

Case 1-2903

371627



SECCION TECNICA	
CLASIFICACION I. P. C.	
CLASE	D-06
SUBCLASE	P

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

por "PROCEDIMIENTO PARA TEÑIR Y ESTAMPAR FIBRAS DE POLIAMIDAS NATURALES O SINTETICAS", a favor de la firma J.R. GEIGY, A.G., residente en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

5. La presente invención se refiere a un procedimiento para teñir y estampar fibras de poliamida naturales y sintéticas con colorantes reactivos, los baños utilizables para ello así como el material teñido o estampado según este procedimiento.

10. Ya se han propuesto varios procedimientos para teñir y estampar fibras de poliamida con colorantes reactivos en presencia de agentes auxiliares tensioactivos. Sin embargo, las tinciones obtenibles según estos procedimientos conocidos carecen de la intensidad de color deseada, de la igualdad y/o de la tinción a través del material fi-

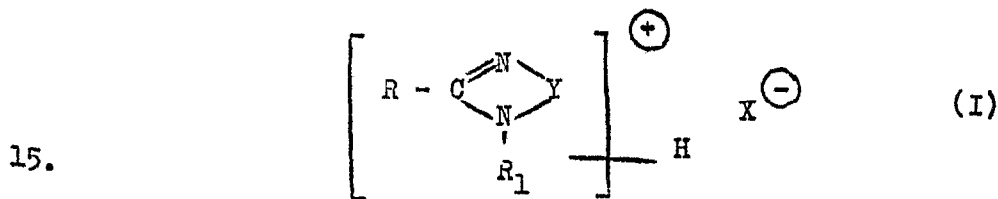
371627



brosos así como de las propiedades de solidez deseables, como por ejemplo de la solidez al roce.

- Ahora se ha encontrado un procedimiento, que permite, con colorantes reactivos sobre fibras de poliamida naturales y sintéticas particularmente sobre lana, bajo agotamiento considerable del baño de color y obtención de un elevado valor de fijación, preparar tinciones iguales y sólidas a la humedad. El procedimiento se caracteriza porque las fibras de poliamida naturales y sintéticas se tiñen o estampan con un baño acuoso, que contiene
- 5.
- 10.

por lo menos un colorante reactivo aniónico, un compuesto de la fórmula general I,



en la que

- R significa un radical de hidrocarburo alifático con de 11 a 23 átomos de carbono en la cadena principal,
20. R₁ significa hidrógeno, un grupo alquílico inferior insustituido o sustituido o un grupo fenílico insustituido o sustituido,



371627

- Y significa junto con el grupo - $\begin{array}{c} \text{N}^- \\ \parallel \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{N}^- \end{array}$, el radical de un anillo diazólico o diazínico parcialmente saturado y
- X representa el anión de un ácido inorgánico u orgánico,

5.

y eventualmente un tensiuro no ionógeno y/o anionactivo así como otros agentes auxiliares.

10. En los compuestos de la fórmula general I, R significa como radical alifático con de 11 a 23 átomos de carbono en la cadena principal, un grupo alquílico o alquénico rectilíneo o ramificado, que puede contener como substituyentes por ejemplo los grupos hidroxílicos, como el grupo undecílico, tridecílico, pentadecílico, heptadecílico, heptadec-8-enílico, 11-hidroxi-heptadec-8-enílico, nonadecílico, tricocílico, 1,3,5,7-tetrametilundecílico o 2-butildodecílico. R representa de preferencia un grupo heptadecílico o heptadec-8-enílico.
- 15.

20. Si R_1 significa un grupo alquílico inferior insubstituido, este muestra de preferencia de 1 a 4 átomos de carbono; se trata por ejemplo del grupo metílico, etílico, isopropílico o tercibutílico. Estos grupos alquílicos pueden estar substituidos por ejemplo mediante los grupos hidroxílico, nitrílico y carbamoílico y también mediante grupos carbocíclico-aromáticos, en especial los grupos fení-

371627



5. lico, alquifenílico y halogenofenílicos, o mostrar grupos epoxi; ejemplos de tales grupos alquílicos substituidos son: los grupos beta-hidroxietílico, beta-cianoetílico, beta-carbamoiético, de 1,2-dihidroxi propil-3-, de 1,2-epoxipropil-3-, bencílico o fenético.

10. Si R_1 significa un grupo fenílico substituido pueden entrar en consideración como substituyentes, substituyentes de anillo no-ionógenos usuales, por ejemplo halógenos, como fluor, cloro o bromo, grupos alquílicos y alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono, como el grupo metílico, etílico, metoxi, etoxi o butoxi.

Y forma junto con el grupo $\begin{array}{c} \text{N-} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{N-} \\ | \\ \text{I} \end{array}$ de preferencia el grupo Delta²-imidazolínico o el grupo Delta²-tetrahidropirimidínico.

15. Como anion de un ácido inorgánico X representa por ejemplo un ion de cloruro, bromuro, yoduro, sulfato o fosfato. Como anión de un ácido orgánico significa X por ejemplo un ión de sulfonato bencénico, sulfonato toluénico, formiato, acetato, propionato, hidrooxalato, hidrosuccinato, hidroftalato.
20. Aniones, que se derivan de ácidos polibásicos, pueden formar la sal con más de un catión de peso de la fórmula.

Los compuestos de la fórmula general I son en su mayor parte conocidos o pueden prepararse según métodos de



371627

por sí conocidos. Se obtiene los compuestos, en los que Y

forma junto con el grupo $\begin{array}{c} \text{N}^- \\ \diagup \text{C} \\ \diagdown \text{N}^- \end{array}$, un grupo Delta²-imidazoli-

nico o Delta²-tetrahidropirimidínico, por ejemplo mediante calentamiento de un ácido graso con 1,2-diaminoetano o 1,3-diaminopropano o bien sus sales a temperaturas por encima de 200°C, de preferencia a 240-260°C.

5.

Como colorantes reactivos pueden entrar en consideración para el procedimiento según la invención convenientemente los colorantes amínicos acuosolubles. Son ventajosos

10.

los colorantes, cuyo caracter aniónico está motivado por la formación de complejo de metal solo y/o por los sustituyentes ácidos formadores de sal. Como tales grupos ácidos pueden entrar en consideración grupos de ácido carboxílico, grupos de ésteres ácidos de ácido sulfúrico y ácido

15.

fosfórico, grupos de ácido fosfórico, grupos imídicos de ácido sulfónico acilados, como grupos alquil o arildisulfimidicos o bien alquil o arilcarbonilsulfimidicos y sobre todo grupos de ácido sulfónico. Resultados especialmente

20.

buenos se alcanzan en general con colorantes, que muestran por lo menos un grupo de ácido sulfónico.

Los colorantes reactivos pueden pertenecer a clases de colorantes diferentes, por ejemplo pueden entrar en consideración colorantes oxazínicos, de trifenilmetano, de xanteno, nitro, de acridona, de estilbena, de perinónicos,



371627

- de imida de ácido peridicarboxílicos, de quinoftalona, naf-
toquinonimínicos y ftalocianínicos, sin embargo sobre todo
colorantes antraquinónicos ácidos y colorantes azoicos anió-
nicos. Los últimos pueden ser colorantes mono-, bis y po-
5. liazoícos, exentos de metal, metalizables o conteniendo me-
tal pesado, incluso los compuestos complejos de 1:2-cromo
o cobalto, que contienen dos moléculas iguales o diferentes
de colorante azoico enlazadas en forma compleja en un átomo
de cromo o cobalto, y los colorantes de formazan conteniendo
10. cobre y níquel, con tal que muestren substituyentes que
puedan constituir un enlace covalente con las fibras de po-
liamida. Estos grupos reactivos pueden enlazarse directa-
mente o sobre miembros de puente, como oxígeno, azufre,
un grupo imino, metilenimino, carbonilimino, sulfonilimino
15. o ureilénico, en donde el hidrógeno imínico puede estar
substituido por un grupo metílico, en la estructura cromófora
del colorante, de preferencia en un anillo aromático.

- Como ejemplos de tales grupos reactivos se citan:
grupos epoxi, grupos etilenimino, grupos de isocianato y
20. de isotiocianato, grupos de éster arílico de ácido carbá-
mico, el radical de un ácido que muestra por lo menos un
átomo de halógeno móvil y/o un enlace múltiple apto para
adición, por ejemplo el ácido clorhídrico o bromhídrico,
el ácido beta-cloropropiónico y beta-bromopropiónico, el
25. ácido alfa,beta-dibromopropiónico, los ácidos tetrahalociclo-
butancarboxílicos, como los ácidos 2-cloro-2-fluor-3,3-di-
fluor ó 2,2,3,3-tetrafluor-ciclobutan-1-carboxílico, el



371627

- ácido propiólico, el ácido acrílico, el ácido metacrílico los ácidos alfa-cloro, beta-cloro-, alfa-bromo- y beta-bromoacrílicos, los ácidos alfa,beta- y beta,beta-dicloro- o -dibromoacrílicos, los ácidos tricloro- o tribromoacrílicos, el ácido 2-(2,2,3,3-tetrafluorciclobutil-1)-acrílico, el ácido crotónico, los ácidos alfa- o beta-cloro- o -bromo-crotónicos, el ácido alfa,beta-diclorocrotónico, el ácido maleico, los ácidos monocloro- y monobromomaléicos, los ácidos dicloro- y dibromomaleicos, el ácido fumárico, los ácidos monocloro- y monobromofumáricos, los ácidos dicloro- y dibromofumáricos, el monoéster de ácido fumárico, los ácidos dicloro- y dibromosuccínicos, el ácido vinilsulfónico, el ácido beta-clorovinilsulfónico o un ácido nitrohalobenzoico o un ácido nitrohalobencensulfónico con átomos de halógeno móvil, en especial con fluor o cloro en posición orto o para al grupo nitro, como el radical del ácido 3-nitro-4-fluor-benzoico o bien del ácido 3-nitro-4-fluorbencensulfónico; además con grupos beta-hidroxialquil-sulfónicos, -sulfonamídicos o carbonamídicos esterificados de ácidos fuertes, como el grupo beta-haloetilsulfonílico, beta-sulfatoetilsulfonílico, beta-sulfatoetilsulfamóilico beta-sulfatoetil-N-metilsulfonamídico o beta-sulfatopropionamídico, el grupo beta-alquil- o beta-fenilsulfonilalquilsulfonílico, -sulfonamídico o -carbonamídico, por ejemplo el grupo beta-fenilsulfonilpropionamídico. De preferencia, el grupo reactivo consta del radical de un heterociclo de nitrógeno aromático son ventajosamente más



371627

de un heteroátomo de anillo, que muestra por lo menos un átomo de halógeno móvil, como fluor, cloro o bromo, o un grupo acrililo, de N-hidroximetilenamino, de ácido sulfónico o de alquilsulfonilo en un carbono del anillo.

5. Como ejemplos para tales grupos reactivos se citan: el radical triazinílico o diazinílico con por lo menos un átomo de halógeno móvil, por ejemplo el radical de cloruro cianúrico, bromuro cianurico o bien sus productos de condensación primarios, en los cuales está substituido un
10. átomo de halógeno por el radical eventualmente substituido ulteriormente de una amina alifática, alicíclica, aromática o heterocíclica, primaria o secundaria, en especial mediante anilina o sus derivados alquílicos y de ácido sulfónico o de ácido carboxílico, por mono- y dialquilaminas inferiores, así como por amoniaco, o por el radical de un compuesto hidroxilado o de tiol alifático, alicíclico, aromático o heterocíclico; o el radical di- o trihalopirimidílico, como el radical 2,4-di- o en especial 2,4,5-tricloro-, -bromo-, -fluor-, 5-bromo- o 5-cloro-2,4-difluor-
15. o 5-bromo-2,4-dicloropirimidil-6. El radical dihalopirimidínico puede llevar en posición 5 por ejemplo los substituyentes siguientes: metilo, etilo, amida de ácido carboxílico o de ácido sulfónico eventualmente substituida en el átomo de nitrógeno, éster metílico o etílico de ácido carboxílico, acilo, por ejemplo benzoilo, alquenilo, por ejemplo
20. alilo, clorovinilo, alquilo substituido, por ejemplo carbo-
- 25.

371627



ximetilo, clorometilo o bromometilo.

- Otros grupos reactivos que pueden entrar en consideración son por ejemplo el radical de un ácido dihalopirimidincarboxílico, del ácido 2,3-dihaloquinoxalincarboxílico o sulfónico, del ácido 2-halo- o 2-metilsulfonil-benzotiazol- o bien -oxazolcarboxílico o -sulfónico, del ácido 1,4-dihaloftalazincarboxílico, del ácido 2,4-dihaloquinazolincarboxílico o del ácido 4,5-dihalo-6-piridazon-1-il-alquilen o-fenilencarboxílico, como los radicales de
5. ácido del ácido 2,4-difluor- o 2,4-dicloropirimidin-5- o -6-carboxílico, del ácido 2,4-dicloro-6-clorometil-pirimidin-5-carboxílico, del ácido 2,3-difluor- o 2,3-dicloro-quinoxalin-6-carboxílico o bien -6-sulfónico, del ácido 2-clorobenzotiazol- o bien -oxazol-5- o -6-carboxílico o bien -5- o -6-sulfónico, del ácido 1,4-difluor-, 1,4-dicloro- o 1,4-dibromoftalazin-6-carboxílico o bien -6-sulfónico, del ácido 1,4-difluor-, 1,4-dicloro- o 1,4-dibromoftalazin-6-carboxílico o bien 6-sulfónico, del ácido 2,4-dicloroquinazolin-6- o -7-carboxílico, del ácido 2,3-dicloroquinoxalin-7-carboxílico o bien-7-sulfónico, del ácido 4,5-dicloro-6-piridazon-1-il-trimetilencarboxílico o bien -1',4'-fenilencarboxílico.
- 10.
- 15.
- 20.

- Como otras agrupaciones reactivas se citan todavía: radicales de los ácidos tricloro-piridazinil-, dicloro-1, 2,4-triazil-, 3-cloro-piridazin-6-carboxílico, del ácido 5-cloro-1,2,4-tiadiazol-3-il-1',4'-fenilencarboxílico, ra-
- 25.



371627

5. dicales alilsulfónicos y de sulfuro de dialilo. Además se citan asimismo colorantes de onio reactivos, que llevan por ejemplo en lugar de un átomo de halógeno reactivo o de un grupo de éster, un radical reactivo de amonio, quinoclidina, piridina, hidrazina o sulfonio.

10. Como en especial favorable para el procedimiento según la invención, se muestran unos colorantes, cuyas agrupaciones reactivas se derivan de halopirimidinas o de ácidos halopirimidincarboxílicos; como ejemplos se citan: el grupo 2,4-di- o en especial 2,4,5-tricloro-, -bromo-, -fluor-, 5-bromo- o 5-cloro-2,4-difluor- o 5-bromo-2,4-dicloro-pirimidil-6-, o bien el grupo 2,4-dibromo-, 2,4-difluor- o 2,4-dicloropirimidin-5- o -6-carbonilo.

15. Los colorantes reactivos pueden presentarse en parte como ácidos libres, sin embargo son en la mayoría las sales alcalinas correspondientes, por ejemplo sales de litio, sodio, potasio o de amonio.

20. Junto a los compuestos según la definición de la fórmula general I, las elaboraciones acuosas utilizables según la invención pueden contener todavía uno o más tensiuros no ionógenos y/o anionactivos. La adición de tales tensiuros no ionógenos y/o anionactivos se recomienda especialmente cuando se tiñe según el procedimiento de extracción, ya que se obtiene en el baño de color una estabilización del complejo colorante-agente
- 25.

371627



auxiliar.

- Como tensiuros anionactivos pueden entrar en consideración productos de adición sulfatados de 1 a 10 moles de óxido de etileno, en ácidos grasos superiores, alcoholes alifáticos superiores y alquilfenoles, cuya cadena alquílica contiene de 8 a 20 átomos de carbono, por ejemplo
5. monoésteres sulfatados de ácido esteárico u oleico con penta-, hepta- o decaetilenglicol, éteres sulfatados tri-, penta-, hepta- o decaetilenglicol-mono-laurílico, -miristílico
 10. lico -estearílico, o -oleílico o éteres sulfatados mono- o dietilenglicol-mono-nonilfenílicos o éteres pentaetilenglicol- mono-dodecil-fenílicos, además alquilsulfonatos con 10 a 20 átomos de carbono en la cadena alquílica, sulfonatos alquilbencénicos con cadenas alquílicas rectilíneas o ramificadas con 8 a 20 átomos de carbono en la cadena alquílica,
 15. como sulfonato nonilbencénico, sulfonato 1,3,5,7-tetrametiloctilbencénico o sulfonato octadecilbencénico, así como sulfonatos alquilnaftalínicos, por ejemplo sulfonatos bis-naftilmetánicos o ésteres de ácido sulfosuccínico,
 20. como sulfosuccinato dioctílico de sodio.

- Son ventajosos sin embargo, los tensiuros no ionógenos, por ejemplo éter de poliglicol de fenoles alquilados con por lo menos 7 átomos de carbono en la cadena alquílica y de 4 a 30 grupos alquilenoxi, como éter monononilfenílico de penta- o decaetilenglicol, éter mono-diisooctilfenílico de pentadecaetilenglicol, además alcan-
- 25.



371627

- laminas N-aciladas, como la N,N-bisbeta-hidroxietilamida o N-gamma-hidroxi-propilamida de ácidos grasos superiores con 10 a 20 átomos de carbono, como el ácido láurico, mirístico, palmítico, estearico u oleico o de mezclas de ácidos grasos de aceite de coco, sin embargo sobre todo éteres alquilpoliglicólicos con 10 a 18 átomos de carbono en la cadena alquílica y de 5 a 20 grupos etilenoxi, como penta-, hepta-, deca-, pentadeca- o eicosan-etilenglicol-mono-lauril-, -estearil- o -oleiléter. Además pueden entrar en consideración asimismo éteres poliglicólicos que muestran nitrógeno básico, como por ejemplo productos, que son obtenibles mediante reacción de un mol de una amina con 3 a 100 moles de un óxido alquilénico, por ejemplo el producto de reacción de un mol de dodecilamina, oleilamina, estearilamina, N-monoalquilpropilendiamina, cuyo radical alquílico no está ramificado y contiene 16 a 18 átomos de carbono, o mono-estearil-dietilentriamina con 3, 4, 6, 8, 16 o por encima de 30 moles de óxido de etileno.
- 5.
- 10.
- 15.

- Como especialmente ventajoso se ha mostrado además una adición de productos de condensación de aldehído que contienen nitrógeno básico, acuoso soluble, que se derivan convenientemente de aldehídos alifáticos inferiores y amoníaco o aminas inferiores. El producto de condensación ventajoso es hexametilentetramina.
- 20.

- Junto a los compuestos requeridos según la invención las preparaciones acuosas pueden contener sin embargo
- 25.



371627

- también los otros aditivos usuales en la tintorería y estampación, como por ejemplo espesantes, electrolitos, ácidos, bases, urea, tiourea, tiodietilenglicol y compuestos hidrófilos, solubles en forma limitada en agua, como por ejemplo alcohol butílico o bencílico. Se puede asimismo
5. adicionar a la solución de tratamiento acuosa, compuestos que aceleran la reacción entre el colorante y la fibra, como aminas terciarias o compuestos hidrazínicos con por lo menos un átomo de nitrógeno terciario. De esta forma
10. pueden reducirse, por ejemplo las temperaturas reaccionales y/o obtenerse tinciones y estampados de color intenso o elevarse la estabilidad a la hidrólisis de los colorantes reactivos sensibles. Como otros aditivos pueden entrar en consideración asimismo agentes de bloqueo textil
15. afines a la fibra, que protegen el material textil a teñir contra el ataque por parásitos textiles.

- La dosis de las materias a adicionar en el procedimiento según la invención a los baños de teñido pueden oscilar dentro de límites relativamente amplios. Las dosis
20. del colorante se acomodan a la intensidad de color deseada y ascienden en general entre 0,1 a 8% calculado sobre el peso de la fibra. Los compuestos de la fórmula general I, los tensiuros no ionógenos o anionactivos así como otras materias auxiliares se utilizan en general en dosis de
25. 0,01 a 4% calculado sobre el peso de la fibra. De prefe-



371627

rencia puede adicionarse sin embargo dosis de 0,1 a 1,5% del compuesto.

Sin embargo para la realización del procedimiento también pueden prepararse, preparados estables apropiados.

5. Estos se caracterizan por un contenido en una parte de un compuesto de la fórmula general I, 0,5 a 4 partes, de preferencia 1 parte de un tensiuro no ionógeno, especialmente un éter alquilpoliglicólico, 0 a 4 partes de un producto de condensación de aldehído conteniendo nitrógeno básico, es-
10. pecialmente hexametilentetramina y de 1 a 4 partes de un ácido orgánico, especialmente ácido acético al 80%. Uno de tales preparados se utiliza de forma que -sobre la dosis del material fibroso calculada- el baño de color contenga aproximadamente de 0,2 a 4%.
15. Como fibras de poliamida naturales, que pueden teñirse o estamparse según el procedimiento presente, pueden entrar en consideración seda, cabello y de preferencia lana, y como fibras de poliamida sintética, por ejemplo productos de condensación de hexametilendiamina y ácido
20. adípico (nilón 6,6) o ácido sebácico (nilón 6,10) o productos de condensación mixta, por ejemplo de hexametilendiamina, ácido adípico y épsilon-caprolactama (nilón 6,6/6), además los productos de polimerización de épsilon-caprolactama, conocidos bajo el nombre comercial "Nilon 6",
25. "Perlon", "Grilon" o "Enkalon", o de ácido omega-aminoundecánico (Nilon 11 o bien "Rilsan"). Estas fibras pueden

371627



utilizarse en cada estadio de elaboración, asimismo por ejemplo en forma de hebras, hilos, géneros de punto y tejidos, o en el caso de lana, cabellos y seda asimismo en forma suelta.

Especialmente ventajoso es el procedimiento para el teñido de lana, eventualmente en mezcla con otras fibras conteniendo nitrógeno o exentas de nitrógeno.

El material fibroso poliamídico natural y sintético puede teñirse o bien estamparse según la invención en forma de por sí conocida no sólo según el procedimiento de extracción sino también continuamente mediante impregnación con el baño de color y a continuación termotratamiento. Una forma de realización ventajosa es el teñido según el procedimiento de extracción, convenientemente en baño breve en proporción de líquido a material de aproximadamente 1:5 a 1:40 y en un valor de pH de aproximadamente 2,6-6, de preferencia 4 - 6. Además se puede iniciar ventajosamente el baño de color con el género a teñir sin colorante durante aproximadamente 10 minutos a 40°C, luego se adiciona el colorante, la temperatura del baño de color se eleva en el término de 15-30 minutos a la temperatura de ebullición y se tiñe durante 45-90 minutos a esta temperatura. Se obtiene en esta forma de teñido tinciones muy homogéneas en cada profundidad de color deseado en rendimiento tintórico bueno. Si el material fibroso se tiñe o estampa continuamente, se debe adicionar al baño de color o bien a



371627

- la pasta de estampar para el ajuste correspondiente de las recetas, espesantes usuales en forma conveniente, como compuestos esterificados o esterificados de harina de algarroba y/o agentes portadores de color. La impregnación del material fibroso se efectúa en general mediante resubrimiento, pulverización o estampación, sin embargo sobre todo mediante fulardeo. El material fibroso impregnado se exprime del contenido de baño deseado (aproximadamente 40-130% de fijación de baño, calculado sobre el peso seco del género) y se somete sin secado intermedio a un termotratamiento, en especial vaporizado. El vaporizado se efectúa ventajosamente con vapor saturado neutro. La lana y seda se vaporizan para ello a unos 90-110°C, la poliamida sintética a 90-140°C. A continuación las tinciones o bien estampados se enjuagan como es usual y se secan.
- 5.
- 10.
- 15.

- Según el procedimiento de acuerdo con la invención se alcanza la producción de tejido y género de punto de fibras de poliamida natural y sintética teñidas en forma sólida y homogénea. Las tinciones producidas según la invención se caracterizan por homogeneidad sobresaliente, muy buena reproductibilidad y muy buen rendimiento de color.
- 20.

En los ejemplos siguientes las temperaturas se indican en grados Celsius.



371627

5. tada a 30° y se seca. Se obtiene bajo agotamiento considerable del baño de color, una tinción rojo brillante igual y homogénea de buenas propiedades de solidez. El compuesto pirimidínico y el éter glicólico pueden apartarse al trabajar según la anterior prescripción y se obtiene solamente una tinción de color débil y desigual en la fibra.

El compuesto pirimidínico utilizado en este ejemplo se obtiene por ejemplo como sigue:

10. En un matraz se funden 270 gramos de ácido esteárico a 60° y se trata con 103 gramos de diclorhidrato de 1,3-diaminopropano. Luego se adiciona a gotas en la suspensión 103 gramos de 1,3-diaminopropano en el término de 2 horas con lo cual la temperatura interior se eleva
15. a 125°. Tras finalizar la adición a gotas se calienta en el término de 3 1/2 horas la mezcla reaccional a 260° bajo condensación del agua formada en el refrigerador descendente. Tras el enfriado a temperatura ambiente solidifica el clorhidrato formado de 2-heptadecil-tetrahidropirimidina para formar una masa sólida, cerosa, que se
20. disuelve claramente en agua.

25. Se obtienen tinciones igualmente buenas, cuando en este ejemplo se utiliza en lugar del colorante reactivo anterior, dosis iguales de los colorantes reactivos indicados en la columna 2ª de la siguiente Tabla I y se



371627

procede en forma usual a como se indica en el Ejemplo .
Los matices de las tinciones obtenidas se indican en la
última columna de la Tabla.

TABLA I

5.	Ejemplo	Colorante	Tono de color sobre lana
2		<chem>OS(=O)c1ccc2c(c1)S(=O)(=O)c2N=Nc3ccc(C)cc3Nc4nc(Cl)c(Cl)n4</chem>	amarillo
10.	3	<chem>OS(=O)c1ccc2c(c1)S(=O)(=O)c2N=Nc3ccc(NC(=O)C)cc3Nc4nc(Cl)n4Nc5ccccc5S(=O)(=O)O</chem>	amarillo
15.	4	<chem>OS(=O)c1ccc(N=Nc2c(O)c3c(O)S(=O)(=O)c3c2)cc1Nc4nc(Cl)c(Cl)n4</chem>	rojo

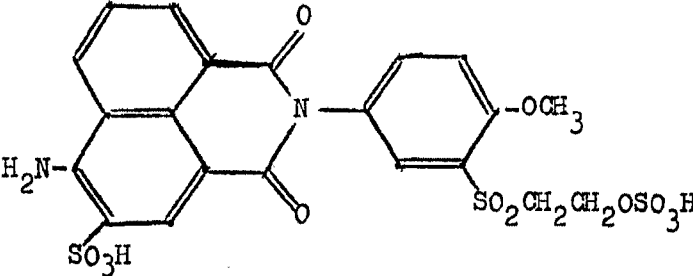
371627



Ejemplo	Colorante	Tono de color sobre lana
5	<p data-bbox="446 604 1021 716">Complejo de cromo 1:2, que contiene una molecula de cada uno de los dos colorantes enlazada en un átomo de metal</p> <div data-bbox="446 739 798 1120"></div> <p data-bbox="462 1142 478 1176">y</p> <div data-bbox="446 1187 845 1657"></div>	<p data-bbox="1197 1142 1356 1176">anaranjado</p>



371627

Ejemplo	Colorante	Tono de color sobre lana
6		amarillo verdoso

5.

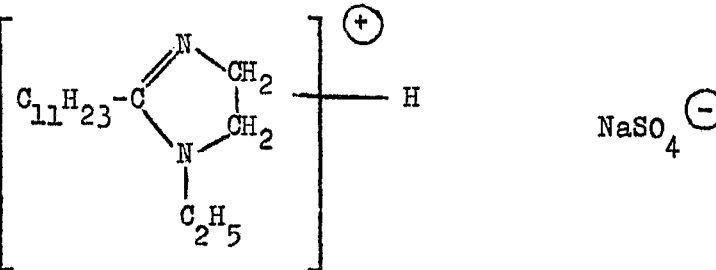
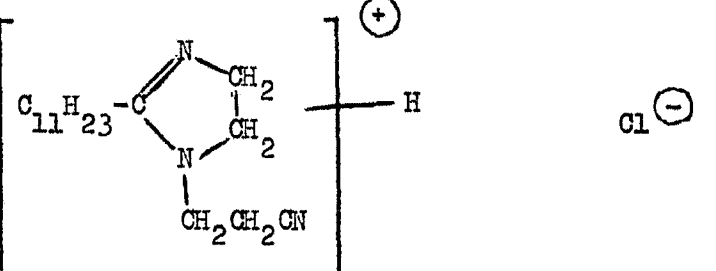
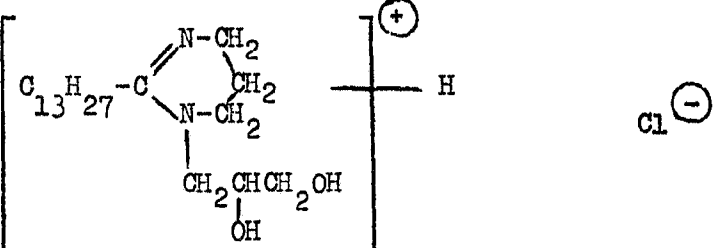
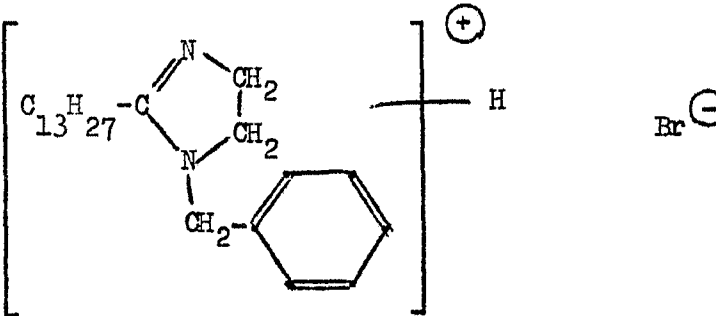
10.

Se obtienen resultados igualmente buenos cuando en los Ejemplos 1 a 6 se utiliza en lugar del compuesto tetrahidropirimidínico, dosis iguales de los compuestos conteniendo nitrógeno indicados en la columna 2ª de la siguiente Tabla II y se procede a como se indica usualmente en el Ejemplo.



371627

TABLA II

Ejemplo	Compuesto conteniendo nitrógeno
5. 7	
10. 8	
9	
15. 10.	



371627

Tabla II (continuación)

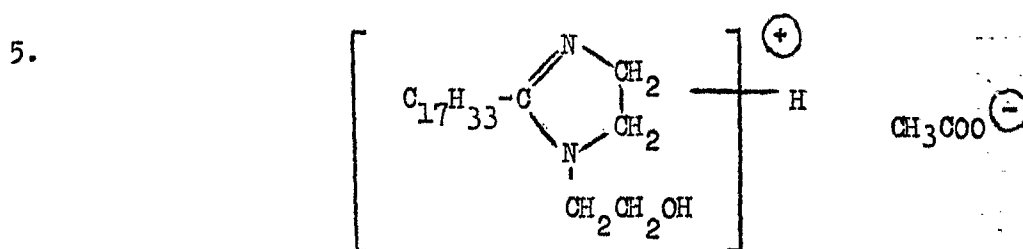
Ejemplo	Compuesto conteniendo nitrógeno
11	$\left[\text{C}_{17}\text{H}_{33}-\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{N}-\text{CH}_2 \\ \diagdown \text{N}-\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{array} \right]^+ \text{H}^-$ <p style="text-align: right;">HCOO⁻</p>
5. 12	$\left[\text{C}_{17}\text{H}_{35}-\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{N}-\text{CH}_2 \\ \diagdown \text{N}-\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{CONH}_2 \end{array} \right]^+ \text{H}^-$ <p style="text-align: right;">Br⁻</p>
13	$\left[\text{C}_{23}\text{H}_{47}-\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{N}-\text{CH}_2 \\ \diagdown \text{N}-\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]^+ \text{H}^-$ <p style="text-align: right;">Cl⁻</p>
10. 14	$\left[\text{C}_{17}\text{H}_{35}-\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{N}-\text{CH}_2 \\ \diagdown \text{N}-\text{CH} \\ \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{array} \right]^+ \text{H}^-$ <p style="text-align: right;">Br⁻</p>



371627

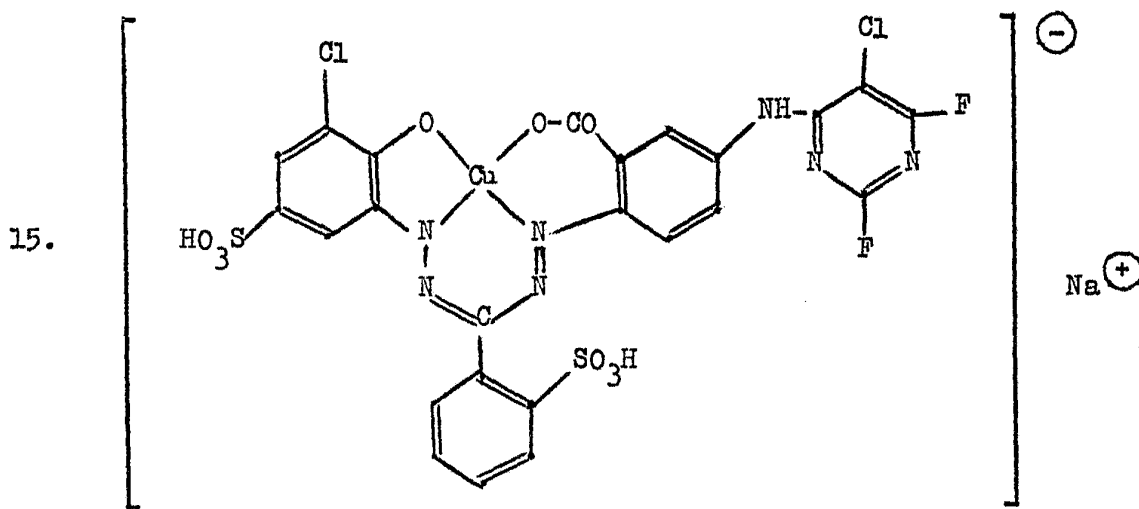
EJEMPLO 15

En un baño de teñido, que consta de 500 cc de agua de 40°, 0,6 cc de ácido acético al 40 %, 0,2 gramos de un compuesto imidazolínico de la fórmula



0,2 gramos del producto de reacción de 1 mol de alcohol cetílico con 18 moles de óxido de etileno y 0,2 gramos de hexametilentetramina, se introduce 20 gramos de franela

10. de lana bien lavada previamente, el tejido se trata durante 15 minutos a 40°, luego se adiciona la solución de 0,4 gramos del colorante de la fórmula





371627

en 100 cc de agua, y se trata durante 10 minutos a 40°.

A continuación el baño de teñido se calienta en el término de 45 minutos hasta ebullición, después de lo cual se tiñe durante 60 minutos a temperatura de ebullición. Luego se enjuaga en caliente y en frío y se seca. De esta forma se obtiene una tinción azul pura, homogénea, y sólida al roce.

5.

Si se utiliza en el ejemplo anterior en por lo demás igual forma de trabajo en lugar de 0,2 gramos, 0,1 gramo del compuesto imidazolinico citado, en lugar de 0,2 gramos, 0,1 gramo del producto de reacción citado de alcohol cetílico y óxido de etileno y en lugar de 0,2 gramos, 0,05 gramos de hexametilentetramina, se obtienen tinciones azules sobre lana con propiedades de solidez igualmente buenas.

10.

15.

Si se aparta el compuesto imidazolinico y el eter poliglicólico en la forma de trabajo según la anterior receta, se obtiene una tinción de color débil y desigual.

20.

Se alcanzan resultados igualmente buenos bajo utilización de material de lana preclorado, carente de fieltro en lugar de la franela de lana utilizada.

El compuesto imidazolinico utilizado en este ejemplo se obtiene por ejemplo como sigue: en 282,4 gramos de ácido oleico se adiciona a gotas a 75-80° en el término de



371627

- 15 minutos y bajo agitación, 132 gramos de N-beta-hidroxi-etiletlenfiamina, con lo que la temperatura interior se eleva a 105° y se forma una masa reaccional muy viscosa. Bajo condensación del agua reaccional que se forma en un refrigerador descendente, se eleva la temperatura en el término de 2 horas a 200-210°, luego se deja descender la temperatura a 150°, se evacua el recipiente reaccional cuidadosamente hasta una presión de 12 Torr y la temperatura se eleva de nuevo en el término de 2 1/2 horas a 240° y se deja reaccionar todavía durante 1/2 hora a 240-250°.
5. Tras finalizar la reacción se elimina el baño de calor y se deja enfriar con lo cual el producto reaccional solidifica para formar una masa cerosa. Así se obtiene 325 gramos de 1-beta-hidroxietil-2-heptadec-8-enil-imidazolina, punto de ebullición 0,002: 223-230°. Mediante mezcla del producto de reacción obtenido con la dosis equivalente de ácido acético se obtiene el acetato de 1-beta-hidroxietil-2-heptadec-8-enil-imidazolina utilizada en el ejemplo anterior.
- 10.
- 15.
20. Si se utiliza en el ejemplo anterior en por lo demás igual forma de trabajo en lugar del compuesto imidazólico citado, dosis iguales de los compuestos conteniendo nitrógeno relacionados en la 2ª columna de la Tabla III siguiente y en lugar del éter poliglicólico las mismas dosis
25. de los agentes auxiliares indicados en la columna 3ª, se obtiene tinciones azules sobre lana con resultados similarmente buenos.



371627

TABLA III

Ejemplo	Compuestos conteniendo nitrógeno	Agente auxiliar
16		Dietanolamida de ácido graso de aceite de coco
5. 17		id
10. 18		Producto reac- cional de 1 mol de oxígeno y 11 moles de oxígeno de eti- leno
19		id

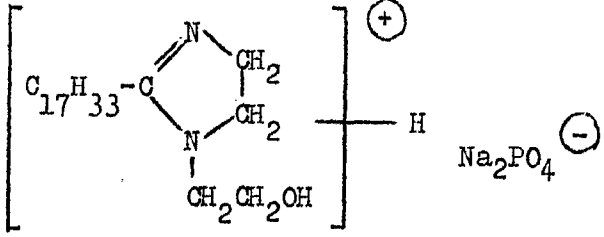
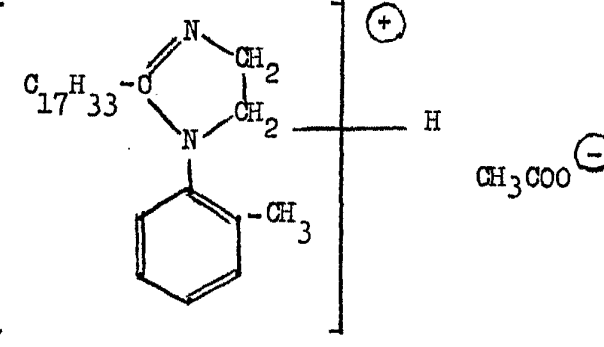
371627



Ejemplo	Compuestos conteniendo nitrógeno	Agente auxiliar
20	$\left[\begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_{17}\text{H}_{33}-\text{C} \quad \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \quad \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]^+ \quad \text{H} \quad \text{Br}^-$	Producto reaccional de 1 mol de oxígeno y 11 moles de oxígeno de etileno
5. 21	$\left[\begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_{17}\text{H}_{35}-\text{C} \quad \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH}-\text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \end{array} \right]^+ \quad \text{H} \quad \text{Cl}^-$	Producto reaccional de 1 mol de alcohol octílico y 17 moles de óxido de etileno
22	$\left[\begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_{17}\text{H}_{33}-\text{C} \quad \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \quad \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{array} \right]^+ \quad \text{H} \quad \text{Br}^-$	id
10. 23	$\left[\begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_{17}\text{H}_{35}-\text{C} \quad \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \quad \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{array} \right]^+ \quad \text{H} \quad \text{Cl}^-$	Producto reaccional de 1 mol de alcohol cetílico con 18 moles de óxido de etileno
24	$\left[\begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_{17}\text{H}_{33}-\text{C} \quad \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \quad \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{array} \right]^+ \quad \text{H} \quad \text{Cl}^-$	id

371627 1



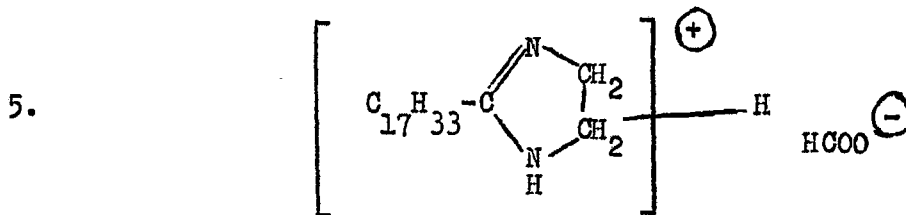
Ejemplo	Compuestos conteniendo nitrógeno	Agente auxiliar
25		Producto reaccional de 1 mol de alcohol cetílico con 18 moles de óxido de etileno
5. 26		id.



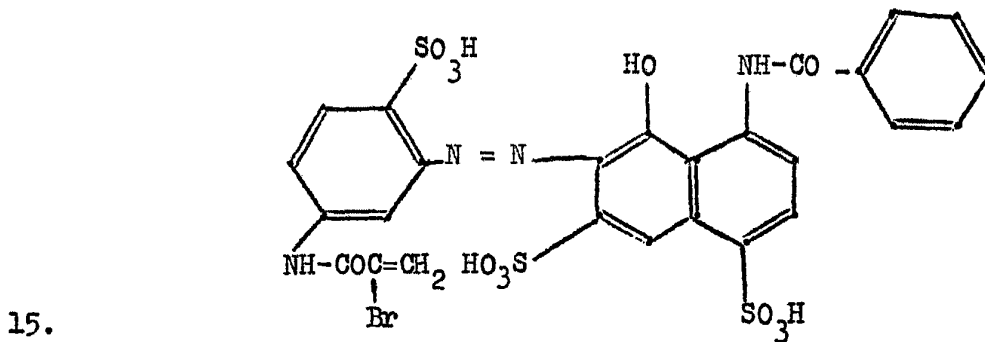
371627

EJEMPLO 27

En un baño de teñido que consta de 800 cc de agua de 40°, 0,6 cc de ácido acético al 40%, 0,05 gramos de compuesto imidazolínico de la fórmula



10. y 0,1 gramo de sulfato de éter monolaurílico de trietilen-
glicol, se introducen 20 gramos de franela de lana previa-
mente bien humedecida, el tejido se trata durante 15 minu-
tos a 40°, luego se adiciona la solución de 1,0 gramos
del colorante de la fórmula



en 100 cc de agua y se trata durante 10 minutos a 40°. A continuación se calienta el baño de teñido en el término de 45 minutos hasta ebullición, después de lo cual se tñe durante 60 minutos a temperatura ambiente. Luego el género



371627

se enjuaga en caliente y en frío y se seca. De esta forma se obtiene una tinción igual, rojo escarlata de buenas propiedades de solidez.

5. Sin adición del compuesto imidazolínico anterior al baño de teñido, las tinciones producidas son de color débil y desiguales.

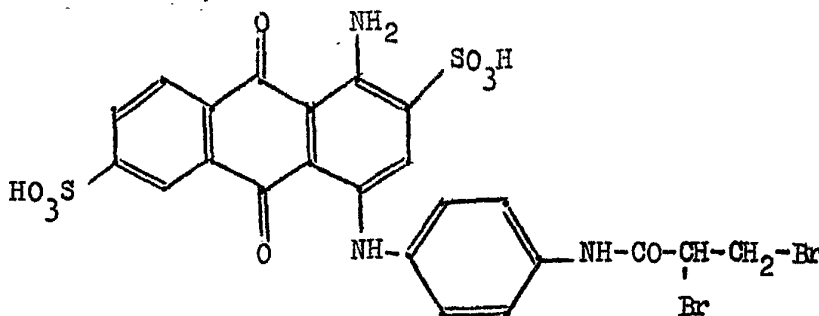
Resultados similares se obtienen cuando en lugar de franela de lana se utiliza tejido de nilón 6,6.

10. El compuesto imidazolínico utilizado en este ejemplo se obtiene por ejemplo mediante reacción de dosis equivalentes de ácido oleico con clorhidrato de etilendiamina en lugar de 282,4 gramos de ácido oleico y 132 gramos de N-beta-hidroxi-etil-etilendiamina bajo las condiciones indicadas en el Ejemplo 15.

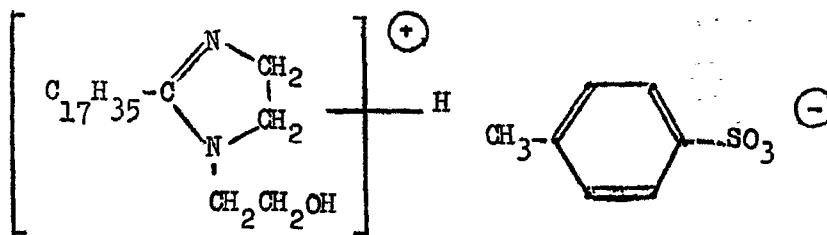
15. EJEMPLO 28

20. 100 gramos de género de carda se impregnan sobre un fular horizontal de 2 cilindros con un baño de color calentado a 50°, que contiene 10 cc/litro de ácido fórmico al 65%, 10 gramos/litro de harina de algarroba esterificada, 5 gramos/litro de sulfosuccinato dioctílico de sodio, 10 gramos/litros del colorante de la fórmula

371627



5. y 10 gramos/litro de un compuesto imidazolinico de la fórmula



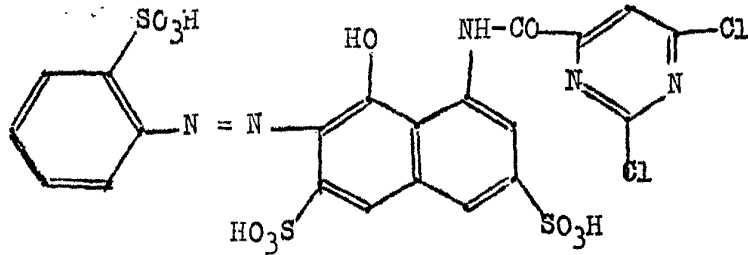
10. se exprime de un 100% de la absorción de baño, se evaporiza hasta sequedad durante 30 minutos a unos 102° y a continuación se lava. El colorante se fija bien, así se obtiene una tinción azul brillante sin efecto Sandwich (velo gris).

15. Sin adición del compuesto imidazolinico anterior al baño de impregnación se obtiene una tinción distintamente más clara, que muestra un velo gris.

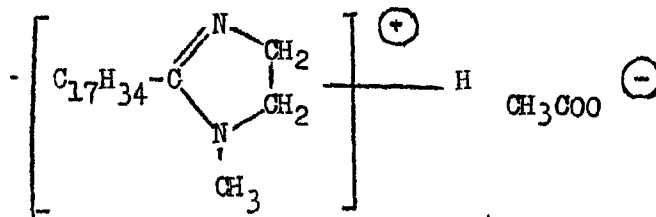
EJEMPLO 29

1,8 gramos del colorante de la fórmula

371627



5. se disuelven junto con 0,05 gramos del compuesto imidazolínico de la fórmula



10. 1 gramo de éster dibutilfenoldecaglicólico, 1 cc de ácido fórmico al 85%, 10 gramos de sulfato sódico y 5 gramos de sulfato amónico, en 800 cc de agua de 90°. Tras efectuar la solución de los componentes se introduce 60 gramos de hilo de lana en el baño de teñido, y tras 15 minutos de tratamiento a 85-90° el baño de teñido se calienta hasta ebullición. A continuación se tiñe hirviendo durante 60 minutos. Se obtiene una tinción roja igual y homogénea de buenas propiedades de solidez.
- 15.

20. Sin adición del compuesto imidazolínico se obtiene al trabajar según la prescripción anterior una tinción de color débil y desigual.

El compuesto imidazolínico utilizado en este ejemplo



371627

5. se obtiene por ejemplo mediante reacción de dosis equivalentes de ácido oleico y N-metil-etilendiamina en lugar de 282,4 gramos de ácido oleico y 132 gramos de N-beta-hidroxi-etil-etilendiamina bajo las condiciones descritas en el Ejemplo 15.

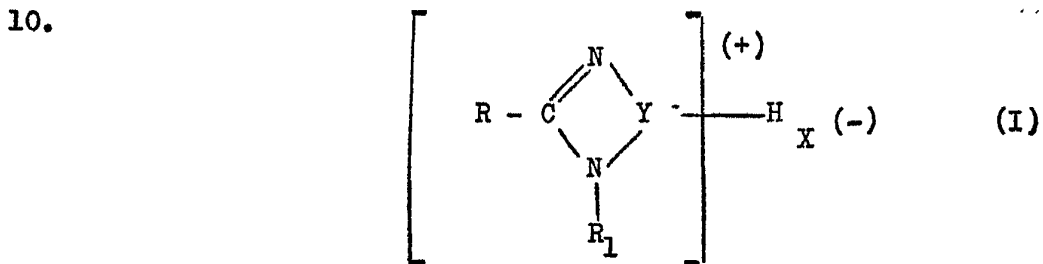
10. Si se utiliza en el ejemplo anterior en por lo demás igual forma de trabajo en lugar de 0,05 gramos, 0,18 gramos del compuesto imidazolínico y en lugar de 1 gramo, 0,3 gramos de éter dibutilfenoldecaglicólico, se obtiene tinciones rojas sobre lana con propiedades de solidez similarmente buenas.



N O T A
371627

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patente suiza nº 14063/68 del 19 de Septiembre de 1968.

5. 1. Procedimiento para teñir y estampar fibras de poliamida naturales o sintéticas, caracterizado porque se tiñe o estampa este material con un baño acuoso, que contiene por lo menos un colorante reactivo aniónico, un compuesto de la fórmula general I,



15. en la que

R significa un radical de hidrocarburo alifático con 11 a 23 átomos de carbono en la cadena principal,
 R₁ significa hidrógeno, un grupo alquílico inferior insustituido o sustituido o un grupo fenílico insustituido o sustituido,

20.

Y significa junto con el grupo $\begin{array}{l} \text{N} \\ \diagdown \text{C} \\ \diagup \text{N} \\ | \end{array}$ el radical

371627



de un anillo de diazo o de diazina parcialmente saturado y

X significa el anión de un ácido inorgánico u orgánico,

5. y eventualmente un tensiuro no ionógeno y/o anionactivo así como otras materias auxiliares.

2. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado por la utilización de un compuesto de la fórmula general I, en la que Y forma junto con el grupo

10. $\begin{matrix} & \text{N-} \\ & / \\ \text{C} & \\ & \backslash \\ & \text{N-} \end{matrix}$, el grupo Δ^2 -imidazolidínico o el grupo Δ^2 -tetrahidropirimidínico.

3. Procedimiento, según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por la utilización de compuestos de la fórmula general I, en la que R significa un radical heptadecílico o heptadec-8-enílico.

15.

4. Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por la utilización de un colorante reactivo, que muestra un radical halógeno pirimidínico o un radical de ácido halogenopirimidincarboxílico.

20.

5. Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por la utilización de un tensiuro no ionógeno.

6. Procedimiento, según la reivindicación 5,

371627



caracterizado por la utilización de un éter alquilpoliglicólico con 10 a 18 átomos de carbono en la cadena alquílica y de 5 a 20 grupos etilenoxi como tensiuro no ionógeno.

5. 7. Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por la utilización de un producto de condensación aldehídico que contiene nitrógeno básico en calidad de otro agente auxiliar.

10. 8. Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por la utilización de hexametilentetramina en calidad de otro agente auxiliar.

9. Procedimiento para teñir y estampar fibras de poliamida naturales o sintéticas.

15. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 37 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 18 de Septiembre de 1969

P.a.

D. D.

Firmado: JOSÉ RODRIGUEZ