

343880

343880

Memoria Descriptiva

sobre:



"Procedimiento para teñir materiales de fibras sintéticas"

Solicitante: FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en Leverkusen. Bayerwerk, Alemania.

=====

Constituye el objeto de la presente invención un procedimiento para teñir materiales de fibras sintéticas o de mezclas que contengan fibras sintéticas con colorantes apropiados para ello, según el

5. procedimiento de impregnación con subsiguiente trata-

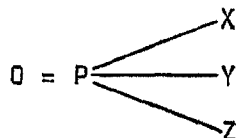
343880

-2-



miento térmico; el procedimiento está caracterizado porque el baño acuoso destinado para la impregnación contiene, además de los colorantes, compuestos de fósforo de la fórmula

5.



en la cual X, Y y Z independiente uno de otro significan un resto alquilo, arilo, aralquilo, aroxi y/o aralcoxi eventualmente sustituido por, por ejemplo, halógeno, ciano o grupos amino, pudiendo dos de los tres símbolos X, Y y Z formar también con el átomo de fósforo un anillo heterocíclico de cinco o seis miembros.

10.

15.

Como compuestos de fósforo de la citada fórmula sean mencionados, a título de ejemplo: óxidos fosfinicos, tales como óxido tributilfosfinico u óxido dietilfenilfosfinico; además, fosfolinas, tales como 1-oxo-1-etil-3-metil-fosfolina-3, 1-oxo-1-metoxi-

20.

fosfolina-3, 1-oxo-1-etoxi-fosfolina-3, 1-oxo-1-butoxi-fosfolina-3, 1-oxo-1-estearoxi-fosfolina-3, 1-oxo-1-(β -cloropropoxi-fosfolina-3, o 1-oxo-1-metoxi-3-cloro-fosfolina-3; además fósforos tales como metan-

25.

fosfonato dimetilico, bencenofosfonato dimetilico, β -cianoetanfosfonato dimetilico o dibutilico y finalmente fosforos tales como fosfato de trietilo, fosfato de tributilo o fosfato de difeniloctilo.

30.

Los compuestos de fósforo a aplicar según la invención son conocidos, pudiendo citarse, por ejemplo, Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4a



edición, tomo XII, partes 1a y 2a (1963).

- Las fibras sintéticas, de las cuales pueden constar total o parcialmente los materiales a teñir según la invención, pueden tener como base distintos productos, por ejemplo triacetato de celulosa o poliacrilonitrilo y los coplimerizados de acrilonitrilo con otros compuestos de vinilo, tales como cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, fluoruro de vinilo, acetato de vinilo, cloroacetato de vinilo, alcohol vinílico, ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilatos y acrilamidas o metacrilatos y metacrilamidas, cloroacetato de alilo o compuestos básicos de vinilo, tales como vinilimidazol, vinilbenzimidazol, vinilmetilpiridina o vinilpirimidina, siempre que la proporción de estos comonómeros no asciendan a más de un 20% en peso; además poliamidas, tales como policaprolactama, hexametilendiamida de ácido poliaditivo, ácido poli- ω -amino-undecanoico; además poliésteres, por ejemplo, tales de ácido tereftálico y etilenglicol o de ácido tereftálico y 1,4-dimetilolciclohexano, o también poliuretanos, por ejemplo tales preparados de poliésteres o poliéteres que contienen grupos hidroxilo en la posición final y de diisocianatos alifáticos o aromáticos.
5. Como fibras que pueden estar presentes en los materiales a teñir en mezcla con las fibras sintéticas, pueden mencionarse lana, algodón y fibras de celulosa regenerada.
10. Los materiales a teñir pueden ser cables de filamentos hilados, hilos, copos, materiales pei-
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

343880

-4-

5 AGO



nados, hilados, tejidos o tejidos de punto.

5. A los colorantes que pueden entrar en consideración para el procedimiento de la presente invención, pertenecen por ejemplo, colorantes de dispersión, colorantes de tina, colorantes ácidos de lana, colorantes de complejos metálicos o colorantes básicos, tales como colorantes de difenilmetano, trifenilmetano, rodamina, triazina, oxazina, metina y azometina.

10. Materiales de diferentes tipos de fibras pueden ser teñidos en varias etapas o también en una sola etapa según los colorantes elegidos.

15. Relaciones cuantitativas convenientes entre los colorantes y los compuestos de fósforo a aplicar según la invención pueden determinarse fácilmente mediante ensayos previos; por lo general, los compuestos de fósforo han de aplicarse en una cantidad de un 20% hasta un 200% aproximadamente, calculado sobre el peso de los colorantes empleados.

20. Es recomendable agregar al baño de impregnación un espesativo, por ejemplo, harina de granos de algarroba esterificados o goma británica.

25. La impregnación puede ser efectuada por tratamiento en el Foulard, por rociado, por revestimiento o por impresión y el tratamiento térmico puede ser realizado en forma continua o discontinua de tal manera que se calienten los materiales durante 20 a 90 segundos a 170-220°C o bien de tal manera que se expongan los materiales durante 1 a 30 minutos a 100-130°C a la acción de vapor saturado neutro; puede procederse también de tal manera que se calienten los materiales impregnados
- 30.



en estado todavía húmedo en un recinto cerrado durante varias horas a 100°C.

5. Por medio del procedimiento según la invención, se logra teñir uniformemente y en matices intensos, Los materiales de fibras sintéticas o de mezclas que contienen fibras sintéticas.

10. Una forma de realización especial del procedimiento de la presente invención, consiste en que el baño destinado para la impregnación contiene, además de los compuestos de fósforo, carboxilamidas y/o poliglicoléteres superficialmente activos. Como carboxilamidas sean mencionadas, a título de ejemplo, las carboxilamidas alifáticas de bajo y elevado peso molecular, tales como formamidas, acétamidas, láuramidas, estéaramidas y oléamidas, además
15. las mono y dialquilamidas de los mismos ácidos y las mono y dialcanolamidas de estos ácidos, además lactamas, tales como -caprolactama, pirrolidona y polivinilpirrolidona, y úrea y sus derivas alquílicos, y como poliglicoléteres entran en consideración, por ejemplo los productos de la
20. acción de 6 a 20 moles de óxido de etileno sobre 1 mol de un alcohol graso, de una amina grasa, de un ácido graso, de una amida de ácido graso o de un fenol alquílico que contiene un resto de hidrocarburo alifático con 9 a 18 átomos de carbono. La relación en peso entre las carboxilamidas y/o los poliglicoléteres superficialmente activos, por
25. un lado, y los compuestos de fósforo, por otro lado, convenientemente es de 1:1 hasta 1,5:1. Gracias al empleo concomitante de las carboxilamidas o de los poliglicoléteres superficialmente activos pueden ser mejoradas todavía la
30. intensidad y la uniformidad de los teñidos.

343880

-6-



- En los casos en que materiales de fibras que constan de poliacrilonitrilo o de copolimerizados de acrilonitrilo, son teñidos de acuerdo con el procedimiento según la invención con colorantes básicos se ha comprobado que es particularmente ventajoso que el baño acuoso de teñir destinado para la impregnación, además de los compuestos de fósforo y, en el caso dado, además de las carboxilamidas y/o de los poliglicoléteres superficialmente activos, contengan todavía productos de cianoetilación de polioles, respectivamente sus hidroximetiléteres. De este modo se logra aumentar considerablemente el rendimiento del teñido. Productos apropiados de cianoetilación de polioles, respectivamente de sus hidroximetiléteres, son sobre todo los productos que se obtienen, si compuestos que contengan por lo menos, dos grupos hidroxilo, tales como glicol, glicerina, pentaeritritol, trihidroxineopentano, sacarosa, sorbita; o polioles conteniendo grupos -O-, -S-, -SO₂- y -N-, tales como dietilenglicol, tiodietilenglicol, bis-(2-hidroxi-etil)-sulfona, tris-(2-hidroxi-etil)-amina y dimetilamino-etanol, respectivamente los hidroximetiléteres de ellos formados por la acción de formaldehído, paraformaldehído o trioxano, en presencia de cantidades catalíticas de compuestos de reacción alcalina, tales como óxidos alcalinos, hidróxidos alcalinos y carbonatos alcalinos o compuestos cuaternarios de amonio, se hacen reaccionar con acrilonitrilo a temperaturas de 20 a 100°C, eventualmente en disolventes, tales como agua, dimetilformamida o metilsulfoxido; compárese al respecto la Patente alemana n.º 842.194, las Patentes norteamericanas Nos. 2.401.607 y 2.437.905, así como la Patente francesa No. 1.443.280. La relación en pe-
5. que es particularmente ventajoso que el baño acuoso de teñir destinado para la impregnación, además de los compuestos de fósforo y, en el caso dado, además de las carboxilamidas y/o de los poliglicoléteres superficialmente activos, contengan todavía productos de cianoetilación de polioles, respectivamente sus hidroximetiléteres. De este modo se logra aumentar considerablemente el rendimiento del teñido. Productos apropiados de cianoetilación de polioles, respectivamente de sus hidroximetiléteres, son sobre todo los productos que se obtienen, si compuestos que contengan por lo menos, dos grupos hidroxilo, tales como glicol, glicerina, pentaeritritol, trihidroxineopentano, sacarosa, sorbita; o polioles conteniendo grupos -O-, -S-, -SO₂- y -N-, tales como dietilenglicol, tiodietilenglicol, bis-(2-hidroxi-etil)-sulfona, tris-(2-hidroxi-etil)-amina y dimetilamino-etanol, respectivamente los hidroximetiléteres de ellos formados por la acción de formaldehído, paraformaldehído o trioxano, en presencia de cantidades catalíticas de compuestos de reacción alcalina, tales como óxidos alcalinos, hidróxidos alcalinos y carbonatos alcalinos o compuestos cuaternarios de amonio, se hacen reaccionar con acrilonitrilo a temperaturas de 20 a 100°C, eventualmente en disolventes, tales como agua, dimetilformamida o metilsulfoxido; compárese al respecto la Patente alemana n.º 842.194, las Patentes norteamericanas Nos. 2.401.607 y 2.437.905, así como la Patente francesa No. 1.443.280. La relación en pe-
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



so entre los productos de cianoetilación y los compuestos de fósforo convenientemente es de 1:1.

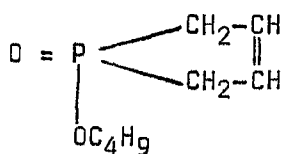
Las partes indicadas en los siguientes ejemplos son partes en peso; los números indicados se refieren a los datos de Colour Index, tomo 3, 2ª edición.

5.

Ejemplo 1

Un hilado peinado de poliacrilonitrilo es impregnado con un baño acuoso que se había preparado de tal manera que una mezcla de 30 partes de colorante No. 48040, 30 partes de 1-oxo-1-butoxi-fosfolina de la fórmula

10.



y 120 partes de un espesativo, corriente en el comercio, constituido a base de harina de granos de algarroba, con un contenido en sólidos de un 5%, se completó por adición de agua a 1000 partes. Subsiguientemente se exprimió el hilado peinado hasta un incremento de peso de un 90%, se lo trató durante 25 minutos con vapor neutro saturado a 103°C, a continuación se lo enjuago con agua y entonces se lo secó. El hilado peinado queda así teñido de color anaranjado luminiscente. El compuesto de fósforo empleado fué preparado de la siguiente manera:

15.

20.

25.

30.

117,7 partes de 1-oxo-1-cloro-fosfolina-3, obtenido por la acción de pentacloruro de fosforo sobre 1-oxo-1-(α -metil-B-cloretoxi)-fosfolina-3 según las indicaciones en Journal of the General Chemistry of the USSR in English Translation, tomo 33, página 775 (1963), fueron agregadas paulatinamente a 400 partes de n-butanol, manteniendose la temperatura de la mezcla de reacción por enfriamiento a 0° hasta -5°C. Una vez terminada la reacción, en la mezcla de reacción

343880 -8-



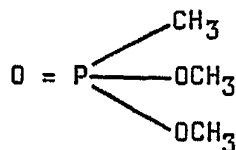
5. fué introducida a 0°C una suspensión de 76 partes de carbonato de sodio hidrogenado en 200 partes de agua y subsiguientemente fué extraída con cloruro de metileno. Entonces el cloruro de metileno conjuntamente con el butanol en exceso fué eliminado por evaporación y la 1-oxo-1-butoxi-fosfolina-3 fué purificada por destilación fraccionada (P.e. 84°C).

Ejemplo 2

10. Se procede de acuerdo con las indicaciones del ejemplo 1, pero se aplica un baño que, en lugar del colorante ahí indicado, contiene 30 partes del colorante No. 42040 y, en lugar de 30 partes, contiene tan solo 15 partes del compuesto de fósforo ahí aplicado y además contiene una mezcla que consta de 5 partes de etanolamida de ácido oléico, de 5 partes del producto de acción de 20 moles de óxido de etileno sobre 1 mol de alcohol oleílico, de 2,5 partes del producto de acción de 7 moles de óxido de etileno sobre 1 mol de nonilfenol y de 5 partes de úrea. Se obtiene un teñido verde intenso.
- 15.
- 20.

Ejemplo 3

25. Se impregna un tejido de poliacrilonitrilo en el Foulard con un baño acuoso que se preparó de 30 partes del colorante No. 48013, de 15 partes de metansulfonato dimetilico de la fórmula



30. de 17,5 partes de la mezcla indicada en el ejemplo 2, de 120 partes del espesativo indicado en el Ejemplo 1

343880-9-

15 AGO. 1967



5. y de 817,5 partes de agua. Después de exprimirse el tejido hasta un incremento de peso de un 80%, se trata el tejido durante 30 minutos con vapor neutro saturado, subsiguientemente se lo enjuaga con agua y entonces se lo seca. El tejido queda ahora teñido de color violeta rojizo luminiscente.

El compuesto de fósforo aplicado fué preparado de la siguiente manera:

10. Según las indicaciones en Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, tomo XII, 1, página 434, se mezclaron 320 partes de fosfito de trimetilo con 7 partes de yoduro de metilo. Una vez terminada la reacción exotérmica, se sometió el metanfosponato dimetílico a destilación fraccionada (P.e.₁₂: 66°C).

15. Ejemplo 4

20. Se impregna un tejido de poliacrilonitrilo con un baño que se preparó de 15 partes del colorante No. 48015, de 10 partes de fosfato de trietilo, de 10 partes de la mezcla indicada en el ejemplo 2, de 120 partes del espesativo indicado en el ejemplo 1 y de 845 partes de agua. Entonces se exprime el tejido hasta un incremento de peso de un 100%, subsiguientemente se lo seco y finalmente se lo calienta durante 30 segundos a 190°C. Se obtiene un teñido rojo luminoso.

25. Ejemplo 5

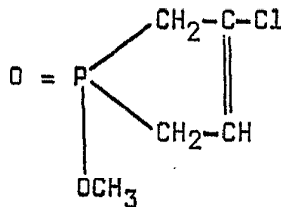
30. Se procede de acuerdo con las indicaciones del Ejemplo 1, pero en lugar del colorante ahí indicado, se aplican 20 partes del colorante No. 51005 y, en lugar del compuesto de fósforo ahí indicado, se

343880

-10-

15 AGO. 1967

aplican 20 partes de 1-oxo-1-metoxi-3-cloro-fosfolina-3 de la fórmula



5.

Se obtiene un teñido uniforme de azul.

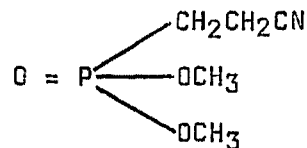
El compuesto de fósforo aplicado fué preparado de la siguiente manera:

10. 85,4 partes de 1-oxo-1,3-dicloro-fosfolina-3, obtenida por la acción de pentacloruro de fósforo sobre 1-oxo-3-cloro-1-(1-metil-8-cloroetoxi)-fosfolina-3 según las indicaciones en Journal of the General Chemistry of the USSR in English Translation, tomo 33, página 775 (1963), fueron agregadas paulatinamente a
15. 800 partes de metanol, manteniéndose la temperatura por enfriamiento a 0° hasta -5°C. Subsiguientemente se elaboró la mezcla de reacción conforme a las indicaciones dadas en el Ejemplo 1 (P.e. 12 de la 1-oxo-1-metoxi-3-cloro-fosfolina-3: 132°C).
- 20.

Ejemplo 6

Se impregna un tejido de poliacrilonitrilo con un baño acuoso preparado de 20 partes del colorante No. 42025, de 30 partes de B-cianoetanfosfonato dimetílico de la fórmula

25.



30.

de 120 partes del espesativo indicado en el ejemplo 1 y de 830 partes de agua. Subsiguientemente se exprime

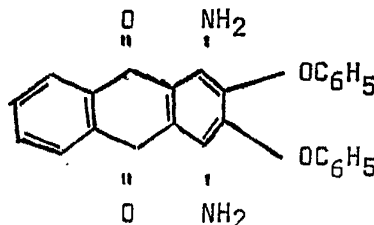


5 A

- el tejido hasta un incremento de peso de un 100%, subsiguientemente según el procedimiento de teñir con rodillos entintados (sistema Rydboholm-Artos), se lo calienta en paso continuo por una zona de calefacción infrarroja a aproximadamente 88°C.
5. luego se lo arrolla sin tensión en una cámara de teñir y en ella se lo calienta a 100°C. Finalmente se enjuaga y se seca el tejido. Se obtiene un teñido azul de buenas propiedades de resistencia.
10. El compuesto de fósforo aplicado fué preparado de la siguiente manera:
- En una mezcla de 1245 partes de fosfito de dimetilo y de 600 partes de acrilonitrilo recientemente destilado se introdujo bajo agitación paulatinamente una solución de metilato de sodio en metanol que se preparó de 8,6 partes de sodio y de 100 partes de metanol. Subsiguientemente se calentó la mezcla de reacción durante aproximadamente 30 minutos a 60-70°C. Entonces se purificó el B-cianoetanfosfonato dimetilico formado por destilación fraccionada (P.e.₁₀: 160°C).
15. 20.

Ejemplo 7

- Se estampa un tejido de triacetato de celulosa con una pasta preparada de 100 partes del colorante
- 25.



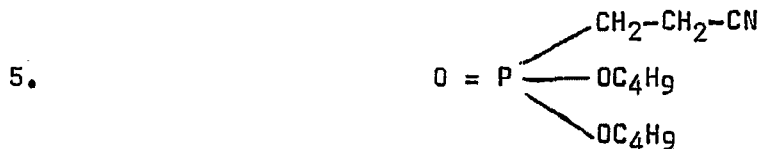
30. de 100 partes de un espesativo, corriente en el comer-

343880

-12-



cio preparado a base de goma británica con un contenido en sólidos de un 5%, de 50 partes de B-cianoetanfosfónato dibutilico de la fórmula



y de 750 partes de agua. Subsiguientemente se trató el tejido con vapor durante 20 minutos a 100°C en un aparato estrella a vapor, luego se lo lavó y se lo

10. secó. Se obtiene un estampado violeta rojizo brillante.

El compuesto de fósforo aplicado fué preparado de la siguiente manera:

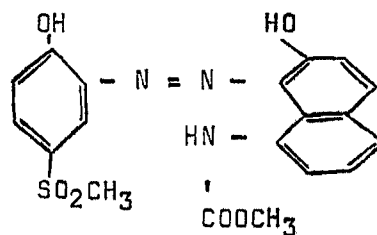
En una mezcla de 1647 partes de fosfito de di-n-butilo y de 448 partes de acrilonitrilo recientemente destilado se introdujo bajo agitación paulatinamente una solución de butilato de sodio que se preparó de 3,5 partes de sodio en 100 partes de butanol. Subsiguientemente se calentó la mezcla de reacción durante aproximadamente 30 minutos a 60-70°C.

15. Entonces se purificó B-cianoetanfosfónato dibutilico por destilación fraccionada (P.e.₁₂: 194°C).

Ejemplo 8

Se impregna un tejido de policaprolactama con una baño preparado de 50 partes del complejo de cromo del compuesto

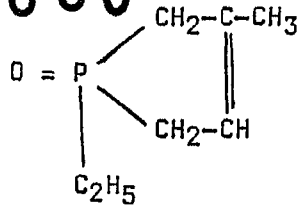
25.



30. de 15 partes de 1-oxo-1-etil-3-metil-fosfolin-3 de la

5 AGO. 1967

fórmula 343880



5. de 15 partes del producto de adición de 20 moles de óxido de etileno a 1 mol de alcohol olefílico, de 15 partes de úrea y de 905 partes de agua. Una vez exprimido hasta un incremento de peso de un 80%, el tejido es secado a 100°C, subsiguientemente es calentado durante 60 segundos a una temperatura de 190°C y entonces enjuagado y secado. Se obtiene un teñido uniforme de gris de buenas propiedades de resistencia.

10. El compuesto de fósforo aplicado fué preparado de la siguiente manera:

15. Se calentó una mezcla de 137,7 partes de etil-dicloro-fosfina y de 75 partes de isopreno, según las indicaciones del ejemplo 23 de la Patente norteamericana No. 2.663.737, en presencia de 1 parte de estearato de cobre durante 11 días a 60°C; subsiguientemente se dejó la mezcla de reacción en reposo durante 6 días a la temperatura ambiente y luego se la mezcló con éter de petróleo. Entonces se decantó la solución que está arriba, se lavó el producto de reacción que queda, con éter de petróleo y se lo induce

20. en una mezcla de hielo y agua. Se neutralizó la solución formada con lejía sódica al 30% a la condición parcialmente neutra y se la ajustó con carbonato de sodio hidrogenado a un valor pH de 8, se la saturó

25. con cloruro de sodio y se la extrajo con cloroformo.

343880

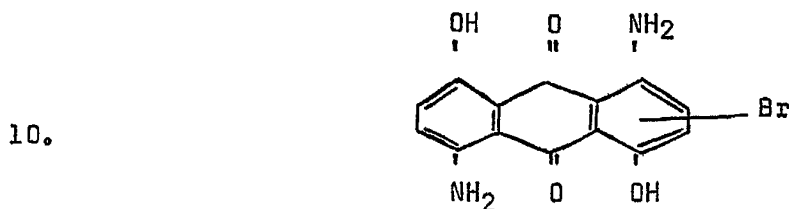
-14-



Entonces se elaboró el extracto de la forma usual (P.e. 0,5 de la 1-oxo-1-etil-3-metil-fosfolina-3 formada: 116-117°C).

Ejemplo 9

5. Se impregna un tejido de poliéster con un baño preparado de 100 partes de una pasta acuosa al 50% corriente en el comercio del colorante



de 50 partes de úrea, de 50 partes de bencenofosfonato dimetilico de la fórmula



20. de 100 partes del espesativo indicado en el ejemplo 3 y 700 partes de agua. Una vez exprimido el tejido hasta un incremento de peso de un 80%, se lo trata con vapor neutro saturado en un aparato a presión durante 15 minutos a 127-130°C; luego se lo lava y se lo seca. El teñido así obtenido es de color azul intenso.

El compuesto de fósforo aplicado fué preparado de la siguiente manera:

25. 108,7 partes de dicloruro bencenofosfónico obtenido por cloración de fenil-dicloro-fosfina y subsiguiente reacción del tetracloruro fenílico de fósforo formado con dióxido de azufre, según las indicaciones en Houben-Weyl, 1.c., tomo XII, 1, página 392, fueron agregados paulatinamente a 530 partes
- 30.

5 AGO. 1967



- de metanol, manteniéndose la temperatura por enfriamiento a 0° hasta -5°C. Subsiguientemente se neutralizó la mezcla de reacción con una solución acuosa de 100 partes de carbonato de sodio hidrogenado y se la elaboró conforme a las indicaciones dadas en el ejemplo 1 (P.e.₁ del bencenosulfonato dimetilico formado: 97°C).
- 5.

Ejemplo 10

- Se impregna un hilado peinado de poliacrilonitrilo con un baño acuoso preparado de tal manera que una mezcla de 20 partes del colorante No. 48013, presente como metosulfato, de 10 partes de fosfato de trietilo, 10 partes de la sacarosa cianoetilada descrita más adelante, 10 partes del producto de adición de 10 moles de óxido de etileno a 1 mol de nonilfenol y 120 partes del espesativo indicado en el ejemplo 1, se completó por adición de agua a 1000 partes. Subsiguientemente el hilado peinado es exprimido hasta un incremento de peso de un 90% y es tratado durante 10 minutos con vapor neutro saturado a 103°C, luego es enjuagado con agua y secado. Se obtiene un teñido color violeta rojizo luminiscente.
- 10.
- 15.
- 20.

La sacarosa cianoetilada aplicada fué preparada de la siguiente manera:

- En una solución preparada de 410 partes de sacarosa, de 1,6 partes de hidróxido de sodio y de 600 partes de agua se introdujeron a 60-70°C gota a gota 382 partes de acrilonitrilo. Subsiguientemente se agitó la solución todavía durante 3 horas a 60-70°C, entonces se la neutralizó con ácido clorhídrico
- 25.
- 30.

343880-16-



y a continuación se la mezcló con 500 partes de agua. La fase superior que durante el reposo se separó de la solución enturbiada y que contenía el producto de cianostilación, fué aislada y liberada del agua en el vacío a 70-80°C.

5.

Ejemplo 11

Se impregna un tejido de poliacrilonitrilo con un baño preparado de 30 partes del colorante No. 48040, presente como metosulfato, de 10 partes del etilenglicol-bis-(2-cianoetileter) de 120 partes del espesativo indicado en el ejemplo 1 y de 830 partes de agua. Subsiguientemente se exprime el tejido hasta un incremento de peso de un 90%, se lo trata durante 25 minutos con vapor neutro saturado a 103°C, a continuación se lo enjuaga con agua y entonces se lo seca. Se obtiene un teñido color anaranjado luminiscente.

10.

15.

Ejemplo 12

Se impregna un hilado peinado de poliacrilonitrilo con un baño preparado de 30 partes del colorante obtenido por cuaternización de 1-metilamino-4-dimetilaminopropilamino-antraquinona, 10 partes del producto de adición de 10 moles de óxido de etileno a 1 mol de nonilfenol, de 10 partes de 2-cianoetanfosfónato metílico, de 10 partes del producto de reacción más adelante descrito de 1 mol de sacarosa con 8 moles de óxido de propileno y 8 moles de acrilonitrilo, de 90 partes del espesativo indicado en el ejemplo 1 y de 850 partes de agua. Subsiguientemente el hilado peinado es exprimido hasta un incremento de peso de un 100%,

20.

25.

30.



343880

tratado durante 10 minutos con vapor neutro saturado a una temperatura de 102°C, entonces es enjuagado con agua y finalmente secado. Se obtiene un tejido azul luminiscente.

5. El producto de reacción de sacarosa con óxido de propileno fué preparado de la siguiente manera:

403 partes del producto de reacción de 1 mol de sacarosa con 8 moles de óxido de propileno, que fué preparado de acuerdo con el ejemplo 1 de la Pa-
10. tente norteamericana No. 2.902.478, fueron mezcladas con 4 partes de hidróxido de sodio pulverizado y subsiguientemente en la mezcla fueron introducidas gota a gota a 50-60°C, 280 partes de acrilonitrilo. La mezcla de reacción fué agitada durante 4 horas a
15. 50-60°C, luego acidulada con ácido clorhídrico diluido y calentada durante una hora en el vacío a 60-70°C y finalmente filtrada.

Ejemplo 13

Se impregna un hilado de poliacrilonitrilo
20. con un baño preparado de 15 partes del colorante azóíco por copulación de p-nitroanilina diazotada con N-etil-N-dimetilamino-etilanilina y subsiguiente cuaternización con sulfato de dimetilo, de 8 partes de cianoetanfosfonato dimetílico, de 7 partes del tiodie
25. tilenglicol-bis-(2-cianoetileter), de 5 partes del producto de adición de 10 moles de óxido de etileno a 1 mol de nonilfenol, de 90 partes del espesativo indicado en el ejemplo 1 y de 874 partes de agua. Subsiguientemente el hilado peinado es exprimido has-
30. ta un incremento de peso de un 100% y tratado durante

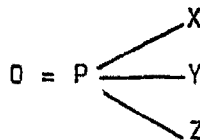
343880 -18-



15 minutos con vapor neutro saturado, luego es enjuagado con agua y secado. Se obtiene un teñido rojo fuerte.

N O T A

5. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.
10. También se hace constar que el invento se refiere a una solicitud de patentes presentadas en Alemania, con fecha 6 de agosto de 1966, bajo el número F 49 896 IVc/8m y de fecha 22 de marzo de 1967, bajo el número F 51 905 IVc/8m, acogiendo por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre:
15. PROCEDIMIENTO PARA TEÑIR MATERIALES DE FIBRAS SINTÉTICAS; caracterizándose por lo siguiente:
20. 1ª.- Procedimiento para teñir materiales de fibras sintéticas y mezclas que contienen fibras sintéticas con colorantes para ello apropiados según el procedimiento de impregnación con subsiguiente.
25. tratamiento térmico, caracterizado porque el baño acuoso para la impregnación que contiene el colorante, se incorpora un compuesto de fósforo de la fórmula



343880

-19-

5 AGO



en la cual X, Y y Z independientemente uno de otro representan un resto alquilo, arilo, aralquilo, al-coxi, aroxi y/o aralcoxi eventualmente sustituido, pudiendo dos de los tres simbolos X, Y y Z formar tambien con el átomo de fósforo un anillo heterocíclico de cinco o seis miembros.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el baño para la impregnación, además de los compuestos de fósforo, contiene todavía carboxilamidas y/o poliglicoléteres superficialmente activos.

3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª y 2ª, para teñir materiales de fibras de poli-acrilonitrilo o copolimerizados conteniendo acrilonitrilo con colorantes básicos, caracterizado porque el baño para la impregnación, además de los compuestos de fósforo, respectivamente de los compuestos de fósforo y de las carboxilamidas y/o de los poliglicoléteres superficialmente activos, contiene todavía productos de cianoetilación de polioles o sus hidroximetil-éteres.

4ª.- Procedimiento para teñir materiales de fibras sintéticas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

Esta memoria consta de diecinueve hojas escritas a máquina por una sola cara. 5 AGO. 1967

Madrid

FARBENFABRIK BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

J. GOMEZ ACEBO Y MODER

p. p. Firmado: F. Hernández Ruiz