidad de reproducción, tan importante en la práctica. Dicha desventaja ocasiona resultados no aprovechables cuando han de teñirse, en las condiciones que se han descrito,
5. tonos de moda con mezclas de colorante, pues discretas diferencias en la afinidad de los diversos colorantes respecto a la fibra de poliamida y en la estabilidad del complejo de colorante y éter poliglicólico conducen, sobre todo con los tejidos de poliamida, a tinturas desiguales, veladas, barradas y, en piezas mayores, también desiguales en
10. los rincones y en los bordes.

Ahora se ha descubierto que es posible superar estas desventajas y teñir en todas las intensidades de color usuales, muy uniformemente y con buen agotamiento de los baños tintóreos, fibras y géneros textiles (y en particular

15. también tejidos planos y de punto) hechos de poliamida sintética, si para ello se emplean preparaciones acuosas de colorante que contengan, como componentes esenciales:

- a) en concepto de agente tintóreo, colorantes para
20. lana aniónicos, de fijación neutra hasta débilmente ácida;
- b) por lo menos un compuesto tensioactivo hidrófilo, que presente un radical orgánico hidrófobo y por lo menos un radical hidrófilo de éter poliglicólico, preferentemente nitro-
25. trogenado, cuyos grupos etilenoxi pueden estar substituídos independientemente por C-alquilo y/o C-fenilo;
- c) por lo menos un producto de condensación aldehídico soluble en agua, que presente nitrógeno básico; y
30. d) una cantidad tal de ácido que el pH inicial sea me-



3 1 1 2 4 9

nor de 7,5, pero no menor de 3.

5. Si se tiñe por el procedimiento de extracción, la preparación colorante que se ha de utilizar según este invento está constituida particularmente por un baño tintóreo con los contenidos usuales, en colorante, de 0,1 a 6% en peso, aproximadamente, de colorante comercial y, en agentes auxiliares, de 0,5 a 3 % en peso con relación al peso del material poliamídico. Se tiñe convenientemente a temperaturas de 95° C a 135° C, en abierto o bajo presión estática, y preferentemente a temperatura superior a 100° C en recipiente cerrado.

10. No obstante, según el invento puede también emplearse una solución acuosa de colorante, si se quiere espesada, estamparse o impregnarse el material de poliamida y vaporizarse en abierto o bajo presión el material estampado o impregnado.

15. Las preparaciones de colorante utilizables según este invento contienen como agente tintóreo colorantes para lana aniónicos de fijación neutra hasta débilmente ácida, que pueden pertenecer a las diversas clases conocidas de colorantes sólidos para lana. El nuevo procedimiento tintóreo es particularmente apto para obtener tinturas sólidas y uniformes sobre tejidos planos y de punto a base de fibras de poliamida sintética de adición, preparadas a base de lactamos de ácidos aminocarboxílicos alifáticos, como el caprolactamo, con empleo de colorantes azoicos y azometínicos provistos de metal pesado y de fijación neutra hasta débilmente ácida. Entre éstos entran en consideración los conocidos complejos/<sup>de</sup> colorantes azoicos y azometínicos con metales pesados de los números atómicos 24, 27 y 29, que por cada metal

20.

25.

30.



311249

- pesado trivalente ligado en complejo contienen más de un formador de complejo (de ellos uno, por lo menos, cromóforo trivalente) o por cada metal pesado ligado en complejo un formador de complejo cromóforo más que trivalente. Particularmente aptos son los complejos de cromo y de cobalto, por
5. ejemplo de colorantes o,o'-dihidroximonoazoicos, -disazoicos o -azometínicos, de colorantes o-hidroxi-o'-carbóxi-mono- o -disazoicos y de colorantes o-hidroxi-o'-amino-mono- o también -disazoicos que contienen, por cada átomo de metal pesado,
10. dos de estos colorantes, iguales o diferentes, ligados en complejo. Los componentes colorantes de estos complejos de metal pesado presentan, además de substituyentes formadores de complejo, en particular también substituyentes no ácidos favorecedores de la solubilidad en agua, por ejemplo grupos
15. de alquilsulfonilo inferior, como grupos de metilsulfonilo, clorometilsulfonilo, oximetilensulfonilo, etilsulfonilo, isopropilsulfonilo y n-butilsulfonilo, grupos de sulfamóilo, como grupos de amida de ácido sulfónico, grupos de mono- o di-alquilamida inferior de ácido sulfónico, grupos de hidroxialquilamida inferior de ácido sulfónico y grupos de fenil-
20. amida de ácido sulfónico, o grupos de acilamino, como grupos de alquilsulfamida o arilsulfamida, por ejemplo grupos de metilsulfamida, clorometilsulfamida, cloroetilsulfamida, toluensulfamida, acetamida, cloroacetamida, propionilamida,
25. beta-cloro- o beta-bromopropionilamida y grupos de alcoxi carbamida inferior. En ciertas condiciones, estos colorantes provistos de metal pesado pueden contener también un grupo formador de sales y de disociación ácida, como el grupo carbófilico, el grupo disulfimídico y en particular el grupo
30. de ácido sulfónico; pero de conveniencia sólo uno de estos

3 1 1 2 4 9



- grupos en un complejo de los que se llaman de 2:1, constituidos por un colorante básico monosulfonado y un colorantes básico no sulfonado, ligado a un complejo de átomos de cromo o de cobalto. Sumamente indicada es la presencia de un
5. substituyente de ácido sulfónico en los llamados colorantes complejos mixtos de metal pesado, cuando uno de los colorantes básicos formadores del complejo es un colorante disazoico o un colorante azometínico provisto de grupos arilazo, o cuando el componente colorante carente de grupos de
10. ácido sulfónico no contiene ningún substituyente favorecedor de la solubilidad en agua. También son aptos los colorantes monoazoicos y disazoicos metalizados, formadores de complejos metálicos trivalentes y plurivalentes, que contienen por cada átomo de metal pesado un solo formador cromóforo de complejo y, en ocasiones, adicionalmente un formador no
15. cromóforo de complejo. En tal caso se trata por ejemplo de compuestos complejos de cromo y colorantes o-hidroxio'-aminoaxicos de la serie bencenazonaftalínica con un grupo amínico secundario formador de complejo, cuyo substituyente tiene asimismo propiedades para formar complejos. También son
20. muy aptos los complejos cúpricos de los colorantes disazoicos metalizables de la serie formazánica. Además de la clase de los colorantes provistos de metal pesado tienen también buena aptitud los tipos que contienen, junto a un metal pesado, particularmente el cromo, un colorante azoico metalizable no
25. sulfonado, formador de complejos trivalentes y un formador de complejos no cromógeno, que puede contener substituyentes favorecedores de la solubilidad en agua. Formadores no cromógenos de complejos usuales en estos colorantes son el ácido salicílico y en particular las amidas, alquilamidas o fe-
- 30.

311249



- nilamidas de los ácidos sulfosalicílicos y sulfocresotínicos. Todos estos colorantes azoicos y azometínicos provistos de metal pesado pueden contener, junto a los substituyentes formadores de complejo y los substituyentes favorecedores de la
5. solubilidad en agua, aún otros substituyentes usuales en los colorantes azoicos, por ejemplo grupos de alcoxi y alquilo inferior, halógenos como el flúor, el cloro o el bromo y grupos nitro. En concepto de colorantes carentes de metal pesado utilizables según este invento entran en consideración, entre
10. otros, los colorantes ácidos para lanas de la serie azoica de fijación neutra hasta aguda, por ejemplo los colorantes disazoicos provistos de grupos de ácido sulfónico y con agrupaciones de éter difenílico, difenilamina, fenilnaftilamina o fenilsulfoniloxiarilo; y asimismo los colorantes ácidos pa-
15. ta lana, de fijación neutra o aguda, de la serie trifenilmetánica o difenil-indolilmetánica, de la serie pirénica (por ejemplo, rodaminas, como los colorantes rodamínicos halogenados) y de la serie antraquinónica (por ejemplo, los colorantes
20. 4,4'-bis-(4-amino-3-sulfo-antraquinonil-1-amino)-difenilal-cánicos). También estos colorantes pueden contener todavía otros substituyentes aromáticos, que se han reseñado antes, usuales en los colorantes.

- Los compuestos tensioactivos hidrófilos empleados según este invento contienen preferentemente, como radical
25. hidrófobo, radicales hidrocarburos, como radicales de alquilo o alquenoilo con un mínimo de 10 (de preferencia 12 a 18) átomos de carbono, radicales de alquilarilo cuyos substituyentes alquílicos presentan un mínimo de 5 y preferentemente 6 a 12 átomos de carbono o radicales hidrocarburos ali-
30. cíclicos, y por lo menos un grupo hidrófilo de éter poliglic-

311249



- cólico. Los dos componentes característicos de estos compuestos pueden estar enlazados entre sí por medio de diversos átomos o grupos de puente, por ejemplo mediante oxígeno, como sucede en los éteres poliglicólicos de los alcoholes y alquenoles superiores y asimismo de los fenoles superiores
5. alquilados en el anillo; por medio de azufre, por ejemplo en los éteres poliglicólicos de los alquil- y alquenil-mercaptanos superiores y en los tiofenoles substituídos por alquilo en el anillo; por el grupo carbáxi -CO-O-, por ejemplo
10. en los éteres poliglicólicos de los ácidos grasos superiores saturados o insaturados, y de los ácidos grasos alcoxitio y alquiltio que presentan grupos alquílicos superiores; por el grupo carboamido -CO-N<, por ejemplo en los éteres poliglicólicos de las amidas de los ácidos carboxílicos antes rese-
15. ñados con amoniaco, monoalquilaminas, monohidroalquilaminas y dihidroalquilaminas, así como con poliaminas alifáticas o alicíclicas, en cuyo caso una cadena larga o varias cadenas cortas de éter poliglicólico pueden estar ligadas mediante nitrógeno; y en particular por medio de hidrógeno, por
20. ejemplo en los éteres poliglicólicos de monoaminas o poliaminas alifáticas primarias o secundarias, de alquilación o alquenilación superior. Resultan ventajosos en el procedimiento de este invento los éteres poliglicólicos de acilami-
25. no-alquil-mono- y poli-aminas superiores, particularmente de lauroil-, miristoil-, oleoil-, palmitoil- y estearoil-aminoetilamina, -etilendiamina o -dietilentriamina, y todavía más ventajosos los de monoalquil- o monoalquenil-etilendiamina, -dietilentriamina, -trietilentetramina o -tetraetilenpentamina superior con 16 átomos de carbono por lo menos en el radical
30. N-alquílico o N-alquenílico, como por ejemplo N-hexadecileti-



311249

- lendiamina, N-octadeciletilendiamina, N-hexadecildietilentriammina, N-octadecildietilentriammina (N-estearil-dietilentriammina), N-hexadeciltrietilentetramina y N-octadeciltrietilentetramina, con un total de 15 (de preferencia más de
5. 25 hasta 100 aproximadamente) radicales etilendxi, que pueden estar dispuestos en una sola cadena o en diversas cadenas y cuyos grupos etilenoxi para refuerzo del carácter lipófilo pueden estar substituídos independientemente por alquilo (en particular, metilo) y/o, preferentemente, por fenilo.
10. En los compuestos tensioactivos utilizables según este invento el carácter hidrófilo puede reforzarse, si se quiere, eventualmente por esterificación de los grupos hidroxílicos alifáticos con ácidos inorgánicos y orgánicos, polibásicos, para formar ésteres ácidos o respectivamente sus sales solubles. Pueden emplearse con buen resultado mezclas técnicas
15. de compuestos homólogos y análogos y mezclas con las sales solubles de ésteres ácidos, por ejemplo de los sulfatos, fosfatos, maleatos, etc., con compuestos no esterificados.
- Los productos de condensación aldehídicos provistos de nitrógeno básico y solubles en agua que pueden utilizarse según este invento se derivan convenientemente de aldehidos alifáticos inferiores y amoniaco o aminas orgánicas inferiores. El producto de condensación preferido es la hexametilentetramina.
20. Como ácidos para ajustar el pH deseado de la preparación acuosa de colorante, se emplean con ventaja los ácidos inorgánicos, y preferentemente orgánicos, usuales en tintorería, por ejemplo el ácido sulfúrico, el ácido fosfórico (o respectivamente sus sales ácidas, como el bisulfato sódico o potásico y el fosfato mono- y di-sódico o amónico),
25. 30.



3 1 1 2 4 9

- el ácido toluensulfónico, el ácido tetralinsulfónico y en particular los ácidos carboxílicos alifáticos inferiores como el ácido fórmico y, preferentemente, el ácido acético. En el procedimiento de este invento se obtiene un resultado favorable cuando la proporción de la hexametilentetramina preferida respecto a un ácido que con ella forme una sal sea aproximadamente de un mol de amina por equivalente de ácido; en concepto de ácidos entran aquí particularmente en cuenta el ácido acético, el ácido fórmico y el ácido sulfúrico, usuales en tintorería.
- 5.
- 10.

Fibras de poliamida sintética que pueden teñirse con uniformidad según este invento son, por ejemplo, los materiales que en la industria textil se conocen con las designaciones técnicas siguientes:

- 15.
- Poliamida 66: una fibra textil preparada por condensación a base de hexametilendiamina y ácido adípico;
- Poliamida 610: una fibra textil preparada por condensación a base de la misma diamina y ácido sebácico;
- Poliamida 66/6: una fibra textil a base de polímeros mixtos, preparada por condensación de hexametilendiamina y ácido adípico y adición de epsilon-caprolactamo;
- 20.
- Poliamida 6: una fibra textil preparada a base de polímeros de adición del epsilon-caprolactamo;
- 25.
- Poliamida 11: una fibra textil preparada por condensación a base de ácido omega-aminododecánico;
- así como las fibras de poliamida de estructura igual o semejante que se conocen con las marcas registradas NYLON, PERLON, GRILON, RILSAN, etc.

311249



- Una modalidad preferida de realización del invento es la tinción de tejidos o géneros de punto a base de fibras sintéticas de poliamidas de adición, por el procedimiento de extracción, preferentemente a temperaturas de 100° C por lo menos, con presión estática en recipiente cerrado, y particularmente a temperaturas superiores a 100° C-135° C. Tñiendo de esta manera se obtienen, con tiempos de tinción relativamente muy breves, tinturas muy uniformes, de cualquier intensidad de colorida que se desee y con buen rendimiento tintóreo. Se tñe convenientemente en baños breves, con una relación de líquido a material textil de 1:10 a 1:20 y en el baño contiene, según la cantidad de colorante o la intensidad de colorido que se desea, alrededor de 0,5 a 3 % de mezcla de materias auxiliares. La mezcla de materias auxiliares está constituida por éteres poliglicólicos tensioactivos y producto de condensación aldehídico básico, en la proporción de 4:1 a 1:4 aproximadamente. Particularmente favorables son las mezclas que se componen de éteres mono-estearildietilentriaminpoliglicólicos con más de 30 radicales etilenoxi, cuyos grupos etilenoxi pueden estar substituidos independientemente por C-alquilo y/o, de preferencia, por fenilo, y de hexametilentetramina en la proporción de 3:2 a 2:3 aproximadamente.

- Por el procedimiento de este invento se logra la producción en grandes metrajés de tejidos y géneros de punto de poliamida sintética teñidos de modo sólido y uniforme. Las tinturas de poliamida producidas según este invento se distinguen por extraordinariamaniformidad, muy buena capacidad de reproducción y muy buen aprovechamiento del color. El procedimiento de este invento permite también te-



311249

ñir la porción poliamídica en los tejidos mixtos de poliamida sintética y otras fibras textiles.

Los ejemplos que siguen ilustran el invento.

Las temperaturas se han indicado en ellos en grados centígrados.

5.

E J E M P L O 1.

10. En el recipiente de preparación de un aparato para teñir en plegador a temperatura elevada, constituido por un sistema cerrado con bomba de circulación para mover el baño tanto de dentro hacia afuera como viceversa, se disuelve en 1500 litros de agua 1 kg de un éter poliglicólico preparado por adición de 90 moles de óxido de etileno a monoestearildietilentriamina y 0,6 kg de hexametilentetramina

15. y se ajusta la solución a pH de 4,5 aproximadamente por adición gradual de 1,5 kg, más o menos, de ácido acético al 40%. Se introducen 110 kg de tricot de poliamida (PERLON<sup>®</sup> poroso, de las Farbenfabriken Bayer, de Leverkusen, Alemania

20. Occidental) enrollado sobre el plegador tintóreo perforado, se cierra el aparato y se pone en marcha la bomba de circulación.

25. Al cabo de 10 minutos se hace aspirar por el sistema de bombeo una disolución de 1,0 kg de colorante cromado a base de 2 moles de 1-fenil-3-metil-4-2'-carboxi-5'-metilsulfonilfenilazo)-5-pirazolona por cada átomo de cromo ligado en complejo, 0,6 kg de colorante cromado a base de 2 moles de 1-acetilamino-7-hidroxi-8-(2'-hidroxi-5'-etil-sulfonilfenilazo)-naftalina por cada átomo de cromo ligado

311249



- en complejo y 0,25 kg de colorante cromado a base de 2 moles de 1-fenil-3-metil-4-(2'-hidroxi-5'-etilsulfonil-fenil)azo)-5-pirazolona por cada átomo de cromo ligado en complejo, en 15 litros de agua caliente, y se hace circular el baño durante toda la operación tintórea de dentro a fuera, al principio 10 minutos a temperatura ambiente, luego 45 minutos con calentamiento uniforme a 120° y luego 20 minutos más a esta temperatura. A continuación se deja bajar el baño hasta temperatura inferior a 100°, se descarga la sobrepresión y se enjuaga con agua circulante, caliente y fría, el género teñido. Se obtiene un género teñido de un tono oliváceo-gris de tierra, muy uniforme y sólido a la luz y a la humedad.
- 5.
- 10.

- Se obtienen resultados muy semejantes si en este ejemplo se emplean, en lugar de los colorantes que se han indicado, los productos comerciales, de la misma composición, amarillo 2 GL, gris BRL y anaranjado RL IRGALAN <sup>(R)</sup>.
- 15.

- En este ejemplo y en los que siguen, IRGALAN <sup>(R)</sup> significa una marca comercial registrada de la firma J.R. GEIGY A.G., de Basilea; CIBALAN <sup>(R)</sup>, una marca comercial de la CIBA Aktiengesellschaft, de Basilea, Suiza; e ISOLAN <sup>(R)</sup>, una marca comercial de las Farbenfabriken Bayer A.G., de Leverkusen, Alemania Occidental, para colorantes azoicos cromados o cobaltados, metalizados en la proporción de 2 de colorante por 1 de metal y de fijación neutra hasta débilmente ácida.
- 20.

- Si en este ejemplo o en otro de los que siguen se emplea, según la tonalidad que se desee, de 0,1 a 6 %, respecto al peso de género, de uno o más de los colorantes comerciales que se reseñan a continuación, se obtienen tinturas igualmente uniforme y sólidas a la humedad, con un matiz correspondiente. Utilizables conforme al ejemplo son,
- 25.
- 30.



3 1 1 2 4 9

verbigracia:

5. a) Los colorantes monoazoicos no sulfonados con grupos de alquilsulfonilo inferior como grupos favorecedores de la solubilidad en agua:  
rojo 4GL, violado parduzco DL, amarillo 2RL, pardo GRL, burdeos GL y oliváceo BGL IRGALAN <sup>®</sup> ;
10. b) Los colorantes monoazoicos no sulfonados con grupos sulfamido o grupos sulfamido substituidos por alquilo inferior-N como grupos favorecedores de la solubilidad en agua:  
rojo 2BL, azul RL, IRGALAN <sup>®</sup> ; amarillo GRL, anaranjado RL, rojo GL, burdeos 3RL, azul 3 GL, azul BL y gris 2 BL CIBALAN <sup>®</sup> ; rubí FP y pardo TLS ISOLAN <sup>®</sup> ;
15. c) Los colorantes monoazoicos que presentan un grupo de o-areno-oximetilensulfonilo:  
burdeos FB, azul RLS y azul FB ISOLAN <sup>®</sup> .
- 20.

E J E M P L O 2.

25. En el aparato con plegador para teñir a temperatura elevada que se ha descrito en el ejemplo 1, se tienen 100 kg de terciopelo de PERLON <sup>®</sup> sobre el plegador tintóreo perforado, en un baño que contiene por 1500 litros de agua 0,6 kg de éter poliglicólico a base de monoestearil-dietilentriamina y 90 moles de óxido de etileno, 0,6 kg de hexametilentetramina y alrededor de 1 kg de ácido acético
- 30.



3 1 1 2 4 9

5. al 40%. Se hace circular el baño en el aparato cerrado durante 20 minutos, a temperatura ambiente, y luego se aspira la disolución de 3 kg del complejo mixto, pardo, de cromo y colorante monosulfonado, a base de 1-fenil-3-metil-4-(2'-hidroxi-5'-sulfofenilazo)-5-pirazolona y 1-(2'-hidroxi-5'-fenilazofenil-azo)-2-hidroxinaftalina, en 15 litros de agua caliente. Se hace circular durante 10 minutos a temperatura ambiente, se inyectan 2 a 4 atmósferas de aire, suministrado por la bomba supletoria, se calienta uniformemente a 100°
10. durante 30 minutos y se tiñen 40 minutos más a esta temperatura. Luego se enfría, se descarga la sobrepresión y se enjuaga en caliente y en frío el género teñido. Se obtiene un género teñido muy uniformemente de un pardo profundo, sólido a la humedad y a la luz.
15. Si en este ejemplo se emplean complejos análogos, los llamados mixtos, de colorante y cromo cuyos dos colorantes azoicos coordinados presentan un solo grupo de ácido sulfónico, por ejemplo las marcas comerciales pardo obscuro C-BRL IRGAREN <sup>®</sup>, de la J.R. GEIGY A.G., o pardo rojizo R, pardo obscuro GR LANACRON <sup>®</sup> o azul marino RL CIBALAN <sup>®</sup>, de la CIBA Aktiengesellschaft, de Basilea, se obtienen igualmente
20. artículos de poliamida teñidos muy uniformemente y con solidez a la luz y a la humedad.

25. E J E M P L O 3.

En el aparato tintóreo que se ha descrito en el ejemplo 1 se tiñen, sobre el plegador perforado, 100 kg de tejido de PERLON <sup>®</sup> en 1500 litros de agua que contienen 1

311249



- kg de éter poliglicólico a base de monoestearildietilentríamina, 2 moles de óxido de estireno, 5 moles de óxido de propileno y 100 moles de óxido de etileno; 0,5 kg de hexametilentetramina y 1,0 kg de ácido acético al 40%, haciendo circular al principio a la temperatura ambiente durante 10 minutos al mismo tiempo que se inyectan por medio de una bomba supletoria 2 a 4 atmósferas de aire, Luego se aspira la solución de 1,5 kg del complejo anaranjado de cromo y colorante preparado por adición de fenilamida de ácido 2-hidroxibencen-1-carboxílico/ácido 5-sulfónico al colorante monoazoico metalizado en la proporción de 1 de cromo por 1 de 1-(3'-clorofenil)-3-metil-4-(2'-hidroxi-5'-sulfamido-fenil)-azo-5-pirazolona, en 15 litros de agua caliente. Se hace circular el baño al principio durante 10 minutos a temperatura ambiente y luego, calentando en el aparato cerrado, durante 40 minutos a 120°. A continuación se tiñe 25 minutos todavía a esta temperatura. Después del enfriamiento, se enjuaga la tintura con agua caliente y con agua fría. Se obtiene una tintura anaranjada muy uniforme, sólida a la luz y a la mojadura.

- De igual modo se obtienen, con las marcas registradas de estructura semejante NEOPALATIN <sup>®</sup>, de la Badischen Anilin- und Sodafabrik, de Ludwigshafen am Rhein, Alemania Occidental, en los tonos correspondientes, tinturas muy uniformes y sólidas a la luz y a la humedad sobre tejidos o géneros de punto de PERLON, si, por ejemplo, se emplean 1 a 3 kg de amarillo G, anaranjado GR, burdeos 3 B o azul R NEOPALATIN <sup>®</sup>.



311249

E J E M P L O 4.

5. En un aparato con plegador para teñir a temperatura elevada se tiñen 100 kg de tafetán de PERLON <sup>®</sup>, por introducción del género, enrollado sobre el plegador, en una solución de 1 kg de éter poliglicólico a base de oleiletildiamina, 1 mol de óxido de estireno y 50 moles de óxido de etileno, 0,8 kg de hexametilentetramina y 2 litros de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 40%. Después de inyectar de 2 a 4 atmósferas de aire, se hace circular el baño 10 minutos a la temperatura ambiente y a continuación se hace afluir la disolución
10. de 2 kg del colorante monoazoico cromado 1-(2'-hidroxi-4'-nitro-fenilazo)-2-(2'-carboxi-4-sulfamidofenilamino)-naftalina, que contiene 1 átomo de cromo y 1 mol de 8-hidroxiquinolina ligados en complejo, en 15 litros de agua caliente;
15. se hace circular el baño al principio 10 minutos a temperatura ambiente, luego, en el aparato cerrado y con calentamiento, durante 30 minutos a 120° y luego 20 minutos todavía a esta temperatura. A continuación se deja enfriar y, después
20. de apartar el baño, se enjuaga el género con agua caliente y agua fría.

Se obtiene una tintura verde, sólida a la luz y a la humedad y muy uniforme.

25. Se obtienen tinturas de propiedades semejantes si en este ejemplo se reemplaza el colorante que se ha indicado por el producto comercial, de estructura semejante, verde brillante 3 GL IRGALAN <sup>®</sup>.

30. Se obtienen también tinturas de un azul puro, uniformes y sólidas a la luz, si en este ejemplo, procediendo en lo demás de la misma manera, se emplean, en lugar del

311249



5. colorante que se ha indicado, 0,5 a 2 kg, según la intensidad de color que se desee, de uno de los colorantes formazánicos, cuprosos en la proporción de 1:1, (2'-hidroxi-5'-sulfoetilánilido-4"-ácido sulfónico-fenilazo)-(2-carboxifenilazo)-fenilmetano, (2'-hidroxi-5'-m-sulfamidofenilsulfonilfenilazo)-(2-carboxinaftil-(3)-azo)-fenilmetano o (2'-hidroxi-4'-sulfamido-fenil-azo)-(5-cloro-2-carboxifenil-azo)-fenilmetano.

10. EJEMPLO 5.

15. En el aparato con plegador para teñir a temperatura elevada, provisto de bomba de circulación, se tiñen, en las condiciones que se han descrito en el ejemplo 1, 100 kg de tela para blusas hecha de género de punto PERLON <sup>®</sup>, envuelto sobre el plegador tintóreo perforado, procediendo de la manera que se ha expuesto en los ejemplos anteriores y en un baño que contiene, por 1500 litros de agua, 2 kg de éter poliglicólico a base de octadecilamina, 1 mol de óxido de estireno y 70 moles de óxido de etileno, 0,5 kg de hexametilentetramina y 1 kg de ácido acético al 40%, con el colorante disazoico preparado a base de 3-aminobencen-1-ácido sulfónico-4'-éster cresólico-ácido sulfónico diazoado, copulación con la mezcla técnica de ácido 1-aminonaftalin-6- y -7-sulfónico, diazoación del colorante aminoazoico y nueve copulación con ácido 1-(4'-metilfenilamino)-naftalin-8-sulfónico, para lo cual se trata previamente el género durante 10 minutos con el baño que contiene las materias auxiliares, se añade luego la solución del colorante en 15 litros de agua caliente, se calienta durante 45 minutos a 120°
- 20.
- 25.
- 30.

311249



5. con el baño circulando en el aparato cerrado y se prosigue el tratamiento a esta temperatura del baño durante 30 minutos todavía. A continuación se enfría el baño hasta menos de 100º, se le aparta y se enjuaga con agua caliente y agua fría el género teñido. Se obtiene una tintura azul marino, muy uniforme.

10. Se obtienen igualmente tinturas uniformes de buenas propiedades de solidez si, en lugar del colorante antes mencionado, de fijación neutra hasta débilmente ácida, se emplean colorantes comerciales que también contengan, como substituyentes incrementadores de la afinidad para la lana, grupos de éster fenólico de ácido fenilsulfónico y/o grupos de bisarilamina, por ejemplo si se emplean pardo rojizo V POLAR <sup>®</sup>, amarillo 4 GLS, anaranjado GRS o rojo BLS IRGANOL <sup>®</sup>. POLAR <sup>®</sup> e IRGANOL <sup>®</sup> son marcas comerciales registradas de la J.R. GEIGY A.G., de Basilea.

E J E M P L O 6.

20. En un aparato tintóreo como el descrito en el ejemplo 1, se tiñen sobre el plegador 100 kg de tejido de PERLON <sup>®</sup>, procediendo a tratar previamente el género con la solución de 1 kg de éter poliglicólico de una mezcla técnica de cetil-my oleil-dietilentriamina con 50 grupos etéreo, 25. 0,8 kg de hexametilentramina y 0,8 kg de ácido acético al 40%, durante 10 minutos y a temperatura ambiente, inyectando luego 3 atmósferas de aire, añadiendo seguidamente la solución de 1,5 kg de la sal sódica del ácido 1,4-bis-(2,6-dimetil-4-fenoxi-fenilamino)-antraquinon-disulfónico, calentando



3 1 1 2 4 9

do a 120° durante 45 minutos con buena circulación del baño y manteniendo luego dicha temperatura por 25 minutos todavía. Después se enfría hasta menos de 100°, se aparta el baño y se enjuaga con agua caliente y agua fría el género teñido.

5.

Se obtiene una tintura azul de colorido intenso, sólida a la humedad y muy uniforme.

10.

Se obtienen tinturas de propiedades semejantes, si, en lugar del colorante antraquinónico ácido, de fijación neutra hasta débilmente ácida, que se ha descrito en este ejemplo, se emplean los productos comerciales de estructura semejante azul BS, azul brillante GRS, verde 2 GLS y verde brillante 3 GLS IRGANOL <sup>®</sup>.

15.

E J E M P L O 7.

20.

En una tina de aspas de construcción moderna se tienen 100 kg de tejido de punto (tricot) Nylon 66 HELANCA <sup>®</sup>. Se une el género cosiéndolo en los extremos y se le hace pasar continuamente por el baño montado en una aspa redonda u oval. Se trata el género previamente durante 10 minutos a la temperatura ambiente en una disolución de 0,6 kg de éter poliglicólico a base de octadecil-dietilentriamina, 2 moles de óxido de estireno y 100 moles de óxido de etileno, así como 0,35 kg de hexametilentetramina y 0,6 kg de ácido acético al 40%; luego se añade la disolución de 1% del colorante formazánico cuproso  $\left[5\text{-sulfoetilnilido-4'-ácido sulfónico-2-hidroxifenilazo}\right]-\left[2\text{-carboxifenilazo}\right]$ -fenilmetano, con un contenido de metal de 1 de colorante

25.



por 1 de cobre, y 2% del colorante disazoico a base de 1,1-bis- $\sphericalangle$ 4'-(2"-aminobencensulfoniloxi)-fenil $\sphericalangle$ -ciclohexano tetrazoado, copulado con 2 equivalentes de 1-(2'-cloro-5'-sulfofenil)-3-metil-5-aminopirazol, en 15 litros de agua caliente, y, con buena circulación del género, se calienta el baño hasta ebullición en el curso de 40 minutos y se prosigue la tinción hirviendo durante 45 minutos todavía. Luego se enjuaga en caliente y en frío.

5. Se obtiene una tintura de un verde subido, sólida a la luz y muy uniforme.

10. Se obtienen tinturas igualmente uniformes si, en lugar del colorante formazénico empleado antes, se utilizan colorantes cuprosos semejantes que, en vez de un grupo de ácido sulfónico, presentan grupos sulfamido como substituyentes favorecedores de la solubilidad en agua. En lugar del colorante disazoico empleado antes, pueden utilizarse colorantes comerciales de la misma estructura, como el amarillo 4 GLS IRGANOL <sup>®</sup>.

= . =



311249

N O T A

Hecha la descripción del invento, lo que se declaran como nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la demanda de patente suiza núm. 3916/64, depositada el 26 de Marzo de 1.964.

5.                   1. Procedimiento para teñir o estampar poliámi-  
da sintética, caracterizado por emplearse para ello prepara-  
ciones acuosas de colorante, eventualmente espesadas, que  
contienen: a) como agente tintóreo, colorantes para lanas  
aniónicas, de fijación neutra hasta débilmente ácida; b)  
10.               por lo menos un compuesto tensioactivo hidrófilo, que pre-  
senta un radical orgánico hidrófobo y por lo menos un radical  
de éter poliglicólico, cuyos grupos etilenoxi pueden estar  
substituidos independientemente por C-alquilo y/o C-fenilo;  
c) por lo menos un producto de condensación aldehídico solu-  
15.               ble en agua, que contenga nitrógeno básico; y d) cantidad  
de ácido suficiente para que el pH inicial sea menor de 7,5,  
pero no menor de 3.
  
2. Procedimiento como se define en la reivindica-  
ción 1, caracterizado por emplearse como preparación de co-  
20.               lorante un baño tintóreo acuoso, que puede contener otras  
materias auxiliares usuales en tontorería, y por teñirse a  
temperatura de 95° a 135° C, en abierto o bajo presión es-

311249



tática.

5. 3. Procedimiento como se define en la reivindicación 1, caracterizado por emplearse una preparación acuosa de colorante, eventualmente espesada, estamparse o impregnarse el material de poliamida y vaporizarse, en abierto o bajo presión, el material estampado o impregnado.
10. 4. Procedimiento como se define en las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por emplearse preparaciones acuosas de colorante que contienen, como compuesto tensioactivo hidrófilo, éter poliglicólico de alquil- o alquenil- mono- o poli-aminas o acilaminoalquil-mono- o poli-aminas, con radicales hidrocarburos hidrófobos de 10 átomos de carbono por lo menos y 15 grupos etilenoxi por lo menos, los cuales pueden estar independientemente substituídos por C-alquilo y/o C-fenilo.
15. 5. Procedimiento como se define en las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por emplearse, como producto de condensación aldehídico que presenta nitrógeno básico, la hexamiletetramina.
20. 6. Procedimiento como se define en las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por emplearse, para el ajuste del pH de la preparación colorante, un ácido carboxílico alifático inferior.
25. 7. Procedimiento como se define en las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por contener la preparación colorante éter poliglicólico de N-monoalquil- o N-monoalquenil-



311249

- etilendiaminas, -dietilentriaminas, -trietilentetraminas o -tetraetilenpentaminas con 16 átomos de carbono por lo menos en el radical N-alquílico o N-alquenílico y con un mínimo de 15, y preferentemente más de 25 hasta unos 100, radicales etilenoxi, los cuales pueden individualmente estar C-metilados y/o C-fenil-substituídos, y hexametilentetramina, en la proporción ponderal de estas materias auxiliares de 4:1 a 1:4 aproximadamente.
- 5.
8. Procedimiento como se define en las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por el empleo de complejos metálicos de colorantes azoicos y azometínicos, de los metales pesados de los números atómicos 24, 27 y 29, que contienen por cada metal ligado en complejo más de un formador cromógeno de complejo, de ellos uno por lo menos trivalente, o un formador cromógeno de complejo más que trivalente, los cuales pueden presentar los substituyentes no ácidos favorecedores de la solubilidad en agua usuales y/o un grupo no partícipe en la formación del complejo, formador de sal de disociación ácida en agua.
- 10.
- 15.
- 20.
9. Procedimiento como se define en las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por el empleo de colorantes cromados o cobaltosos que contienen, por cada metal pesado, dos colorantes azoicos o azometínicos ligados en complejo y trivalentes, iguales o diferentes, o por cada metal pesado un colorante azoico y azometínico ligado en complejo y trivalente, los cuales contienen los substituyentes no ácidos favorecedores de la solubilidad en agua usuales y/o un solo grupo de ácido sulfónico.
- 25.



311249

10. Procedimiento como se define en las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por el empleo de colorantes formazánicos cuprosos, formadores de complejos por lo menos trivalentes o tetravalentes, los cuales colorantes formazánicos contienen los substituyentes no ácidos favorecedores de la solubilidad en agua usuales y/o a lo sumo un grupo ácido formador de sal.

5. 11. Procedimiento para teñir o estampar poliamida sintética.

10. Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de 25 hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Barcelona, para Madrid, a 25 de Marzo de 1.965

J.R. GEIGY A.G.

p. a.

JAIME ISERN

*do an*