



ESPAÑA

10	ES	11	NUMERO	444933	31
		21			
		22	FECHA DE PRESENTACION		

PATENTE DE INVENCION

A1 444933 770701 D06P 38/74

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
31	NUMERO				
	P 25 04 929.0		6 de febrero de 1975		Alemania

47	FECHA DE PUBLICIDAD	61	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			D06P		

64	TITULO DE LA INVENCION
	PROCEDIMIENTO PARA EL TEÑIDO EN UNA ETAPA DE MEZCLAS A PARTIR DE FIBRAS DE POLIAMIDA Y POLIACRILONITRILLO.

71	SOLICITANTE (S)
	BASF AKTIENGESELLSCHAFT

CONCEDIDA
18 ABR. 1977

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	6700 Ludwigshafen, República Federal Alemana.

72	INVENTOR (S)
	Dr. ERHARD REXROTH; Dr. MANFRED DAEUELE; WALTER RUDOLPH. Textil; JUERGEN PAULIG, Ing.

73	TITULAR (S)

74	REPRESENTANTE

**POOR
QUALITY**

La invención se refiere a un procedimiento para teñir mezclas de fibras de poliámmida y poliacrilonitrilo en una sola etapa con colorantes de complejo metálico 1:2 conteniendo grupos sulfo y colorantes catiónicos en un baño acuoso en presencia de agentes auxiliares de teñido.

5 Es conocido teñir lana según el proceso de agotamiento con colorantes de complejo metálico 1:2 y conteniendo grupos sulfo. Fibras de lana de diferente calidad se tiñen aquí con una muy distinta intensidad de color. Para lograr teñidos iguales ya se adicionaron aminas grasas o bien alcoholes grasos oxetilados al baño. Hasta la fecha se tiñen las mezclas de fibras de
10 lana y poliacrilonitrilo en un sólo baño en dos etapas y en presencia de un agente auxiliar. Se procede de tal forma que se tiñe primero, por ejemplo, las fibras de lana con un colorante de complejo metálico 1:2 y dejando agotar el baño casi por completo antes de adicionarle después de enfriado un colorante catiónico, se calienta el baño nuevamente y se tiñen las fibras
15 de poliacrilonitrilo. Este método procesual resulta complicado.

Al teñir mezclas de lana y fibras de poliacrilonitrilo con colorantes de complejo metálico 1:2 y colorantes catiónicos en presencia de una amina grasa o bien alcohol grasso oxetilados resultan teñidos inestables al frote.

El cometido de la presente invención consiste en mejorar el procedimiento
20 arriba descrito de tal forma que se obtengan teñidos estables al frote, especialmente en caso de matices oscuros, y elevada solidez a la luz y en mojado.

El cometido se soluciona, sorprendientemente, cuando 1000 partes en peso del baño contienen una mezcla a partir de 0,1 y 0,5 partes en peso de un producto de adición de 7 a 13 moles de óxido etilénico a una amina grasa con 16 a 20 átomos de carbono y 0,2 a 1,5 partes en peso de una sal alcalina o amónica del semiestér de ácido sulfúrico de un producto de adición de 20 a 100 moles de óxido etilénico a un alcohol graso con 14 a 20 átomos de carbono, o de una sal alcalina o amónica del semiestér de ácido sulfúrico del producto de adición de 4 a 40 moles de óxido etilénico a un alquilfenol con 8 a 14 átomos de carbono en la cadena lateral de alquilo, así como 0,1 a 1 parte en peso de por lo menos uno de los siguientes productos de oxetilación:

- a) producto de adición de 5 a 50 moles de óxido etilénico a ácidos grasos saturados y/o insaturados con 12 a 20 átomos de carbono,
- b) producto de adición de 30 a 60 moles de óxido etilénico a aceite de ricino,
- c) producto de adición de 8 a 100 moles de óxido etilénico a alquilfenoles con 8 a 14 átomos de carbono en la cadena de alquilo lateral, y
- d) producto de adición de 30 a 100 por ciento en peso de óxido etilénico a polipropilonglicol o politetrahidrofurano que poseen un peso molecular de 1500 a 4500 cada uno.

Según la invención se tienen mezclas de fibras a partir de poliamida y poliacrilonitrilo. Por fibras de poliamida se entenderán fibras naturales y sintéticas, por ejemplo, lana y seda, así como fibras a partir de lactamas, tales como la ϵ -caprolactama y productos de condensación a partir

de ácidos dicarboxílicos y diaminas, tales como el ácido adípico y la hexa-
metilendiamina. El procedimiento conforme a la invención se puede llevar a
cabo con fibras en todos los estados de elaboración, por ejemplo, con cin-
tas planadas, hilos, tricotadas y tejidos. Los hilos pueden tener la forma
de madejas, rollos o bobinas cruzadas. La proporción de lana en la mezcla
de fibras puede variar en un amplio margen. La mezcla contiene, preferen-
temente, un 20 a 80 por ciento en peso de poliamida.

Como colorantes de complejo metálico 1:2 entran en consideración los com-
plejos conteniendo cromo o cobalto o sus mezclas en los cuales el ión de
metal se halla ligado como complejo a dos moléculas de un colorante azo.
El complejo puede estar compuesto de dos colorantes azo iguales o des-
iguales. Los colorantes de complejo metálico contienen, como mínimo, un
grupo sulfo, preferentemente dos grupos sulfo.

La proporción de poliacrilonitrilo en la mezcla de fibras se tiñe con los
colorantes catiónicos conocidos que se derivan, por ejemplo, de las
siguientes clases de compuestos: compuestos azo, derivados de antra-
quinona, derivados de fenoxazona, azometinas y estilbenos, pudiendo per-
tenecer el grupo catiónico al sistema cromóforo o encontrarse separado de
él.

Por baño acuoso se entiende la mezcla de agua, colorante y agente auxiliar.
Las mezclas de fibras se tiñen según el proceso de agotamiento en el cual
el colorante disuelto o dispersado en el baño pasa, debido a su afinidad
con la fibra, del baño sobre la fibra. El procedimiento tiene una velocidad
satisfactoria tan sólo cuando se trabaja a temperaturas más elevadas. Por
regla general, se tiñe en un baño hirviente, lana, sin embargo, a tempera-

turas no superiores a 105°C. Mezclas de fibras a partir de poliamidas sintéticas y poliacrilonitrilo se pueden teñir a temperaturas de hasta 120°C. Por lo general, la temperatura mínima durante el teñido asciende a 90 a 95°C. Se tiñe, por ejemplo, en barcas de torniquete, máquinas de teñido de toberas, aparatos de teñido de bobinas. El baño contiene, en la mayoría de los casos, agentes auxiliares, tales como sales, reticulantes, dispersantes, emulsificantes, agentes antiespumantes y agentes de igualación o bien dos o varias de las sustancias auxiliares mencionadas.

Según la invención, 1000 partes del baño contienen una mezcla de 0,1 a 0,5 partes en peso de un producto de adición de 7 a 18 moles de óxido etilénico a una amina grasa con 16 a 20 átomos de carbono. Aminas apropiadas son, por ejemplo, la oleilamina, estearilamina, palmitilamina, así como las mezclas de las aminas mencionadas. 1000 partes en peso del baño de teñido acuoso contienen, preferentemente, 0,2 a 0,4 partes de una o también varias de las aminas grasas oxalquiladas mencionadas.

El baño de teñido contiene, además, una sal alcalina o amónica del semi-éster de ácido sulfúrico de un producto de adición de 20 a 100 moles de óxido etilénico a un alcohol graso con 14 a 20 átomos de carbono. Alcoholes grasos apropiados son p.ej. el palmitilalcohol, el estearilalcohol, alcoholes que se obtienen por reducción de ácidos grasos naturales, tales como el alcohol sebácico, el oleilalcohol o alcoholes que se obtienen a partir de olefinas con un grupo olefina en la posición final mediante la así llamada oxomercación por adición de monóxido de carbono e hidrógeno en presencia de catalizadores apropiados, así como alcoholes que se sintetizan por polimerización catalítica de etileno.

5 El baño de tñido puede contener en lugar de los semiésteres de ácido sulfúrico mencionados o también adicionalmente una sal alcalina o amónica del semiéster de ácido sulfúrico de un producto de adición de 4 a 40 moles de óxido etilénico a un alquilfenol con 8 a 14 átomos de carbono en la cadena lateral de alquilo. Las cantidades de los dos componentes que se encuentran en el baño de tñido solos o conjuntamente asciendan a 0,2 a 1,5 partes en peso, preferentemente 0,6 a 1,2 partes en peso, referido a 1000 partes de baño. Como alquilfenoles se utilizan de preferencia el nonilfenol, octilfenol, décilfenol y dodecilfenol o mezclas de los fenoles mencionados.

10 Sales alcalinas de los semiésteres de ácido sulfúrico mencionados son, por ejemplo, las sales de sodio, potasio y litio, mientras que como sales amónicas se utilizan aquellos productos del semiéster de ácido sulfúrico que se obtienen por reacción con amoniaco, aminas primarias, secundarias o terciarias. Aminas apropiadas son, por ejemplo, la metilamina, la dimetilamina, la dietilamina, la trietilamina, la butilamina, la terc.-butilamina, 15 la piridina, la piperidina y aminas sustituidas, como por ejemplo la trietanolamina.

Según la invención, los baños de tñido contienen como mínimo otro compuesto oxetilado. Se prestan:

20 a) los productos de adición de 5 a 50 moles de óxido etilénico a ácidos grasos saturados y/o insaturados con 12 a 20 átomos de carbono. Ácidos grasos apropiados son, por ejemplo, el ácido oléico, el ácido sebáico, el ácido de aceite de soja y ácidos grasos análogos o partir de grasas animales y vegetales.

Como productos de oxetilación entran en consideración además:

b) productos de adición de 30 a 60 moles de óxido etilénico a aceite de ricino, así como

c) productos de adición de 8 a 100 moles de óxido etilénico a alquifenoles con 8 a 14 átomos de carbono en la cadena de alquilo lateral.

De los alquifenoles que se oxetilan hay que hacer resaltar sobre todo al nonilfenol, el decil y dodecilfenol así como sus mezclas. Los compuestos alcoxilados contienen, como mínimo, tantas unidades de óxido etilénico como se encuentren átomos de carbono en la cadena. Estos productos de adición contienen preferentemente 10 a 50 moles de óxido etilénico por mol de alquifenol.

Además de los productos de oxetilación ya mencionados se prestan:

d) los productos de adición de óxido etilénico a propilenglicol o politetrahydrofurano. El peso molecular de los polipropilenglicoles o bien de los politetrahydrofuranos asciende a 1500 a 4500. Los productos de adición contienen un 30 a 100 por ciento en peso de óxido etilénico.

Los baños de teñido conforme a la invención contienen, como mínimo, uno de los productos de oxetilación mencionados bajo a) hasta d) o también mezclas de los productos mencionados, p.ej. mezclas a partir de a) y b) o b) y c) o a) , b) y d).

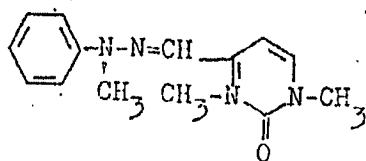
Los baños de teñido puedan contener, en caso dado, adicionalmente hasta un 1 por ciento en peso de un compuesto de hidroxilo soluble en agua de

bajo peso molecular, p.ej. alcoholes con 2 a 4 átomos de carbono, alcoholes polivalentes, diglicoles monoalcoxilados en los cuales el grupo alcoxi presenta 1 a 4 átomos de carbono, así como dietilenglicol, monometiléter de dietilenglicol, diisopropilenglicol y glicerina.

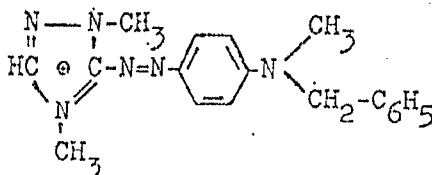
5 Para teñir mezclas a partir de fibras de poliamida y poliacrilonitrilo en una sola etapa se prepara el baño disolviendo los agentes auxiliares de teñido a utilizar conforme a la invención en agua, adicionando, primero, a temperatura más elevada el colorante de complejo metálico 1:2 conteniendo grupo sulfo y luego un colorante catiónico o una mezcla de varios colorantes catiónicos. El valor pH del baño se ajusta con un ácido, por regla general, ácido acético o fórmico y, en caso dado, con la ayuda de una sustancia tampón a un valor determinado, por ejemplo, a 3,5 hasta 5,5. A 10 continuación, se introduce la mezcla de fibras a teñir en el baño y se tiñe a temperaturas de entre 95 y 100°C. Se obtienen teñidos excelentemente 15 estables al frote, a la luz y al lavado, también en matices oscuros y aún con teñidos negros.

Las partes indicadas en los ejemplos son partes en peso; los colorantes A hasta F tienen la siguiente constitución:

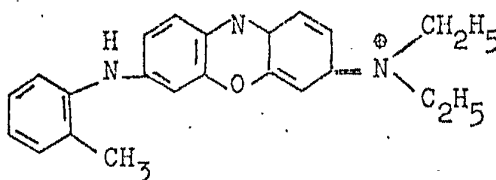
Colorante A



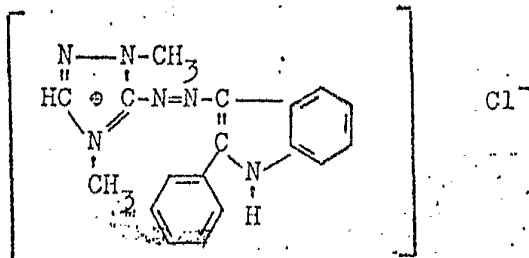
Colorante B



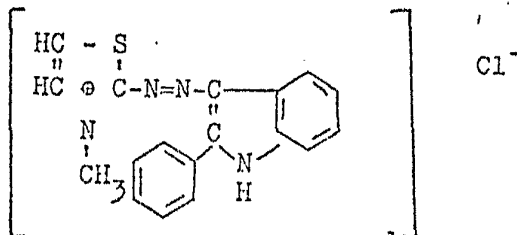
Colorante C



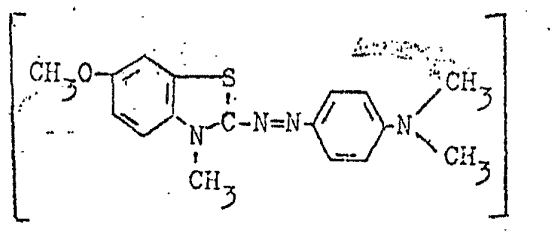
Colorante D



Colorante E



Colorante F



Ejemplo 1

100 partes de hilo arrollado en bobinas cruzadas a partir de 50 partes de lana y 50 partes de fibras de poliacrilonitrilo se tiñen en un aparato de teñido con 1000 partes de un baño que contiene 0,2 partes de un producto de adición de 12 moles de óxido etilénico a 1 mol de oleilamina, 0,2 partes en peso de un producto de adición de 40 moles de óxido etilénico a 1 mol de aceite de ricino, 0,2 partes de la sal sódica del semiéster de ácido sulfúrico de un producto de adición de 70 moles de óxido etilénico a 1 mol de estearilalcohol, 0,3 partes de ácido acético, 0,5 partes de colorante A, 0,5 partes de colorante B, 0,7 partes de colorante C y 2,3 partes del colorante de complejo metálico a partir de 2 moles de colorante Colour Index No. 15 710 y 1 mol de cromo como ión de metal formador de complejo.

Para preparar el baño de teñido se disuelven los agentes auxiliares a 60°C en agua, se agrega, luego, el colorante de complejo crómico, se calienta en 10 minutos a 70 a 80°C y después se adicionan los colorantes A, B y C. A continuación, se calienta en 20 minutos a temperatura de ebullición y se tiñe por 90 minutos a esta temperatura. Se obtiene un teñido negro profundado con excelente solidez en mojado, al frota y al vapor.

Ejemplo 2

100 partes de tejido de 50 partes de lana y 50 partes de fibras de poli-
acrilonitrilo se tiñen en una barca de torniquete con 2000 partes de un
baño que contiene 0,3 partes del producto de adición de 10 moles de óxido
5 etilénico a 1 mol de oleilamina, 0,2 partes del producto de adición de 15
moles de óxido etilénico a 1 mol de ácido oléico, 0,2 partes del producto
de adición de 40 moles de óxido etilénico a 1 mol de aceite de ricino, 0,4
partes de la sal sódica del semiester de ácido sulfúrico de un producto de
adición de 50 moles de óxido etilénico a 1 mol de nonilfenol, así como los
10 colorantes mencionados en el ejemplo 1. Se agregan los agentes auxiliares
y el colorante de complejo metálico a 70°C, se calienta en 10 minutos a
80°C, se adicionan luego los colorantes catiónicos A, B y C, se calienta
a 100°C y se tinte por 90 minutos a esta temperatura. Se obtiene un tinte
negro profundo con excelente solidez en mojado, al frote y al vapor.

15 Ejemplo 3

En lugar de los productos de oxetilación de ácido oléico y aceite de ricino
utilizados en el ejemplo 2 se adicionan al baño de tinte 0,5 partes de un
producto de adición de 60 por ciento en peso de óxido etilénico a un poli-
propilenglicol con un peso molecular de 2500. Los demás aditivos son
20 iguales; lo mismo vale para el orden de adición. Tiñendo un tejido a partir
de 50 partes de lana y 50 partes de poli-acrilonitrilo por 1 hora en dicho
baño a 100°C; se obtiene un tinte negro con excelente solidez.

Ejemplo 4

25 En lugar de los productos de oxetilación de ácido oléico y aceite de ricino
mencionados en el ejemplo 2 se agregan al baño de tinte 0,4 partes de un

5 producto de adición de 20 moles de óxido etilénico a nonilfenol. Los demás aditivos son iguales; lo mismo vale para el orden de adición. Tiñendo un tejido a partir de 50 partes de lana y 50 partes de poliacrilonitrilo por 1 hora en dicho baño a 100°C; se obtiene un tñido negro con excelente solidez.

Ejemplo 5

10 Se tiñen 100 partes de un tejido de 50 partes de fibras de poliamida 6 y 50 partes de fibras de poliacrilonitrilo en una máquina de tñido de piezas tipo Overflow (descrita en Melliland Textilber. 53 (1952), pág. 239) en 1500 partes de un baño que contiene 0,3 partes en peso del producto de adición de 15 moles de óxido etilénico a 1 mol de oleilamina, 0,5 partes en peso del producto de adición de 15 moles de óxido etilénico a 1 mol de ácido sebácico, 0,3 partes en peso de la sal de trietanolamina de un semiéster de ácido sulfúrico del producto de adición de 80 moles de óxido etilénico a 1 mol de estearilalcohol, 1,5 partes de ácido acético al 60 %, 15 1,5 partes de colorante de complejo metálico a partir de 1 mol de cromo en forma de un ión de metal formador de complejo, 1 mol de colorante C.I. No. 15 710 y 1 mol de colorante C.I. No. 18 744, 0,5 partes de colorante 0, 0,2 partes de colorante E y 0,15 partes de colorante F. Se comienza con 20 el tñido a 70°C, se calienta en 20 minutos a 100°C y se tñe por 90 minutos a esta temperatura. Se obtiene un material de color pardo oscuro, profundo con excelente solidez al frote, al lavado y a la luz:

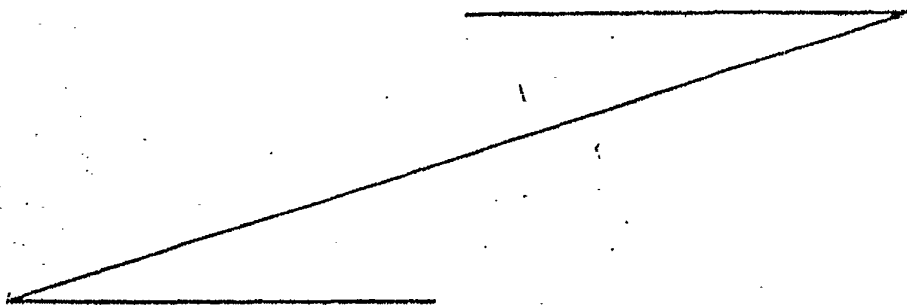
Ejemplo 6

25 20 partes de la sal de trietanolamina del semiéster de ácido sulfúrico de un producto de adición de 80 moles de óxido etilénico a 1 mol de alcohol

sébáico, 10 partes del producto de adición de 15 moles de óxido etilénico a 1 mol de oleilamina y 20 partes del producto de adición de 40 moles de óxido etilénico a 1 mol de aceite de ricino se disuelven en 50 partes de agua. Se obtiene un líquido estable, espontáneamente soluble en agua.

- 5 Se tiñen 160 partes de hilo acrollado en bobinas cruzadas a partir de 50 partes de lana y 50 partes de poliacrilonitrilo en la siguiente forma:
- 3 partes del líquido se disuelven como agente auxiliar de tñido en 1000 partes de agua, se mezclan con 0,5 partes de ácido acético, así como con los colorantes indicados en el ejemplo 1. Se adiciona el colorante aniónico a 60°C, el colorante catiónico después de 10 minutos calentando a 85°C. A continuación, se calienta a 100°C y se tiñe por 90 minutos a esta temperatura. Se obtiene un material tñido de color negro profundo con excelente solidez en mojado, al frote y a la luz.

- 15 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.



REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para el tñido en una etapa de mezclas a partir de fibras de poliamida y poliacrilonitrilo con colorantes de complejo metálico 1:2 conteniendo grupos sulfo y colorantes catiónicos en un baño acuoso en presencia de agentes auxiliares de tñido, caracterizado porque 1000 partes en peso del baño contienen una mezcla a partir de 0,1 a 0,5 partes en peso de un producto de adición de 7 a 10 moles de óxido etilénico a una amina grasa con 16 a 20 átomos de carbono y 0,2 a 1,5 partes en peso de una sal alcalina o amónica del semiéster de ácido sulfúrico de un producto de adición de 20 a 100 moles de óxido etilénico a 1 alcohol 10
graso con 14 a 20 átomos de carbono o de una sal alcalina o amónica del semiéster de ácido sulfúrico de un producto de adición de 4 a 40 moles de óxido etilénico a un alquilfenol con 8 a 14 átomos de carbono en la cadena de alquilo lateral, así como 0,1 a 1 parte en peso de por lo menos uno de los siguientes productos de oxetilación:
- 15
- a) producto de adición de 5 a 50 moles de óxido etilénico a ácidos grasos saturados y/o insaturados con 12 a 20 átomos de carbono,
 - b) producto de adición de 50 a 60 moles de óxido etilénico a aceite de ricino,
 - 20 c) producto de adición de 8 a 100 moles de óxido etilénico a alquilfenoles con 8 a 14 átomos de carbono en la cadena de alquilo lateral, y
 - d) producto de adición de 30 a 100 por ciento en peso de óxido etilénico a polipropilenglicol o politetrahidrofurano que poseen un peso molecular de 1500 a 4500 cada uno.
- 25

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el baño contiene adicionalmente hasta 1 por ciento en peso de un compuesto hidroxilo, soluble en agua, de bajo peso molecular.

5 3. Procedimiento para el teñido en una etapa de mezclas a partir de fibras de poliamida y poliacrilonitrilo, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 15 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

10

Madrid 12 ABR. 1977

BASF AKTIENGESELLSCHAFT

J. M. ROMÁN ARBO Y COMPA.
p.º. Fijador: L. Costa Fernández

