

CAS 6515/E

369524



SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>D-06</u>
SUBCLASE <u>F</u>

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

por "PROCEDIMIENTO PARA TEÑIR MATERIAL TEXTIL A BASE DE POLI-
MEROS LINEALES", a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANO-
NYME, residente en BASILEA (Suiza)

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

En el aspecto de las reglamentaciones, agudi-
zadas en muchos lugares, para proteger las aguas de la
polución, la tinción de los géneros textiles por los méto-
dos usuales se caracteriza por la desventaja de consumir y
5. ensuciar grandes cantidades de agua. A consecuencia de ello
se ha propuesto ya teñir los materiales textiles en baños
tintóreos de disolventes orgánicos.

El invento aquí expuesto se ciñe al problema
de teñir las fibras acrílicas en baños de disolventes orgá-
nicos. Objeto del invento es un procedimiento para teñir
10. material textil a base de polímeros lineales totalmente sin-
téticos, hidrófobos y listos para tejer, y en particular fi-
bras acrílicas, que se caracteriza por teñirse en una solu-
ción homogénea de uno o varios colorantes, cada uno de los
15. cuales contiene a lo menos un átomo básico de nitrógeno

5. cuaternizado, en un disolvente hidrófilo o hidrófobo (de preferencia, que hierva a lo menos a 70° C) o en una mezcla de disolventes hidrófilos e hidrófobos, de preferencia al punto de ebullición del disolvente orgánico o la mezcla de disolventes.

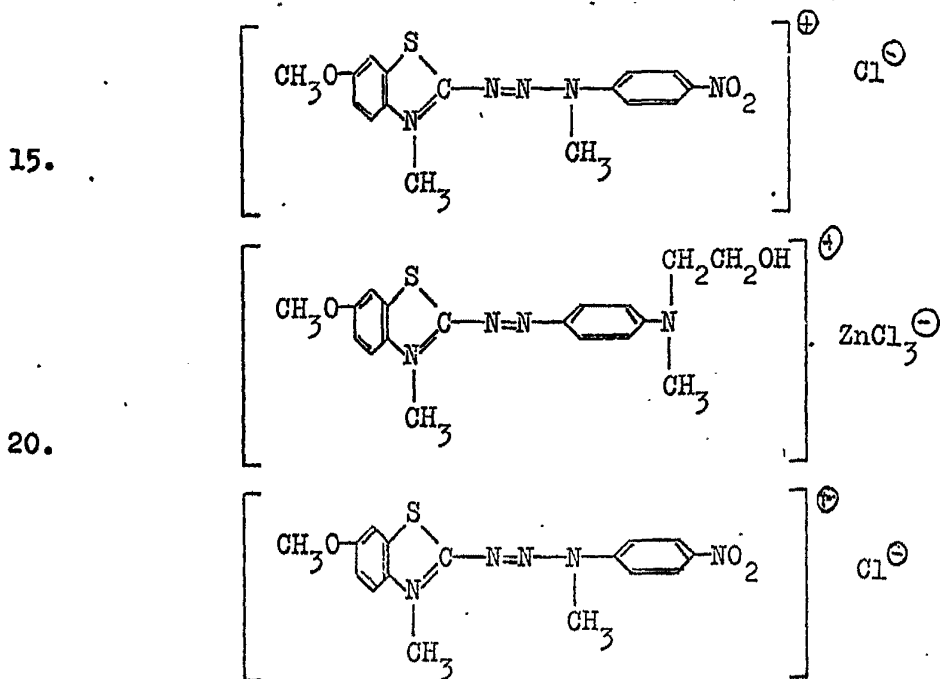
10. En calidad de colorantes utilizables según este invento entran en cuenta los que contienen un átomo de nitrógeno cuaternario. Los colorantes de esta índole se obtienen, por ejemplo, mediante alquilación de colorantes que presentan átomos de nitrógeno terciarios. Los colorantes pueden pertenecer a las más diversas clases de colorantes, como las de los colorantes monoazoicos, disazoicos y piliazoicos, los colorantes antraquinónicos, los colorantes perinónicos, los colorantes quinoftalónicos, los colorantes oxacínicos, los colorantes nitrosos, los colorantes nitro, los 15. colorantes metínicos, con inclusión de los colorantes estirílicos, azametínicos, polimetínicos y azoestirílicos.

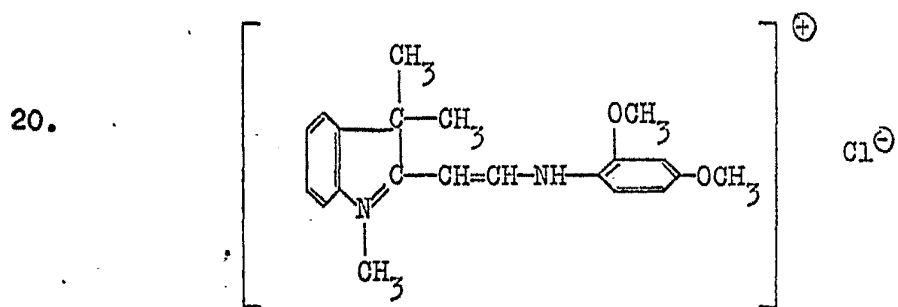
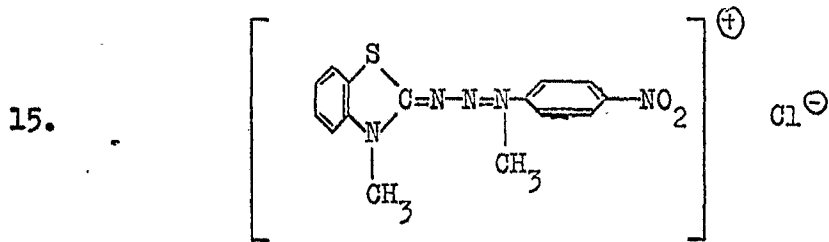
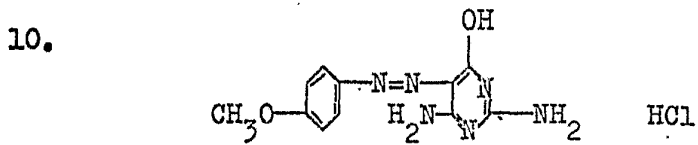
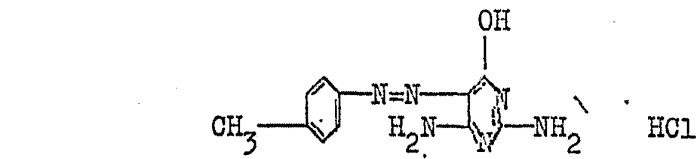
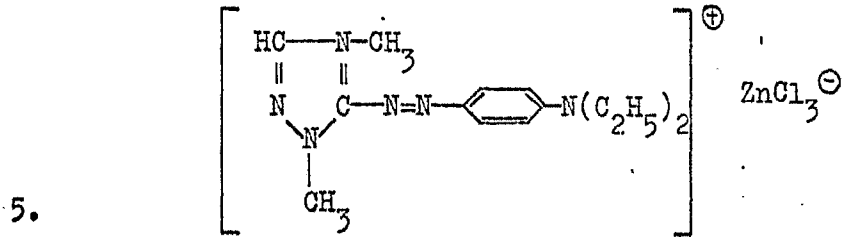
20. Los colorantes básicos utilizables según este invento contienen a lo menos un átomo de hidrógeno cuaternario, que puede haberse derivado alifáticamente, cíclicamente o del tipo estructural de la quinonimina, o sea que está ligado directamente al anillo aromático.

25. Se emplean con preferencia las sales usuales y los haluros metálicos (por ejemplo, las sales dobles de cloruro de zinc) de los colorantes catiónicos conocidos



- (en particular, de los colorantes metínicos y azaméticos que contienen el anillo de indolinio, de pirazolio, de triadiazolio, de oxazolio, de tiazolio, de piridinio, de pirimidinio o de piracinio. Dichos heterociclos pueden estar sustituidos y/o condensados con anillos aromáticos. Además, entran en cuenta los colorantes catiónicos de las series difenilmetánica, trifenilmetánica, oxacínica y triacínica, y también, por último, las sales colorantes de la serie arilazoica y la serie antraquinónica con grupo de onio externo.
5. Cabe señalar, a título de ejemplos, los colorantes de las fórmulas
- 10.







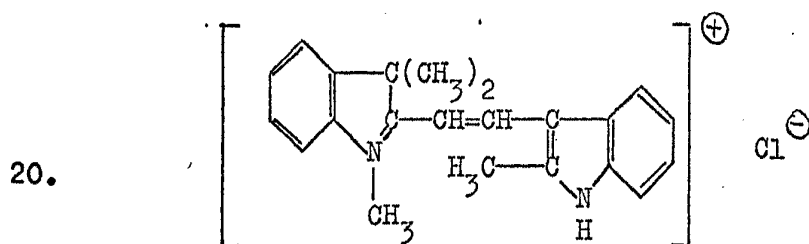
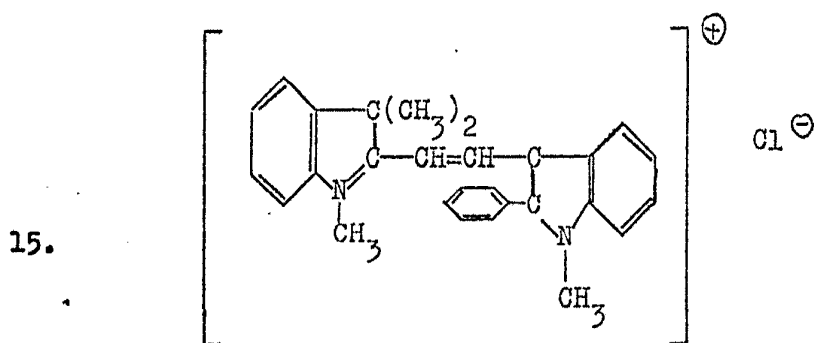
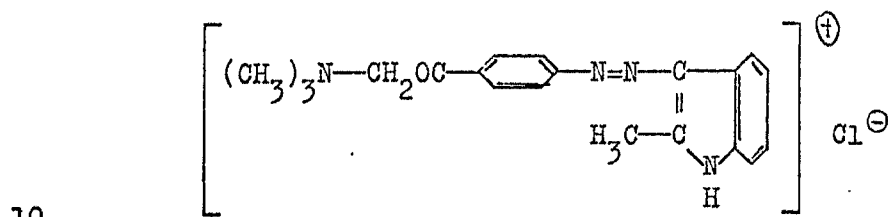
Amárido básico 21 I.C.

Amarillo básico 21 I.C.

Amarillo básico 22 I.C.

Amarillo básico 28 I.C.

5. Amarillo básico 29 I.C.



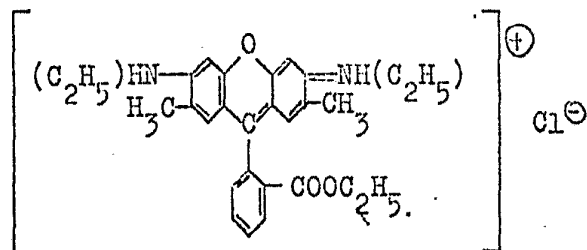
Anaranjado básico 27 I.C.

Anaranjado básico 28 I.C.

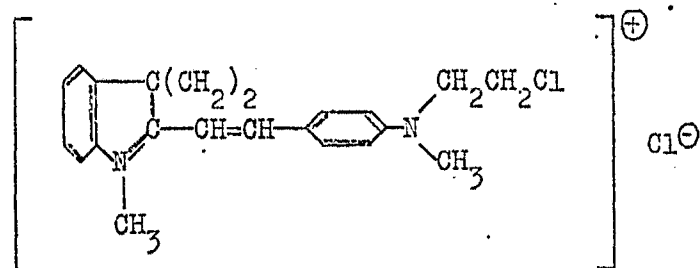
25. Anaranjado básico 29 I.C.



5.



10.



Rojo básico 14 I.C.

Rojo básico 18 I.C.

Rojo básico 23 I.C.

Rojo básico 24 I.C.

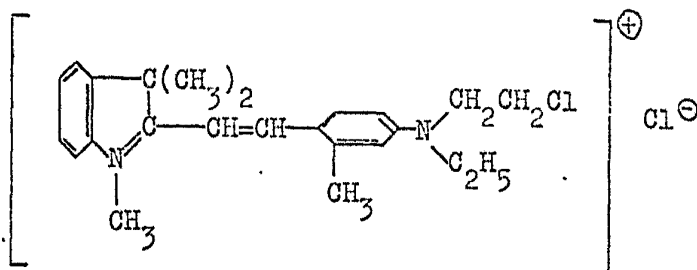
15.

Rojo básico 25 I.C.

Rojo básico 26 I.C.

Rojo básico 27 I.C.

15:

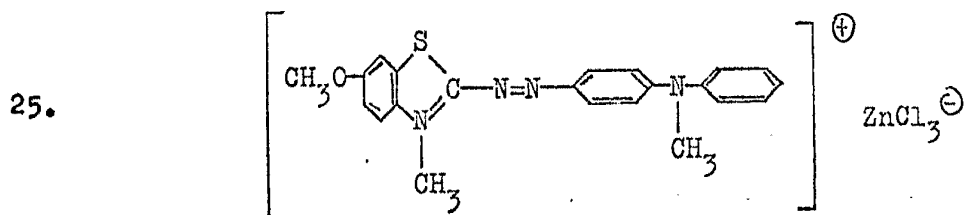
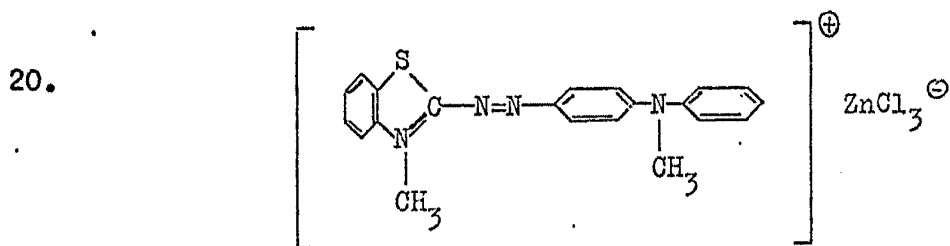
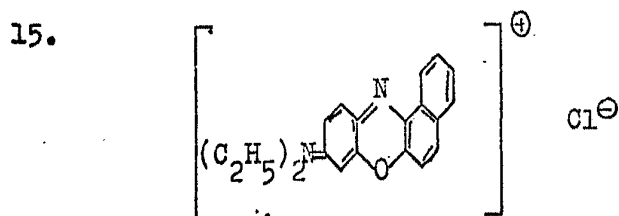
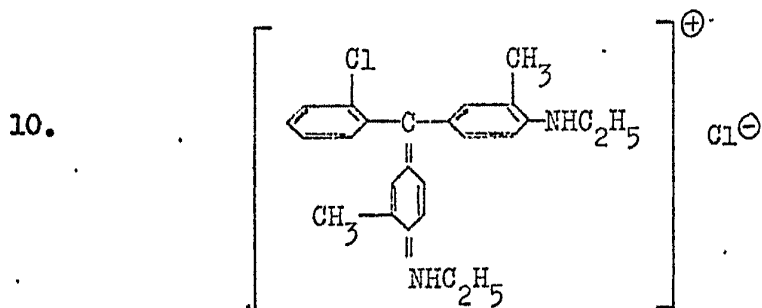
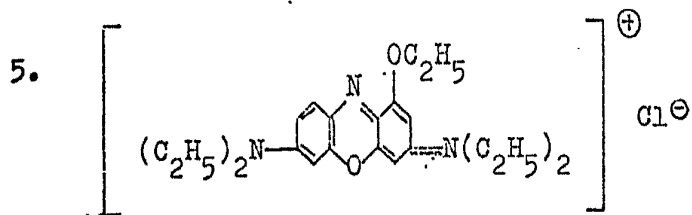




Morado básico 19 I.C.

Morado básico 20 I.C.

Morado básico 21 I.C.



Azul básico 44 I.C.

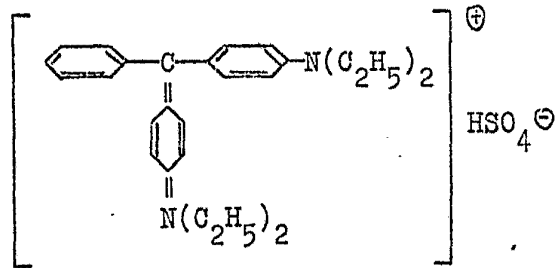
Azul básico 46 I.C.

Azul básico 47 I.C.

Azul básico 49 I.C.

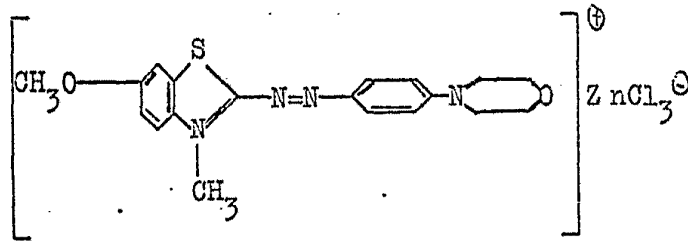


5.

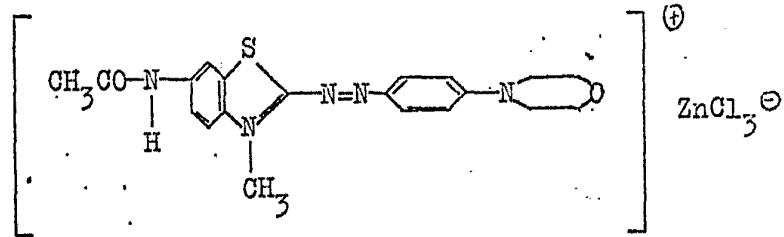


Negro básico L I.C.

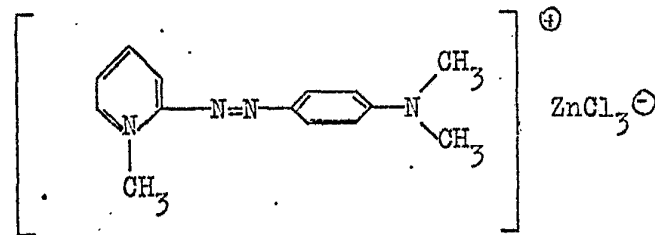
10.



15.

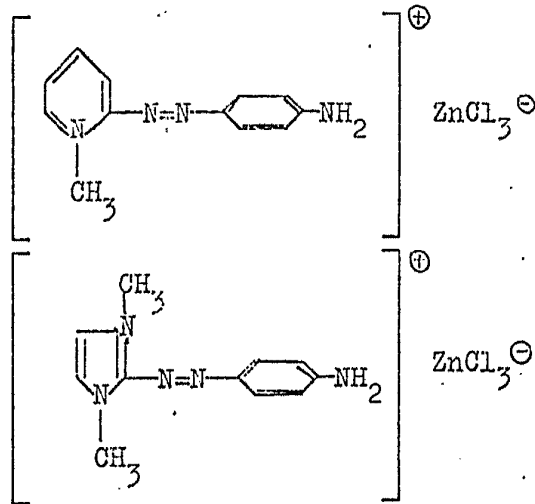


20.

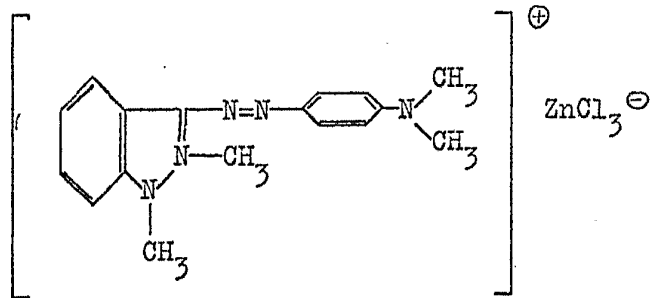




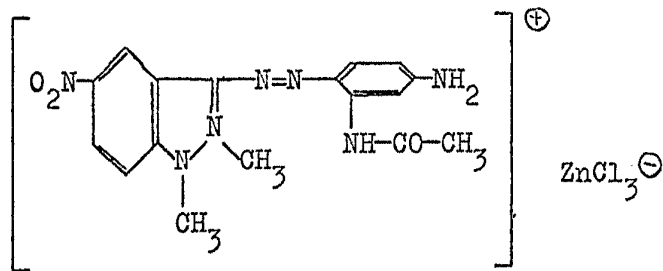
5.



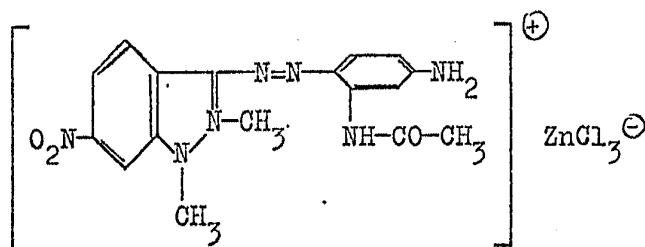
10.



15.



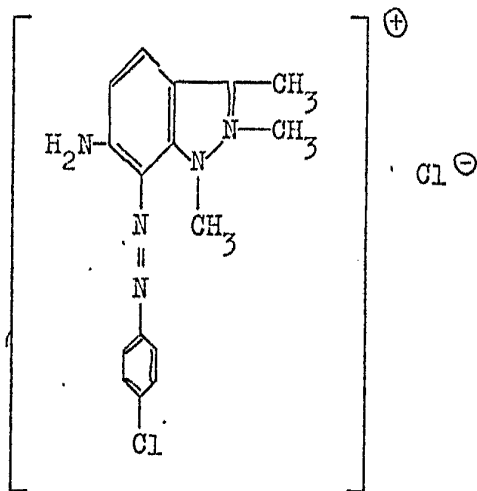
20.



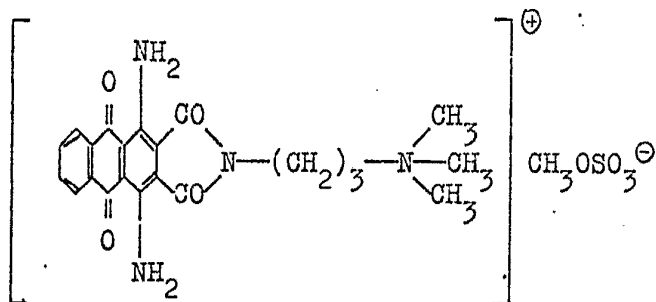
25.



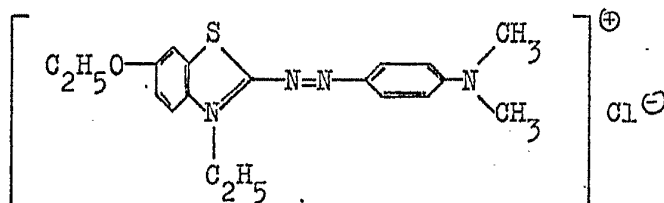
5.



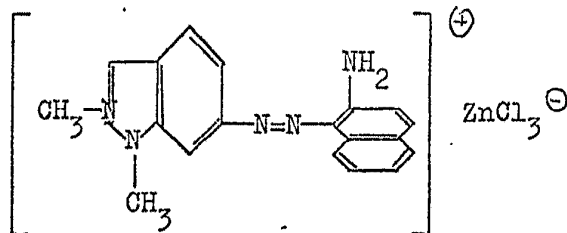
10.



15.



20.





lonitrilo y otros compuestos de vinilo, como ésteres acrílicos, acrilamidas, vinilpiridina, cloruro de vinilo o cloruro de vinilideno, polímeros mixtos a base de dicianetileno y acetato de vinilo y polímeros mixtos a base de acrilonitrilo polímeros mixtos en bloque. Por lo general, las fibras acrílicas que constituyen polimerizados mixtos del acrilonitrilo se designan como fibras modacrílicas.

En calidad de disolventes, que aún a la temperatura de tinción deben ser ampliamente inertes para las fibras o los filamentos, es decir, que no deben disolverlos, cabe señalar, por ejemplo, los disolventes hidrófobos inmiscibles o sólo limitadamente miscibles con el agua, como la acetofenona, el ciclohexanol, el alcohol bencílico, ésteres como el acetato de etilo, el acetato de propilo y el acetato de butilo, hidrocarburos como el benceno, el xileno o el tolueno e hidrocarburos halogenados como el tetracloruro de carbono, el cloroformo, el cloruro de metileno, el tricloroetileno, el percloroetileno, el tricloroetano, el tetracloroetano, el dibromoetileno o el clorobenceno.

Los disolventes hidrófilos, miscibles con el agua, constituyen una clase e especialmente preferida de disolventes, que son, por ejemplo, alcoholes alifáticos (como metanol, etanol, n-propanol e isopropanol), cetonas (como acetona, metiletilcetona y ciclohexanona), éteres y



- acetales (como éter diisopropílico, óxido de difenileno, dioxano, tetrahidrofurano, glicerinoformal y glicolformal), lo mismo que el acetonitrilo y la piridina, el alcohol diacetónico y también los derivados glicólicos de punto de ebullición más alto, como el éter monometílico, monoetílico y monobutílico de etilenglicol y el éter monometílico o monoetílico de dietilenglicol, el tiodiglicol, los polietilenglicoles (siempre que sean líquidos a la temperatura ambiente), el carbonato de etileno, la gamma-butirolactona y en particular el grupo de los disolventes activos, miscibles con el agua, que hierven por encima de 120° C, como la N,N-dimetilformamida, la N,N-dimetilacetamida, el fosfato de bis-(dimetilamido)-metano, el fosfato de tris-(dimetilamida), la N-metilpirrolidona, la 1,5-dimetilpirrolidona, la N,N-dimetil-metoxiacetamida, la N,N,N',N'-tetrametilurea, la tetrametilensulfona (sulfolano), el 3-metilsulfolano y el sulfóxido de dimetilo.
- 5.
- 10.
- 15.

- Entre los disolventes hidrófilos utilizables según este invento existen tres subgrupos preferidos, a saber: 1) los que son aptos para disolver los polimerizados de acrilonitrilo; 2) el grupo de los disolventes miscibles con el agua en cualquier proporción; y 3) el grupo de los disolventes que carecen de grupos hidroxílicos. Los disolventes del grupo 1) pueden emplearse únicamente, como es natural, en mezcla con disolventes que no disuelvan las fibras de polia-
- 20.
- 25.



crilonitrilo ni las fibras de polímeros mixtos de acriloni-
trilo, es decir, las fibras llamadas modacrílicas. De pre-
ferencia, se emplean para ello adiciones de hidrocarburos
clorados, en particular hidrocarburos clorados alifáticos
5. como los que se han mencionado en la reseña de los disol-
ventes hidrófobos (por ejemplo, percloroetileno o tricloro-
roetileno).

Para evitar daños a la fibra, se añade por lo gene-
ral más del 50 % del no disolvente, o sea sobre todo del
10. hidrocarburo alifático clorado. La serie de los disolventes
que como norma no pueden emplearse sin diluir abarca en pri-
mer término los "disolventes activos" que se han mencionado
antes y además el carbonato de etileno, la butirolactona y
la piridina (a lo menos, siempre que se trate de teñir fi-
15. bras modacrílicas). Particularmente valiosas son las ami-
das de ácidos grasos inferiores (como la dimetilformamida,
la dimetilacetamida y la N-metilpirrolidona), lo mismo
que el fosfato de tris-(dimetilamida). Para excluir per-
juicios a las fibras que se tiñen, se practica normalmente
20. un ensayo previo. Información sobre las incompatibilida-
des entre las fibras y los disolventes se halla, por ejem-
plo, en el Boletín nº X-156 de la firma Du Pont de Nemours,
pág 14-15, edición de agosto de 1962.

Las mezclas preferidas contienen, por ejemplo,
25. de 2 a 30 % en peso de un disolvente activo y 98 a 70 % en



peso de un hidrocarburo clorado, preferentemente alifático,

El procedimiento aquí expuesto se lleva a cabo preferentemente sin adición de dispersantes. De esto se deriva como ventaja la mayor facilidad para la limpieza del material textil teñido. No obstante, si se quiere pueden añadirse también tensiuros al baño de tinción o fulardeo, particularmente en forma de adiciones a disolventes hidrófobos con poder de disolución relativamente escaso.

Los representantes principales de dichos tensiuros pertenecen en particular a los tipos siguientes de compuestos no iónicos:

5. a) éteres de compuestos polihidroxílicos, como alcoholes grasos polioxialquilados, polioles polioxialquilados, mercaptanos polioxialquilados y aminas alifáticas polioxialquiladas, alquil-fenoles y alquil-naftoles polioxialquilados, alquilarilmercaptanos polioxialquilados y alquilarilaminas polioxialquiladas;
15. b) ésteres de ácido graso de los etilen- y los polietilenglicoles, así como del propilen- y butilen-glicol, de la glicerina o respectivamente de las poliglicerinas y de la pentaeritrita, lo mismo que de alcoholes de azúcar, como la sorbita, los sorbitanos y la sacarosa;
- 20.



- c) N-hidroxiálquil-carbonamidas, carbonamidas polio-
xialquiladas y sulfonamidas polioxialquiladas; y
- d) polialquilenglicoles líquidos, en particular po-
lietilenglicoles.

5. A título de ejemplos, cabe señalar como tensiuros
de estos grupos que pueden utilizarse ventajosamente:

- los productos de adición de 3 moles de óxido de etileno
a 1 mol de p-terciocetil-fenol;
- de 15 o 6 moles de óxido de etileno a aceite de
ricino,

10.

- de 20 moles de óxido de etileno al alcohol $C_{16}H_{33}OH$;
- los productos de adición de óxido de etileno a di-[al-
fafeniletíl]-fenoles;
- el tioéter tercidodecílico de óxido de polietileno;

15.

- el éter poliglicólico de poliamina;
- o los productos de adición de 15 o 30 moles de óxido de
etileno a 1 mol de amina $C_{12}H_{25}NH_2$ o $C_{18}H_{37}NH_2$.

Mezclas apropiadas con tensiuros se mencionan en
la patente alemana 1 261 513.

20.

Además, para lograr tinturas iguales, pueden añadir-
se los llamados "retardadores", que constan, por ejemplo, de



- tensiuros catiónicos. Estos últimos, al competir con el colorante en la ocupación de los lugares de la fibra poli-
acrílica afines al colorante y retardar la absorción de
5. éste, obran por lo general como agentes igualadores. Otro tipo de retardadores está constituido por los tensiuros aniónicos que con los colorantes catiónicos forman complejos que solo desprenden despacio el colorante para la tinción y, al retrasar la extracción, conducen también a un efecto igualador.
10.

- En el tinte por extracción, el material textil que se ha de teñir puede hallarse en forma de material suelto, vellón, filamento o género de punto o tejido. En forma suelta o en forma ya elaborada en un equipo mecánico, se le tiñe
15. en un baño estacionario, particularmente en jigger tinas de aspas, aparatos para la tinción de bobinas cruzadas o máquinas tintóreas semejantes, apropiadas para ello según la naturaleza del género que se haya de teñir.

- La tinción puede efectuarse en aparatos o recipientes tintóreos que se hallen en comunicación con la atmósfera externa (eventualmente, por medio de un refrigerador de reflujo) o bien en recipientes cerrados, como recipientes de presión, con presión o sin presión.
20.

- Una vez alcanzada la profundidad de colorido deseada, se retira del baño tintórico el género teñido y,
25.



para quitarle el disolvente que todavía arrastra, se le trata con vapor de agua o con una corriente de aire caliente.

Otra ventaja del procedimiento tintóreo de este invento es que abrevía el tiempo de tinción en comparación con

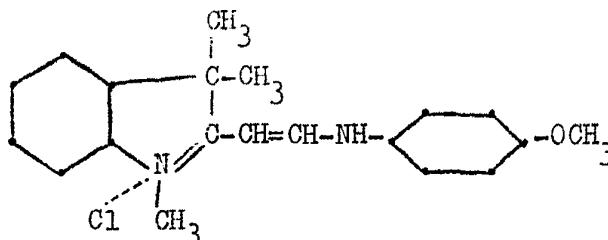
5. los procedimientos tintóreos tradicionales.

En los ejemplos que siguen, las partes significan, en tanto no se advierta otra cosa, partes en peso, y los porcentajes, porcentajes en peso; las temperaturas están expuestas en grados centígrados.

10. EJEMPLO 1

Se disolvieron en percloroetileno, a temperatura de ebullición, 2 partes (respecto al peso del material textil) del colorante de la fórmula

15.



20.

en forma de polvo colorante concentrado y luego se



enfrió la solución hasta unos 100°C. Se añadió un hilo de hebra muy engrosada de poliacrilonitrilo (Orlon high bulk), seco y no tratado previamente, y sin más adiciones se tiñó con una relación de líquido de 1:40 durante 45 minutos, a temperatura

5. de ebullición (121°), en un matraz provisto de refrigerador de reflujo y con recuperación del disolventes que se evaporaba (según el principio de reflujo en destilación). Luego se enfrió durante 15 minutos y, retorciendo el hilo teñido y secándolo en corriente de aire caliente, se le eximió del líquido tintóreo.
- 10.

La tintura resultante se enjabonó todavía, para lograr un matiz brillante, con solución acuosa de 2 g/litro del producto de adición de 9 moles de óxido de etileno a 1 mol de nonilfenol, a 60° y durante 30 minutos, y luego se aclaró en agua y se secó. Resultó una tintura amarilla brillante.

15.

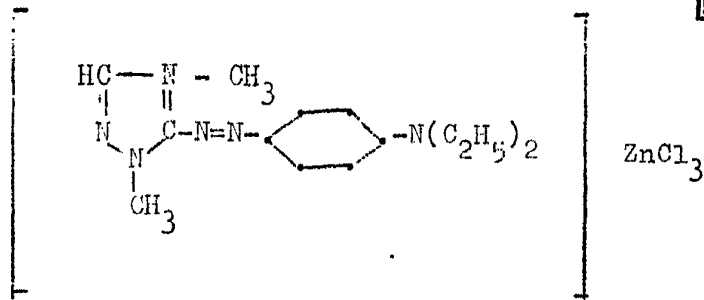
EJEMPLO 2

Se disolvieron a temperatura de ebullición, en una mezcla de disolventes constituida por 95 partes de percloroetileno y 5 partes de dimetilacetamida, 2 partes del colorante de la fórmula

20.

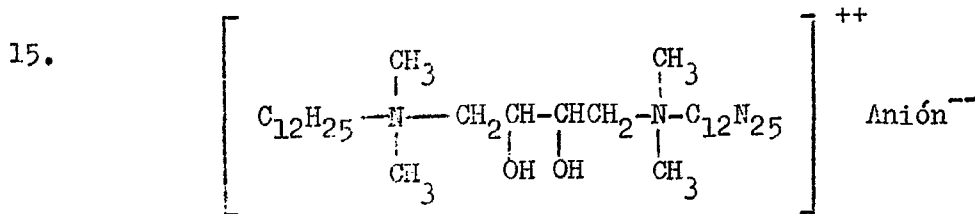


5.



en forma de polvo colorante concentrado, y luego se enfrió la solución hasta unos 100°.

10. Se añadieron 100 partes de tricot de poliacrilonitrilo (Orlon high bulk), seco y no tratado previamente, y se tiñó con una relación de líquido de 1 :40 durante 45 minutos y a temperatura de ebullición (118° C), procediendo como en el Ejemplo 1, pero con adición de 1 parte del producto de la fórmula



20. A continuación se enfrió durante 15 minutos, se descargó del género de punto teñido, por centrifugación, el líquido tintóreo que arrastraba y, sin más secado, se le trató en forma acuosa como en el Ejemplo 1 para lograr el matiz bri-

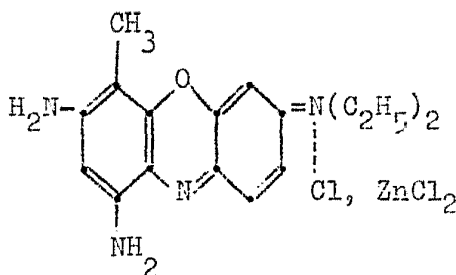


llante deseado. Resultó una tintura roja brillante.

EJEMPLO 3

Se disolvieron a temperatura de ebullición,
en una mezcla de disolventes constituida por 95 partes de
5. percloroetileno y 5 partes de dimetilformamida, 0,7 partes
del colorante de la fórmula

10.



en forma de polvo colorante concentrado, y luego se enfrió
la solución hasta unos 100°.

15. Se añadieron a la solución 100 partes de
hilo modacrílico (hebra Acrilan 36), seco y sin tratamien-
to previo, y se tiñó sin más adiciones con una relación
de líquido de 1:40 durante 45 minutos y a temperatura
de ebullición (117°), como en el Ejemplo 1 y, lo mismo que
en el Ejemplo 1, se le trató después en forma acuosa. Re-
20. sultó una tintura azul brillante.



EJEMPLO 4

Se tiñó como en el Ejemplo 2, pero en lugar de dimetilacetamida se empleó uno de los disolventes siguientes:

5. a) sulfóxido de dimetilo,
- b) tetrametilensulfona,
- c) fosfato de tris-(dimetilamina)
- d) N-metilpirrolidona o
- e) carbonato de etileno.

10. Todos estos disolventes dieron una tintura roja brillante.

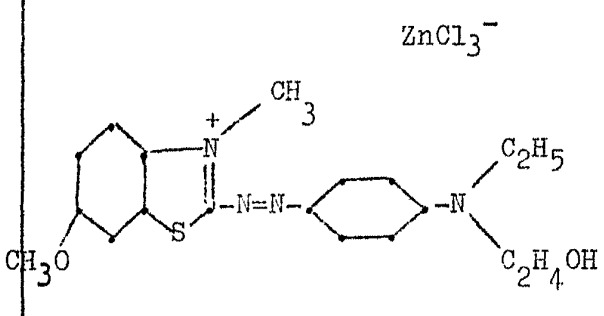
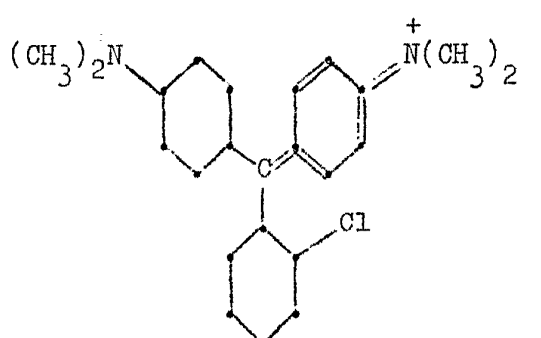
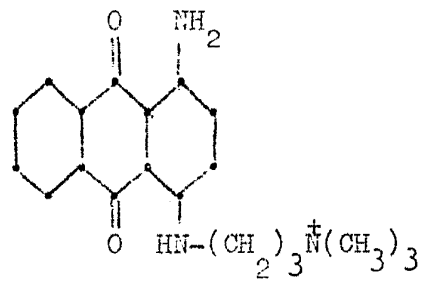
EJEMPLO 5

Se tiñó como en el Ejemplo 2, pero se emplearon los colorantes que se reseñan en la tabla que sigue



	Colorante	Tintura resultante
5.	<p>1</p> <p>Cl^-</p>	amarillo
10.	<p>2</p> <p>Cl^-</p>	rojo
15.	<p>3</p> <p>Cl^-</p>	rojo



	Colorante	Tintura resultante
5.	<p style="text-align: center;">$ZnCl_3^-$</p> 	azul
10.	 <p style="text-align: center;">Cl^-</p>	azul
15.	 <p style="text-align: center;">$CH_3SO_4^-$</p>	azul



N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de la solicitud de patentes suizas núms. 10.606/68 del 16.7.68 y 8.329/69 del 2.6.69.

5. 1. Procedimiento para teñir material textil a base de polímeros lineales totalmente sintéticos, hidrófobos y listos para tejer, caracterizado por teñirse en una solución homogénea de uno o varios colorantes, cada uno de los cuales contiene a lo menos un átomo básico de nitrógeno cuaternizado, en un disolvente hidrófilo o hidrófobo (de preferencia, hirviendo a 70°C a lo menos) o en una mezcla de disolventes hidrófilos o hidrófobos.
- 10.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por contener el líquido tintóreo un hidrocarburo clorado, de preferencia alifático.
- 15.
3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado en que el líquido tintóreo hierve a 70°C a lo menos.
4. Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado por teñirse en 1,1,1-triclorooctano o tricloroetileno.
- 20.



5. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por teñirse a 100° C a lo menos.
6. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por teñirse en percloroetileno.
5. 7. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por emplearse, en mezcla con un hidrocarburo clorado, un disolvente exento de grupos ácidos y apto para la disolución del poliacrilo no estirado.
8. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por emplearse, en calidad de disolvente, la amida de un ácido graso inferior (en particular, la N,N-dimetilacetanida, la N,N-dimetilformamida o la N-metilpirrolidona) en mezcla con un hidrocarburo clorado.
10. 9. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado por emplearse, en mezcla con un hidrocarburo clorado, un disolvente sulfurado, como el sulfolano.
15. 10. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado por emplearse un disolvente estructurado a base de átomos de carbono, de hidrógeno y de oxígeno (como el carbonato de etileno o la butirolactona), en mezcla con un hidrocarburo clorado.
20. 11. Procedimiento según la reivindicación 6,



caracterizado por emplearse, en mezcla con un hidrocarburo clorado, un disolvente fosforoso, en particular el fosfato de tris-(dinetilamida).

5. 12. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado por contener el líquido, complementariamente, un tensiuro.

13. Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado por ser no ionógeno el tensiuro.

10. 14. Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado por servir de líquido tintóreo el tensiuro junto con un hidrocarburo clorado.

15. 15. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado por actuarse con recuperación del disolvente evaporado, mediante el empleo de un refrigerador, según el principio de reflujo.

16. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 15, caracterizado por lavarse ulteriormente en medio acuoso y en presencia de agentes auxiliares el material teñido.

20. 17. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 16, caracterizado por teñirse fibras de poliacrilo.



18. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 16, caracterizado por teñirse fibras de nilón.

19. Procedimiento para teñir material textil a base de polímeros lineales.

5. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 29 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 15 de Julio de 1969

p.a.

Firmado: JOSE RODRIGUEZ