



342908

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

por "PROCEDIMIENTO PARA TEÑIR MATERIAL FIBROSO DE POLIAMIDA SINTETICA", a favor de la firma suiza CIBA SOCIÉTÉ ANONYME residente en BASILEA (Suiza).

=.=

MEMORIA DESCRIPTIVA

- La presente invención se refiere a un procedimiento para teñir material fibroso de poliamida sintética, con colorantes complejos de metal 1:2, que no muestran grupos ácidos, acuosolubles, libres. La característica del procedimiento es, que el material fibroso se pone en contacto a temperatura elevada con una preparación tintórea ácida, que contiene a) por lo menos un producto de reacción de una amina alifática de alto peso molecular con óxido de etileno y b) por lo menos un dispersante no iónogeno.
10. Como material fibroso de poliamida sintética, que se

342908



tiñe según el procedimiento, son apropiados todos los materiales fibrosos/<sup>a</sup>base de poliamida sintética. Como ejemplo ventajoso se citan las poliamidas de ácido adipínico y hexametilendiamina (Nylon 6,6), de épsilon-caprolactama (Nylon 6)

5. o de ácido omega-aminoundecánico (Nylón 11). Menos usuales, pero asimismo apropiadas son las fibras de ácido omega-aminoenántico (Nylon 7) de ácido omega-aminopelargónico (Nylon 8) o de ácido sebácico y hexametilendiamina (Nylon 6,10).

- Los colorantes complejos de metal 1:2 acuosolubles,
10. apropiados según la invención, que no poseen grupos libres, ácidos acuosolubles, muestran como átomo central, un átomo de cobalto o en especial un átomo de cloro. Con el átomo central están enlazados dos componentes formadores de complejo, de los cuales por lo menos uno es una molécula de colorante de preferencia sin embargo ambos son moléculas de colorante.
15. Moléculas de colorante apropiadas son sobre todo los colorantes azoicos, que muestran en posición o,o' al puente azo un substituyente, apto para la formación de complejo. Además las dos moléculas de colorante interesadas en la formación de complejo pueden ser iguales o diferentes entre sí y mostrar solo un puente azo o varios, Como substituyentes formadores de complejo pueden entrar en consideración, por ejemplo el grupo hidroxílico, amino, carboxílico, carbometoxi o metoxi,. Son en especial apropiados, por ejemplo los colorantes con una de las agrupaciones siguientes: la agrupación
20. o,o'-diaminoazoica, o-oxi-o'-aminoazoica, o-carboxi-o'-oxiazoica,
- 25.

= 3 =

342908



o-carboxi-o'-aminoazoica, o-carbometoxi-o'-oxiazoica, o-carbometoxi-o'-aminoazoica, y en especial la agrupación o,o'-dioxiazoica. Como grupos acuosolubles pueden entrar en consideración grupos derivados funcionalmente de grupos ácidos, no disociantes, como por ejemplo el grupo de ácido sulfónico o grupos carboxílicos no interesados en la formación de complejo. Tales derivados son por ejemplo grupos de sulfonamida o alquilsulfónicos.

Las preparaciones tintóreas, con las cuales se pone en contacto el material fibroso, contienen dos materias auxiliares diferentes (a) y (b). Ambos agentes auxiliares muestran un radical hidrófobo de alto peso molecular y por lo menos una cadena de polietilenglicol hidrófila. Difieren entre sí en el tipo y forma, de como están enlazados los radicales de polietilenglicol con el radical hidrófobo.

Los agentes auxiliares (a) se derivan de aminas alifáticas de peso molecular superior, que están enlazadas sobre por lo menos un átomo de nitrógeno de la amina con las cadenas de polietilenglicol. Además pueden entrar en consideración no solo monoaminas, sino también poliaminas. Entre las poliaminas son en especial ventajosas las diaminas, en especial propilendiamina, en donde por lo menos un átomo de nitrógeno debe ser secundario a lo sumo. El radical alifático de peso molecular superior puede estar insaturado, pero de preferencia está saturado y muestra de 12 a 22, de pre-



342908

- ferencia de 16 a 18 átomos de carbono. Como ejemplo de tales radicales alifáticos se citan el radical laurílico, palmitil-(cetílico), estearílico, araquilírico, behenílico, oleílico en donde asimismo pueden entrar en consideración todavía otros
5. radicales insaturados como el radical oleínico. Las cadenas de polietilenglicol se sintetizan convenientemente con óxido etilónico., Se obtienen en general entre 5 y 30, sin embargo de preferencia entre 7 y 20 moles de óxido de etileno por mol de amina. Estos aminopolietilenglicoles pueden utilizarse
10. como tales en el procedimiento según la invención. Sin embargo también pueden presentarse como sales amónicas cuaternarias, en donde la cuaternización se realiza con agentes de cuaternización usuales, por ejemplo con epiclorhidrina, sulfato dimetílico o cloroacetamida. No solamente la preparación,
15. sino también la cuaternización se efectúan según métodos de por sí conocidos. Los aminopolietilenglicoles descritos pueden utilizarse solos o como combinaciones.

- Los agentes auxiliares (b) pertenecen al grupo de los dispersantes no ionógenos y son derivados de polietilenglicol de ácidos grasos de alto peso molecular o de com-
20. puestos mono- o polioxi, alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos, de alto peso molecular. En la parte hidrófoba muestran por lo menos 14 átomos de carbono. Todos estos compuestos pueden ser insaturados, sin embargo de preferencia tienen ca-
25. rácter saturado. Así pueden entrar en consideración los ácidos



342908

- carboxílicos que corresponden a los radicales alifáticos relacionados bajo (a) y los alcoholes. Otros compuestos apropiados son, por ejemplo, asimismo los alquilsulfenoles de alto peso molecular como el pentadecilfenol. Especialmente apropiados son el dihidroabietilalcohol, éster de sorbitán de alto peso molecular, como el monolaurato de sorbitán, monopalmitato de sorbitán, monoestearato de sorbitán o el monooleato de sorbitán, y el aceite de ricino. La reacción de estos compuestos con óxido de etileno se efectúa según métodos de por sí conocidos.
5. En general se obtiene productos activos con 4 a 70 moles de óxido de etileno por mol de ácido o compuesto oxí. Además los ácidos carboxílicos y compuestos monooxí muestran por mol, de preferencia de 10 a 40 moles de óxido de etileno, mientras que los compuestos polioxí contienen de preferencia de
  15. 5 a 25 moles de óxido de etileno por grupo hidroxílico. Como especialmente apropiado se ha mostrado por ejemplo, los productos de reacción de 15 moles de óxido de etileno con 1 mol de alcohol oleílico o de dihidroabietilalcohol, de 10 moles de óxido de etileno con 1 mol de alcohol estearílico, de 17
  20. moles de óxido de etileno con 1 mol de alcohol cetílico, de 20 moles de óxido de etileno con 1 mol de uno de los ésteres de sorbitán arriba relacionados y de 65 moles de óxido de etileno con 1 mol de aceite de ricino.

La proporción en dosis de los agentes auxiliares

25. a:b oscila en límites relativamente estrechos y asciende, por



- 6 -  
342908

- ejemplo de 1:0,2 a 1:1,5, sin embargo de preferencia de 1:0,4 a 1:0,8. La proporción de dosis de los dos agentes auxiliares juntos, asimismo de a+b, para el colorante puede indicarse con por lo menos 1:4 y de preferencia con 1:1,4 a 1:0,3, es decir
5. la dosis total de los agentes auxiliares a+b no debe ascender a a menos del 1/4 de la dosis de colorante.

- Según el procedimiento, las preparaciones tintóreas son ácidas. Ventajosamente muestra un valor de pH de 1 a 5, sin embargo de preferencia de 2 a 4. Esta acidez puede ocasionarse mediante ácidos orgánicos o inorgánicos. Así pueden entrar en consideración, por ejemplo, el ácido fórmico, acético, sulfúrico y de preferencia el ácido fosfórico. Sin embargo también pueden utilizarse sales de potencial ácido, como por ejemplo, sulfato amónico. Sin embargo también se pueden utilizar
10. sales de potencial ácido, como por ejemplo sulfato amónico.
15. sales de potencial ácido, como por ejemplo sulfato amónico.

- El teñido de materiales fibrosos de poliamidas se efectúa según métodos de por sí conocidos, de preferencia según el procedimiento de extracción. Para ello se introduce, por ejemplo, el género a teñir a temperatura ambiente en el
20. baño de color, luego se eleva la temperatura del baño a temperatura ambiente, con lo cual se tiñe durante un largo tiempo a esta temperatura. El acabado se efectúa como es usual mediante enjuagado y secado.

- La ventaja del presente procedimiento estriba en
25. que se previene el teñido listado requerido por el material del tejido y género de punto de fibras de poliamida, sin que



# 342908

se presente con ello ,anchas. Hasta el presente no era posible evitar esta desventaja de los complejos metálicos 1:2 al teñir poliamidas ni con agentes auxiliares no ionógenos ni con agentes auxiliares cationactivos.

5. En los ejemplos siguientes, las partes significan partes en peso y los porcentajes tantos por ciento sobre el peso.

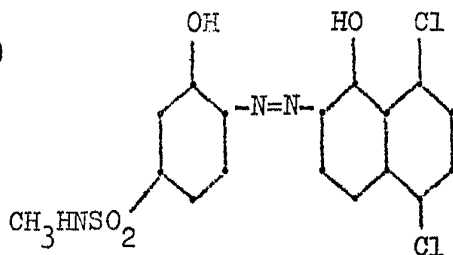
### EJEMPLO 1

10. 10 partes de género de punto de filamento de nylon 6,6 texturado se sumergen en el baño siguiente, que muestra una proporción de baño de 1:40 y una temperatura de 20<sup>o</sup> C:

0,2 partes de complejo de cromo 1:2 con dos moléculas de colorante de la fórmula

15.

(1)



20.

0,24 partes de ácido ortofosfórico

0,04 partes de producto de condensación de 7 moles

342908

de óxido de etileno con 1 mol de palmitilamina [agente auxiliar (a)]

0,08 partes de producto de condensación de 20 moles de óxido de etileno con un mol de una

5.

mezcla que consta de

25% de hoxadecilamina

70% de octadecilamina

5% de octadecinilamina

[agente auxiliar (a)]

10.

0,09 partes de producto de condensación de 15 moles de óxido de etileno con un mol de dihidroabietilalcohol [agente auxiliar (b)].

El valor de pH del baño asciende de 2,5 a 3. En el término de 30 minutos se eleva la temperatura del baño a unos 100° C y el género se tinte a esta temperatura durante 2 horas. A continuación se enjuaga en agua fría y se seca. Se obtiene una tinción azul, igual y exenta de listas.

15.

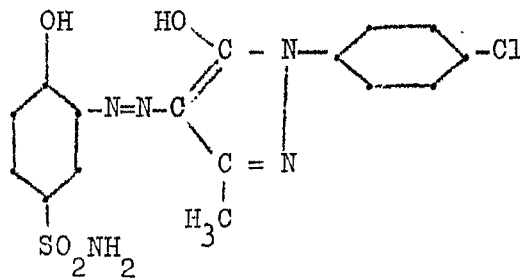
En lugar del colorante anterior puede utilizarse asimismo el complejo de cromo 1:2 con dos moléculas de colorante de la fórmula

20.



# 342908

(2)



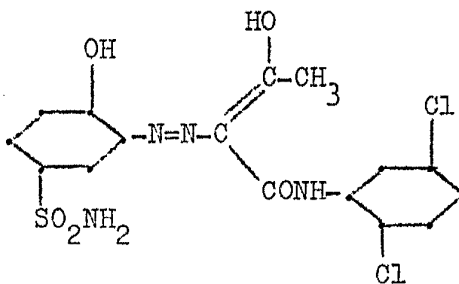
oscarlata

5.

el complejo de cobalto 1:2 con dos moléculas de colorante de la fórmula

10.

(3)



amarillo

15.

Resultados similares se obtienen asimismo al substituir la combinación de agente auxiliar precedente (a) mediante las combinaciones siguientes:

20.

0,04 partes de producto de condensación de 7 moles de óxido de etileno con 1 mol de palmitilamina





# 342908

## EJEMPLO 2

10 partes de género de punto de filamento de nylon 6,6 texturado se sumergen en el baño siguiente, que muestra una proporción de baño de 1:40 y una temperatura de 40° C:

5. 0,12 partes de uno de los colorantes más abajo relacionados .  
0,24 partes de ácido ortofosfórico  
0,12 partes de producto de condensación de 8 moles de óxido de etileno con un mol de amina grasa
10. de sebo hidrogenada (agente auxiliar (a))  
0,0 0,08 partes de producto de condensación de 15 moles de óxido de etileno con un mol de dihidroabietil-alcohol [agente auxiliar (b)].

15. En el término de 30 minutos se eleva la temperatura del baño hasta el punto de ebullición y el género se tiñe durante 90 minutos a esta temperatura. A continuación se enjuaga en agua fría y se seca. Se obtiene una tinción igual, exenta de listas.

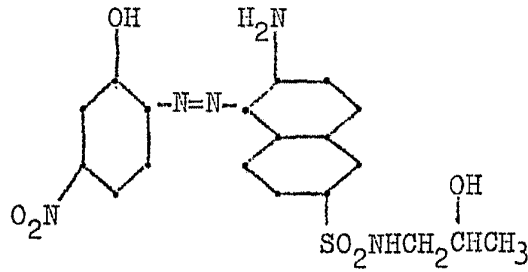
20. Las tinciones se realizaron con los colorantes siguientes:

Complejo de cobalto 1:2 con dos moléculas de colorante de la fórmula



342908

(4)



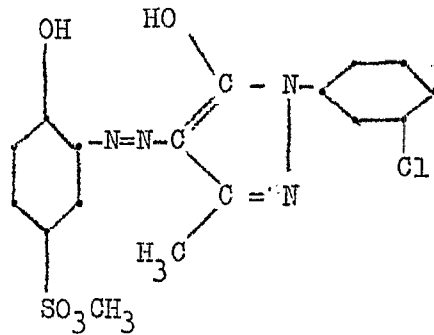
azul

5.

Complejo de cromo 1:2 con dos moléculas de colorante de la fórmula

(5)

10.



rojo  
anaranjado

15.

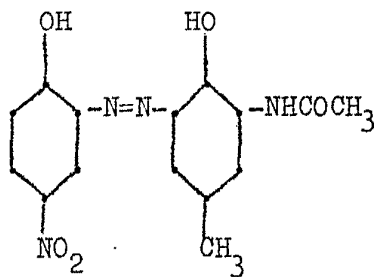
Complejo de cobalto 1:2 con dos moléculas de colorante de la fórmula



342908

(6)

5.

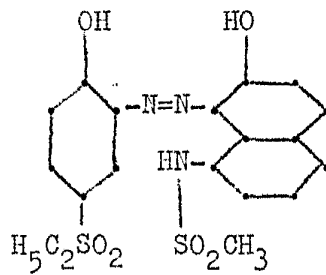


pardo

Complejo de cromo 1:2 con dos moléculas de colorante de la fórmula

(7)

10.



gris

EJEMPLO 3

15.

Se tiñen 10 partes de género de punto de filamento de nylon 6,6 texturado según las indicaciones de los Ejemplos 1 ó 2. La composición del baño se indica en la tabla siguiente.





		9	10	11	12	13	14	15	16	
	Colo- ran- te	partes número	2 0,025	3 0,025	4 0,025	2 0,06	3 0,06	2 0,06	3 0,06	2 0,48
5.	par- tes de agen- te auxi- liar	a <sub>1</sub> a <sub>2</sub> a <sub>3</sub> a <sub>4</sub> a <sub>5</sub> a <sub>6</sub> a <sub>7</sub> a <sub>8</sub>	0,044	0,044	0,044	0,05	0,05	0,03	0,03	0,07
10.	par- tes de aci- do	b <sub>1</sub> b <sub>2</sub> b <sub>3</sub> b <sub>4</sub>	0,033	0,033	0,033	0,01	0,01	0,036	0,036	0,05
15.	pro- por- ción	s <sub>1</sub> s <sub>2</sub> s <sub>3</sub> s <sub>4</sub>	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
20.		a : b	1:0,75	1:0,75	1:0,75	1:0,2	1:0,2	1:1,2	1:1,2	1:0,7
25.		(a+b):F	1:0,3	1:0,3	1:0,3	1:1	1:1	1:0,9	1:0,9	1:4

# 342908



		17	18	19	20	21	22	23	24
	colo- ran- te	3 0,48	4 0,48	2 0,12	2 0,12	2 0,12	2 0,12	2 0,24	2 0,24
5.	par- tes de agen- te auxi- liar	a <sub>1</sub> 0,07	a <sub>2</sub> 0,07	a <sub>3</sub> 0,12	a <sub>4</sub> 0,12	a <sub>5</sub> 0,12	a <sub>6</sub> 0,12	a <sub>7</sub> 0,12	a <sub>8</sub> 0,16
10.	par- tes de ácido	b <sub>1</sub> 0,05	b <sub>2</sub> 0,05	b <sub>3</sub> 0,09	b <sub>4</sub> 0,09	b <sub>5</sub> 0,09	b <sub>6</sub> 0,09	b <sub>7</sub> 0,08	b <sub>8</sub> 0,08
20.	pro- por- ción	s <sub>1</sub> 0,2	s <sub>2</sub> 0,2	s <sub>3</sub> 0,2	s <sub>4</sub> 0,6	s <sub>5</sub> 0,5	s <sub>6</sub> 0,15	s <sub>7</sub> 0,3	s <sub>8</sub> 0,3
25.	a : b	1:0,7	1:0,7	1:0,75	1:0,75	1:0,75	1:0,75	1:0,5	1:0,5
	(a+b):F	1:4	1:4	1:1,14	1:1,14	1:1,14	1:1,14	1:1	1:1



		25	26	27	28	29	30
colo- ran- te	partes número	2 0,24	2 0,24	2 0,24	2 0,24	2 0,24	2 0,24
5.  10.	par- tes de agen- te auxi- liar						
	a <sub>1</sub>						
	a <sub>2</sub>						
	a <sub>3</sub>						
	a <sub>4</sub>						
	a <sub>5</sub>						
	a <sub>6</sub>						
	a <sub>7</sub>	0,034	0,114	0,06	0,034	0,026	0,017
	a <sub>8</sub>	0,103	0,343	0,17	0,102	0,077	0,051
15.	par- tes de ácido						
	b <sub>1</sub>						
	b <sub>2</sub>						
	b <sub>3</sub>						
	b <sub>4</sub>	0,103	0,343	0,17	0,102	0,077	0,051
20.	pro- por- ción	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
	s <sub>1</sub>						
	s <sub>2</sub>						
	s <sub>3</sub>						
	s <sub>4</sub>						
	a : b	1:0,75	1:0,75	1:0,74	1:0,75	1:0,75	1:0,75
25.	(a+b):F	1:1	1:3	1:0,6	1:1	1:1,33	1:2



342908

- a<sub>1</sub> producto de reacción de un mol de amina de grasa de sebo hidrogenada con 7 moles de óxido de etileno.
- a<sub>2</sub> producto de reacción de un mol de amina grasa de sebo con 20 moles de óxido de etileno y cuaternizada con epiclorhidrina.
5. a<sub>3</sub> producto de reacción de un mol de amina grasa con 7 moles de óxido de etileno y cuaternizada con epiclorhidrina
- a<sub>4</sub> producto de reacción de un mol de dodecilamina con 20 moles de óxido de etileno
10. a<sub>4</sub> producto de reacción de un mol de amina grasa de soja N-aminopropílica con 8 moles de óxido de etileno
- a<sub>5</sub> producto de reacción de un mol de amina grasa de sebo hidrogenada con 8 moles de óxido de etileno
15. a<sub>6</sub> producto de reacción de un mol de hexadecilamina con 7 moles de óxido de etileno
- a<sub>7</sub> producto de reacción de un mol de hexadecilamina con 15 moles de óxido de etileno
- b<sub>1</sub> producto de reacción de un mol de pentadecilfenol con 15 moles de óxido de etileno
- 20.

342908



- b<sub>2</sub> producto de reacción de un mol de ácido oléico con un mol de polietilenglicol de peso molecular aproximadamente 1500.
5. b<sub>3</sub> producto de reacción de un mol de éster de sorbitán del ácido oléico con 20 moles de óxido de etileno.
- b<sub>4</sub> producto de reacción de un mol de dihidroabietilalcohol con 15 moles de óxido de etileno
- s<sub>1</sub> ácido ortofosfórico
- s<sub>2</sub> ácido acético
10. s<sub>3</sub> ácido fórmico
- s<sub>4</sub> ácido sulfúrico

Se alcanzan resultados igualmente buenos al utilizar en lugar del género de punto de filamento de nylon 6,6 uno de nylon 6 o un género de punto o tejido de filamento no texturado de nylon 6,6 o de nylon 6.

15.



N O T A

342908

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitudes de patentes suizas núms. 10130/66 del 12.7.66 y del 9.6.67 existiendo en ellas unidad de invención.

5.

1. Procedimiento para teñir material fibroso de poliamida sintética con colorantes de complejo de metal 1:2 acuosolubles, que no muestran grupos ácidos, acuosolubles, libres, caracterizado porque el material fibroso se pone en contacto con una preparación tintórea ácida a temperatura elevada, que contiene (a) por lo menos un producto de reacción de una amina alifática de peso molecular superior con óxido de etileno y (b) por lo menos un dispersante no ionógeno.

10.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se tiñe a un valor de pH de 2 a 4.

15.

3. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque se tiñe en presencia de ácido fosfórico.

4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado, porque se tiñe según el procedimiento de extracción.

20.



342908

5. Procedimiento, según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque se tñe con colorantes complejos de cromo o de cobalto 1:2.

5. 6. Procedimiento, según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado, porque se utiliza como agente auxiliar (a) productos de reacción de 5 a 30 moles de óxido de etileno y un mol de una amina grasa o mezcla de aminas grasas saturadas con 14 a 22 átomos de carbono.

10. 7. Procedimiento, según la reivindicación 6, caracterizado porque se utiliza productos de reacción de 7 a 20 moles de óxido de etileno y un mol de una amina grasa o mezcla de aminas grasas saturadas con 16 a 18 átomos de carbono.

15. 8. Procedimiento, según una de las reivindicaciones 6 ó 7, caracterizado, porque se utiliza mezclas de diferentes productos de reacción de amina grasa/óxido de etileno.

20. 9. Procedimiento, según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque se utiliza como agente auxiliar (b) productos de reacción de 4 a 70 moles de óxido de etileno y un mol de un ácido carboxílico alifático que muestra por lo menos 14 átomos de carbono o un compuesto mono- o polioxi, alifático, cicloalifático o aromático-alifático, que muestra por lo menos 14 átomos de carbono.



342908

10. Procedimiento, según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado, porque se utiliza, como agente auxiliar (b), productos de reacción de 4 a 70 moles de óxido de etileno y 1 mol de un éster de sorbitan de peso molecular superior o
5. aceite de recino.
11. Procedimiento, según la reivindicación 9, caracterizado porque se utiliza como producto de reacción de 10 a 40 moles de óxido de etileno y 1 mol de dihidroacetilalcohol.
10. 12. Procedimiento, según la reivindicación 2, caracterizado porque se tiñe en presencia de sulfato amónico.
13. Procedimiento para teñir material fibroso o poliamida sintética.
15. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 21 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a, 11 de Julio de 1.968

p.a.

**JAIME SERA**  
**DE**  
Firmado: JUAN RODRIGUEZ