

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

19 ES	11 NUMERO	13 A 1
21	<b>473736</b>	
22	FECHA DE PRESENTACION	
	<b>28 SET. 1978</b>	

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

(CASE 1-111351/1+2/3) 10 FEB. 1979

**PATENTE DE INVENCION**

20 PRIORIDADES: 21 NUMEROS	22 FECHA	23 PAIS
11907/77	29 Septiembre 1.977	Suiza
	(Reivindicaciones 4 a 10, 12 a 22 y 24-25)	
6176/78-5	6 de Junio de 1.978	Suiza
	(Reivindicaciones 1 a 3, 11 y 23)	

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	D06P	

64 TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO PARA TEÑIR MATERIALES DE FIBRA LANIFEROS"

71 SOLICITANTE (S)
CIBA-GEIGY AG

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
BASILEA (Suiza)

72 INVENTOR (ES)
Heinz Abel - Charles Soiron

73 TITULAR (ES)
CIBA-GEIGY AG

74 REPRESENTANTE
D. JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial.

DESCRIPCIÓN

=====

Este invento se refiere a un nuevo procedimiento para teñir materiales de fibra laníferos con colorantes complejos de metal 1:1 o con colorantes ácidos para lana, desmetalizados, a partir de baños acuosos fuertemente ácidos.

5.

Para teñir material de fibra lanífero, y especialmente para teñir género en piezas, como por ejemplo artículos de hilo de lana peinada tupidos, se emplean hoy, con el fin de lograr buena igualdad, penetración del tinte y ausencia de barrado, sobre todo colorantes complejos de metal 1:1, o también colorantes para lana desmetalizados, tingentes con ácido sulfúrico, solos o combinados. Para conseguir estos efectos ventajosos debe actuarse normalmente con un 8 % aproximadamente de ácido sulfúrico respecto al peso de lana, lo que puede irrogar perjuicios a las fibras. Con tiempos de tinción normales, por ejemplo de 90 minutos, y con lana sana el detrimento que experimentan las fibras es todavía soportable. Pero en la práctica, por motivos de conformidad de los matices, hay necesidad por lo general de matizar varias veces, por lo que tiempos de tinción de 3 horas, por ejemplo, son muy corrientes. A ello se añade que la lana que se va a teñir ha sido ya más o menos perjudicada por el tratamiento preliminar.

10.

15.

20.

25.

Se ha descubierto ahora un nuevo procedimiento tintóreo que permite producir tinciones igualadas en superficie y en la fibra cuasando al mismo tiempo poco daño a las fibras.

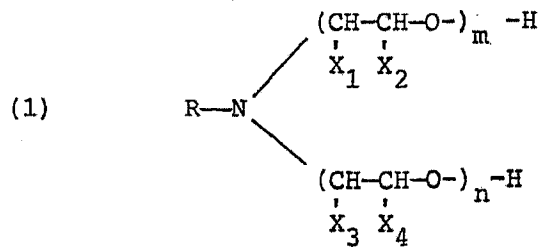
5. Objeto de este invento es pues un procedimiento para teñir materiales de fibra laníferos con colorantes complejos de metal 1:1 o con colorantes ácidos para lana desmetalizados, a partir de baños acuosos ácidos, el cual se caracteriza por teñirse tales materiales de fibra en presencia de:

10. a) un producto de cuaternización de un aducto de óxido de polialquileno a una amina grasa con 16 átomos de carbono a lo menos y 15 a 100 moles de óxido de alquileno y
15. b) una N-metilolurea o N-metilolmelamina, eventualmente eterificadas.

Se emplea con ventaja como componente a) un producto de cuaternización de un derivado de éter poliglicólico de una amina grasa con 16 átomos de carbono por lo menos, que presente 15 a 100, y en particular 30 a 100, grupos  $\text{CH}_2\text{CHO}$ , donde X designa hidrógeno o metilo.

20. Para ello es de preferencia el componente a) un producto de cuaternización de un derivado de éter poliglicólico de la fórmula

25.



5. en la que

R significa un radical de hidrocarbano alifático con 16 a 24 átomos de carbono, X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>, X<sub>3</sub> y X<sub>4</sub>

10.

significan cada uno hidrógeno, o bien, uno de los radicales de los pares de sustituyentes X<sub>1</sub>/X<sub>2</sub> y/o X<sub>3</sub>/X<sub>4</sub> significa metilo, y

m y n significan números enteros tales que la suma de m + n importe de 15 a 100, y particularmente de 30 a 100.

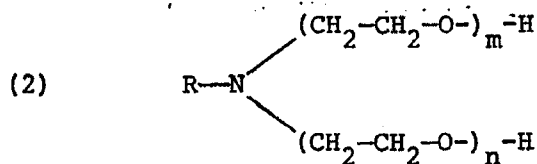
15.

La síntesis de los productos de cuaternización empleados como componente a) se realiza por métodos conocidos, adicionando, por ejemplo, a una amina grasa con 16 átomos de carbono por lo menos de 15 a 100 moles de óxido de etileno o alternativamente, en cualquier orden de sucesión, de óxido de etileno y óxido de propileno y cuaternizando a continuación los productos de adición.

20.

Se han revelado como componentes a) especialmente aptos los productos de cuaternización de derivados de éter poliglicólico de la fórmula

25.



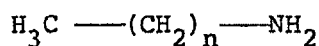
en la que

5.  $\text{R}$ ,  $m$  y  $n$  tienen el significado que ya se ha expuesto.

$\text{R}$  es aquí preferentemente un radical alquílico o alquénílico con 16 a 24 átomos de carbono.

10. Se llega a estos productos si en monoaminas primarias que contengan un radical de hidrocarbano alifático con 16 átomos de carbono por lo menos se introducen de manera ya de sí conocida, preferentemente con ayuda de óxido de etileno, cadenas de éter poliglicólico hasta que el producto de la reacción contenga por término medio de 15 a 100, preferentemente de 30 a 100, grupos  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$  y a continuación se cuaterniza.

20. Como materias de partida se usan por ejemplo monoaminas primarias alifáticas con radicales de hidrocarbano insaturados o saturados, ramificados o, en particular, no ramificados. Se logran buenos resultados por ejemplo con aminas de la fórmula



donde

25.  $n$  significa un número entero por valor de 19 a lo menos (por ejemplo, 19 o 21).

Por su mejor asequibilidad se emplean generalmente con ventaja alquilaminas con cadena de carbono no ramificada

que contiene un número par de átomos de carbono.

- Como ejemplos de aminas que son aptas como materias de partida en el procedimiento aquí expuesto cabe señalar la palmitilamina, la estearil-
5. amina, la araquidilamina, la behenilamina, la lignocerilamina y la montanilamina, lo mismo que la erucilamina y la brasidilamina.

- También las mezclas de aminas grasas que contienen a lo menos 10 %, y convenientemente
10. a lo menos 20 %, de aminas con 20 átomos de carbono por lo menos y hasta 90 % de monoaminas alifáticas primarias con menos de 20 átomos de carbono son aptas como materias de partida para el procedimiento aquí expuesto.

15. Asimismo son aptas las mezclas de aminas grasas de peso molecular alto con un contenido de 10 % a lo menos de aminas grasas provistas de una cadena de carbono de 20 átomos de carbono por lo menos; tales mezclas de aminas grasas son asequibles, por ejemplo,
20. a partir de grasas o aceites naturales apropiados que presenten un contenido de ácidos grasos con 20 átomos de carbono por lo menos correspondiente a la condición recién expresada, para lo cual los ácidos grasos obtenidos de ellos por saponificación se convierten, mediante amoníaco por ejemplo, en las amidas
25. de ácido graso o los nitrilos de ácido graso correspondientes y a continuación se hidrogenan estos últimos

5. catalíticamente. Grasas y aceites naturales apropiados para el fin expuesto antes son, por ejemplo, el aceite de colza y asimismo los aceites de animales marinos o de pescado, eventualmente hidrogenados, como por ejemplo el aceite de ballena, el aceite de hígado de bacalao, el aceite de menhaden y el aceite de sardina.

10. La reacción de estos compuestos nitrogenados con el óxido de etileno se efectúa de la manera ordinaria, ya de sí conocida, con ventaja a temperatura elevada y con exclusión del oxígeno del aire, de conveniencia en presencia de catalizadores apropiados, como pequeñas cantidades de metal alcalino, de hidróxido de metal alcalino, de carbonato de metal alcalino o de acetato de metal alcalino. Se obtienen derivados de éter poliglicólico de aptitud muy buena si se hace actuar tanto óxido de etileno que el producto de la reacción contenga finalmente por término medio de 15 a 100 grupos  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ .

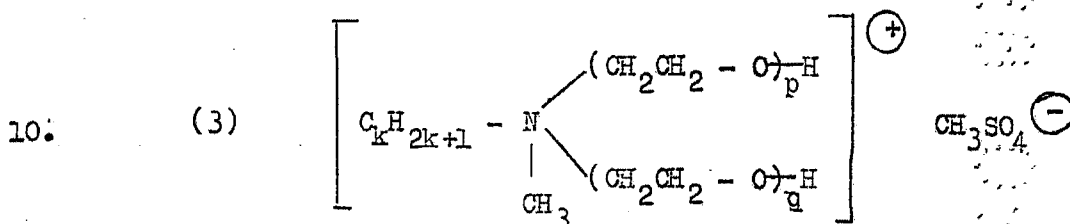
20. Los derivados de éter poliglicólico se cuaternizan con los agentes de cuaternización usuales, como haluros de alquilo (por ejemplo, yoduro de metilo, cloruro de metilo, bromuro de metilo o cloruro de etilo), amidas de ácido halocarboxílico (por ejemplo, cloracetamida), ésteres alquílicos de ácido toluensulfónico (por ejemplo, éster metílico de ácido p-toluensulfónico), etilenclorohidrina, etilenbromohidrina, epiclorohidrina o epibromohidrina, haluros

25.

de aralquilo (como el cloruro de bencilo) o haloalquilonitrilos como el cloroacetnitrilo; pero sobre todo sulfatos de dialquilo con 1 ó 2 átomos de carbono por radical alquílico, como el sulfato de dimetilo o de dietilo.

5.

Componentes a) de buena aptitud corresponden a la fórmula



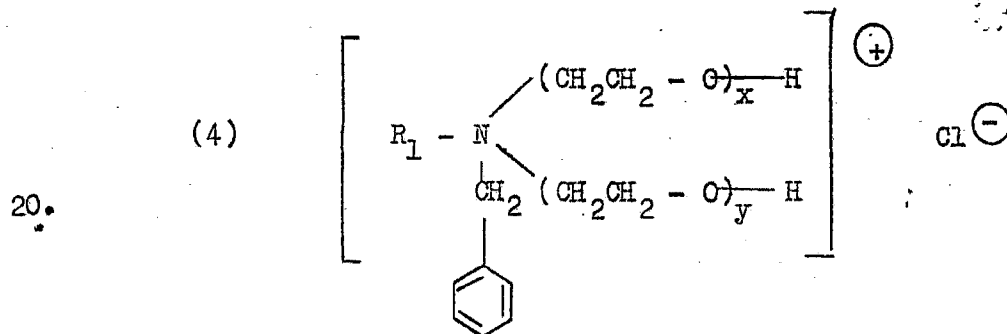
en la que

k significa un número entero por valor de 20 a 22 y la suma de

15.

p + q importa 30;

o a la fórmula



25.

en la que la suma de

x + y importa 35 y

R<sub>1</sub> significa el radical de hidrocarbano de la amina de grasa de sebo.

La amina de grasa de sebo es una mezcla de 30 % de hexadecilamina, 25 % de octadecilamina y 45 % de

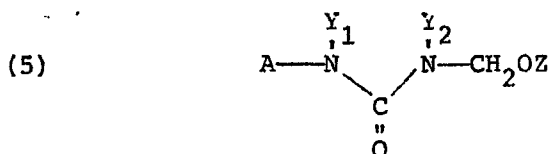


octadecenilamina.

5. Como componente b) se prefieren las N-metilolureas, eventualmente eterificadas. Se trata de metilolureas tanto acíclicas como, de preferencia, cíclicas, en forma eterificada o, de preferencia, no eterificada.

10. En el caso de los productos eterificados se trata sobre todo de éteres alquílicos inferiores con 1 a 4 átomos de carbono, por ejemplo, en el radical alquílico, como los éteres n-butílico, isobutílico, isopropílico, n-propílico, etílico y en particular metílico. Entran en cuenta los productos eterificados tanto por completo como solamente en parte.

15. Se utilizan con preferencia N-metilolureas de la fórmula

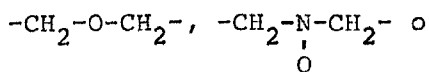


20. en la que

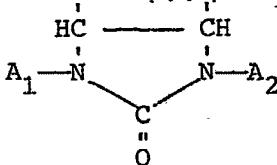
A significa hidrógeno, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono o  $-\text{CH}_2\text{OZ}_1$ ,

$\text{Y}_1$  e  $\text{Y}_2$  significan cada uno hidrógeno, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono o  $-\text{CH}_2\text{OZ}_2$  o bien, juntos, alquileno con 2 ó 3 átomos de carbono, 1,2-dihidroxietileno, 2-hidroxipropileno, 1-metoxi-2-dimetilpropileno,

25.



(5a)



5.  $Z, Z_1$  y  $Z_2$  significan cada uno hidrógeno o alquilo con 1 a 4 átomos de carbono,

$Q$  significa hidrógeno, alquilo o hidroxialquilo de 1 a 4 átomos de carbono en cada caso y

10.  $A_1$  y  $A_2$  tienen cada uno el significado que se ha expuesto para A.

Se prefieren los compuestos de N-metilolurea cíclicos.

15. En calidad de N-metilolureas entran en cuenta, por ejemplo, los derivados de la urea, de la etilenurea, de la propilenurea, de la acetilendiurea o de la dihidroxi-etilenurea, así como los derivados urónicos o triazónicos. A título de compuestos específicos cabe citar:

- la N,N-dimetilolurea,
- 20. el éter dimetílico de N,N'-dimetilolurea,
- la N,N'-tetrametilolacetilendiurea,
- la N,N'-dimetilolpropilenurea,
- la 4,5-dihidroxi-N,N'-dimetiloletilenurea,
- el éter dimetílico de 4,5-dihidroxi-N,N'-dimetiloletilenurea,
- 25. la N,N'-dimetilol-5-hidroxi-propilenurea,
- la 4-metoxi-5,5-dimetil-N,N'-dimetilolpropilenurea,
- la N,N'-dimetilol-5-oxa-propilenurea

y sobre todo

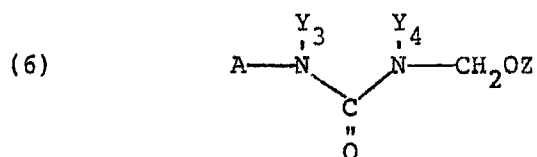
la N,N'-dimetiloletilenürea,

de los cuales los compuestos de urea cíclicos pueden hallarse también en parte como productos de oligocondensación. Asimismo pueden emplearse mezclas de estos compuestos de urea acíclicos y cíclicos.

5.

"Alquilo" en la definición de A, Y<sub>1</sub>, Y<sub>2</sub>, Z, Z<sub>1</sub>, Z<sub>2</sub> y Q de las fórmulas (5) y (5a) representa, por ejemplo, n-butilo, isobutilo, n-propilo, isopropilo, sobre todo etilo y en particular metilo. Especialmente aptas son aquí las N-metilolureas de la fórmula

10.



15.

en la que

Y<sub>3</sub> e Y<sub>4</sub> significan cada uno hidrógeno, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono o -CH<sub>2</sub>OZ<sub>2</sub> o bien, juntos, alquilenos con 2 ó 3 átomos de carbono o 1,2-dihidroxietileno,

20.

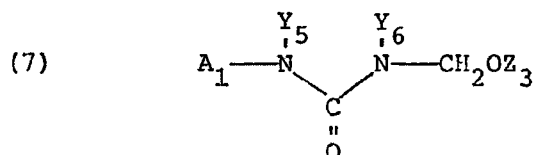
mientras que

A, Z, Z<sub>1</sub> y Z<sub>2</sub>

tienen el mismo significado que antes.

Se hallan en primer término del interés las N-metilolureas de la fórmula

25.



en la que

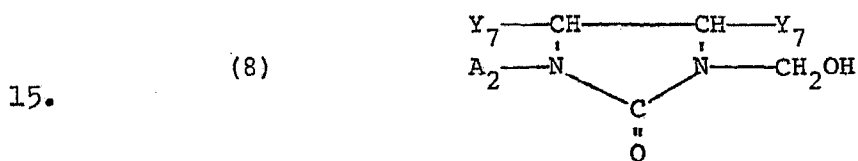
A<sub>1</sub> significa hidrógeno, metilo, etilo,  
-CH<sub>2</sub>OH o -CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>,

5. Y<sub>5</sub> e Y<sub>6</sub> significan cada uno hidrógeno, metilo,  
etilo o -CH<sub>2</sub>OH o bien, juntos, etileno,  
1,2-dihidroxi-etileno o 2-hidroxi-propi-  
leno y

Z<sub>3</sub> significa hidrógeno o metilo.

Se prefieren de ellas las N-metiloureas no eterifi-  
10. cadas.

Se logran buenos resultados sobre todo  
con N-metiloureas cíclicas de la fórmula



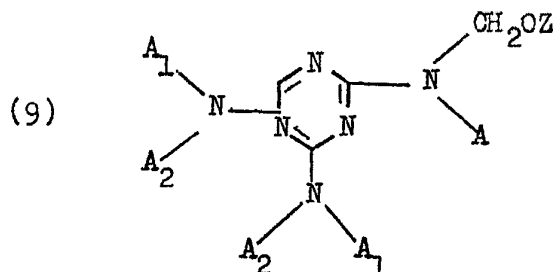
en la que

Y<sub>7</sub> significa hidrógeno o hidroxilo y

A<sub>2</sub> significa hidrógeno o, de preferencia,  
20. -CH<sub>2</sub>OH,

o, en particular, con la N,N'-dimetiloletilenurea.

En calidad de componente b) puede emplearse  
también una N-metilolmelamina, eventualmente eterifi-  
cada. Esta corresponde de preferencia a la fórmula



5. en la que  
A, A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub> y Z  
tienen el significado que ya se ha indicado.

Ejemplos de N-metilolmelaminas apropiadas son la dimetilolmelamina, la trimetilolmelamina, la tetrametilolmelamina, la hexametilolmelamina, el éter pentametilico de hexametilolmelamina, el éter di-bis-tris-metilico de pentametilolmelamina y el éter hexa-metilico o hexaetilico de hexametilolmelamina.

15. Las N-metilolureas y N-metilolmelaminas utilizables según este invento son conocidas y se sintetizan por métodos ya conocidos.

La relación ponderal de los componentes a) respecto a los componentes b) oscila con ventaja entre 1:1 y 1:6; preferentemente, entre 1:2 y 1:4.

20. Se hallan sobre todo en primer término del interés los baños tintóreos que contienen como componente a) un derivado cuaternizado de éter poliglicólico de la fórmula (3) y como componente b) la N,N'-dimetiloletilenurea.

25. Las cantidades de aplicación en que los componentes a) y b) juntos, respecto a su contenido

de materia seca, se añaden a los baños tintóreos oscilan entre 0,5 y 10 % en peso, y preferentemente entre 1 y 6 % en peso, respecto al peso del género que se tiñe. Los componentes a) y b) pueden añadirse al baño separados o juntos, en forma de una preparación acuosa. En el último caso el contenido de materia seca de los componentes a) y b) juntos es aproximadamente de 30 a 50 % en peso.

5.

10.

Como material de fibra lanífero que puede teñirse de acuerdo con este invento cabe citar sobre todo la lana sola o las mezclas de lana y poliamida y en particular las de lana y poliéster.

15.

El material de fibra puede hallarse para ello en los más diversos estadios de elaboración; por ejemplo, en forma de hilos, copos, peinado, género de malla (como tricots o géneros de punto), vellón de fibra o, preferentemente, tejido.

20.

En concepto de material de poliéster entra en cuenta especialmente el material de fibra a base de poliésteres lineales que se obtienen, por ejemplo, mediante policondensación de ácido tereftálico con etilenglicol o de ácido isoftálico o tereftálico con 1,4-bis-(hidroximetil)-ciclohexano o que son polímeros mixtos a base de ácido tereftálico e isoftálico y etilenglicol.

25.

En el caso de los colorantes se trata por ejemplo de sales de colorantes complejos de metal

- 1:1 o de colorantes para lana desmetalizados que tiñen con ácido sulfúrico. Estos colorantes pueden pertenecer a las más diversas clases; por ejemplo, entran en cuenta tanto colorantes monoazoicos como disazoicos o poliazoicos, incluidos los formazánicos, así como los antraquinónicos, xanténicos, nitro, trifenilmetánicos, naftoquinonimínicos y ftalocianínicos. Los colorantes contienen de preferencia substituyentes ácidos salígenos, como grupos de ácido carboxílico, grupos de ésteres sulfúricos o fosfónicos, grupos de ácido fosfónico o grupos de ácido sulfónico. También pueden presentar en la molécula las agrupaciones llamadas "reactivas", que establecen con la porción de lana que se ha de teñir un enlace covalente.
- 5.
- 10.
- 15.

- Tienen interés sobre todo los colorantes complejos de metal 1:1. Estos presentan preferentemente uno o dos grupos de ácido sulfónico. Como metal contienen un átomo de metal pesado; por ejemplo, cobre, níquel o, en particular, cromo.
- 20.

Los colorantes complejos de metal 1:1 pueden emplearse eventualmente en mezclas entre sí o con los colorantes ácidos para lana desmetalizados.

- La cantidad de los colorantes añadidos al baño se determina según la intensidad de color que se desea; en general se han acreditado las cantidades de 0,1 a 10 % en peso respecto al material de fibra utilizado.
- 25.

Los baños tintóreos contienen todavía ácidos minerales, en especial ácido sulfúrico y eventualmente además ácido fosfórico; y ácidos orgánicos, de conveniencia ácidos carboxílicos alifáticos inferiores como el ácido fórmico, el acético o el oxálico. Los ácidos sirven para la regulación del pH de los baños empleados según el invento; este pH es normalmente de 1,5 a 3,0, de preferencia 1,9 a 3,0 y en especial 2,0 a 2,5.

Los baños tintóreos pueden contener además los electrólitos, agentes igualadores, humectantes y desespumantes que son habituales. En ocasiones los componentes a) y b) pueden ser diluídos en agua ya antes de la adición al baño tintóreo, junto con un humectante, por ejemplo una mezcla de un sulfonato graso de alquilo, un éter graso alquilpoliglicólico y un desespumante de silicona.

La tinción del material de fibra lanífero se realiza con ventaja por el método de extracción. La relación del líquido puede ser elegida dentro de una amplia gama, por ejemplo de 1:4 a 1:100 y preferentemente de 1:10 a 1:50.

El procedimiento de este invento puede efectuarse, por ejemplo, a temperaturas de 60 a 130° C, preferentemente de 80 a 120° C. También se puede teñir a la temperatura de ebullición únicamente, por ejemplo de 60 a 106° C y en especial de 85 a 102° C.



Es también de gran interés práctico la tinción de la lana a temperatura de 106 a 130° C, preferentemente de 110 a 120° C.

5. Al final se enfría el baño hasta unos 60° C y se enjuaga y seca como de costumbre el material teñido.

10. La duración de la tinción puede variar según las necesidades, pero normalmente es de 60 a 120 minutos. Si se aumenta la temperatura, por ejemplo hasta 120° C, la duración puede ser de 15 a 45 minutos solamente, lo que equivale a una reducción del 83 al 50 % del tiempo de 90 minutos de la tinción convencional.

15. Por el procedimiento tintóreo de este invento se obtienen teñiduras uniformes y de color intenso, que se distinguen por buenas propiedades de resistencia al frote y buenos rendimientos tintóreos. En particular, tanto con tiempos de tinción más largos en las condiciones usuales de temperatura como en el terreno de la tinción a alta temperatura se consigue una evidente protección de la lana, conservando las importantes propiedades fibrotecnológicas de ella, como resistencia al desgarró, resistencia a la perforación y alargamiento elástico. Por otra parte, 20. no se afecta a las otras propiedades de resistencia de las teñiduras, como por ejemplo la estabilidad frente a la luz y la resistencia a la mojadura. 25.

Comparado con la manera convencional de tinción a temperatura de 98 a 106°, el procedimiento de este invento ofrece la ulterior ventaja de abreviar el tiempo de tinción a temperatura más alta sin perjudicar la lana.

5.

En los ejemplos que siguen, los porcentajes son porcentajes en peso y las partes son partes en peso.

Ejemplo 1

10.

Se prepara la mezcla siguiente de agentes auxiliares:

15.

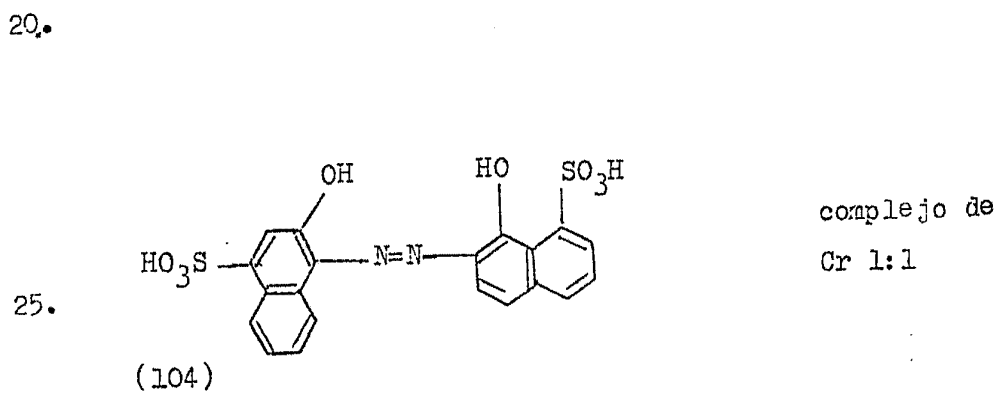
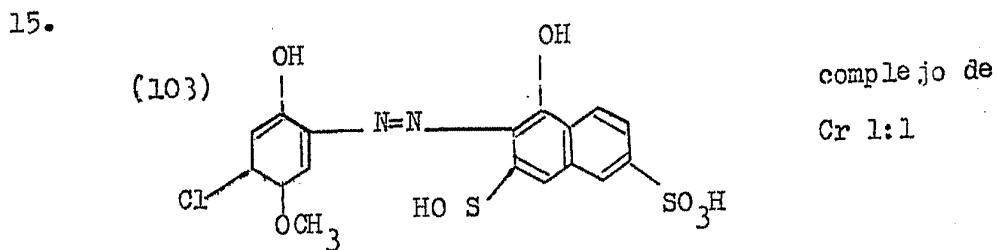
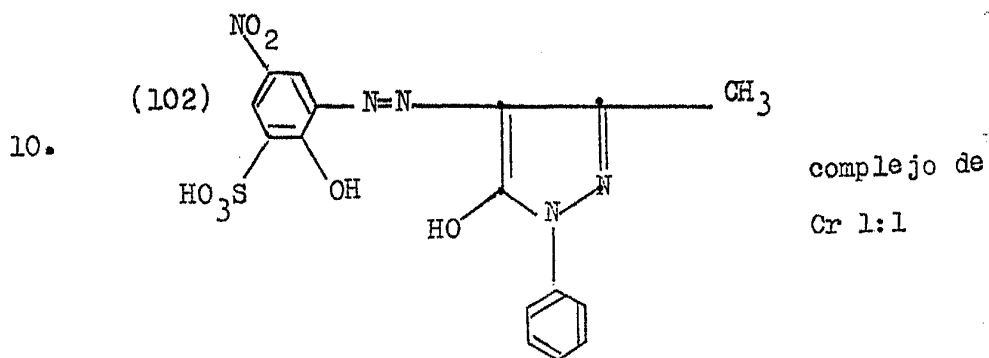
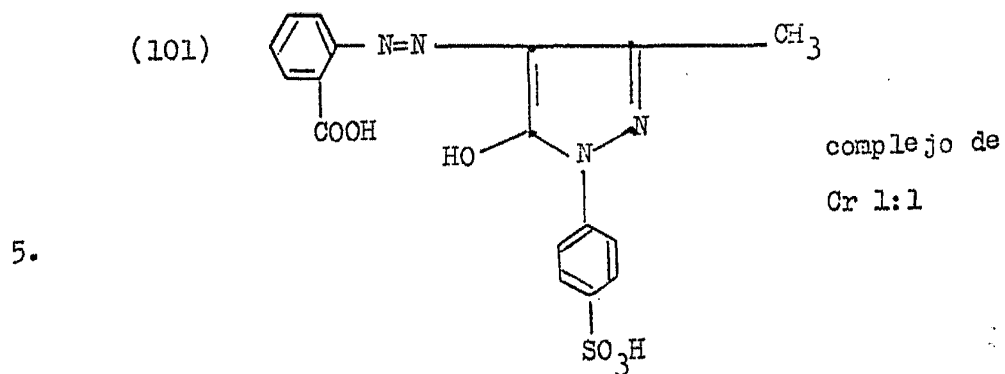
- 300 g de derivado de éter poliglicólico de la fórmula (3),
- 1125 g de N,N'-dimetiloletilenurea,
- 25 g de un aducto de 5 moles de óxido de etileno a 1 mol de 2-etil-hexanol,
- 75 g de un tensioactivo aniónico (por ejemplo, de un éter poliglicólico de amina grasa, sulfatado) y
- 2225 g de agua.

20.

Se tiñe con la mezcla de colorantes siguiente:

25.

- 125 g del colorante de la fórmula (101),
- 498 g del colorante de la fórmula (102),
- 995 g del colorante de la fórmula (103) y
- 1145 g del colorante de la fórmula (104)



En un aparato para teñir enjulios, con una relación de líquido de 1:12 y con un pH del baño de 2,2 se tiñen 124 kg de tejido de hilo de lana peinado, procediendo de la manera siguiente:

5. Se humecta previamente el género a 60° C durante 10 minutos y luego se efectúa la adición de 5600 g de ácido sulfúrico (al 96 %) y 3750 g de la mezcla anterior de agentes auxiliares. Después de otros 10 minutos, se añade el colorante, disuelto.
10. Se calienta en 25 minutos hasta la temperatura de ebullición y se hierve durante 90 minutos. A continuación se enfría por afluencia de agua fría y se enjuaga.  
  
Resulta una tintura igual de color azul pichón.
15. Actuando de la misma manera, pero sin adición de la mezcla citada de agentes auxiliares, la tintura resulta desigual en la fibra y barrada.  
  
Si se tiñe con un baño tintóreo que contenga 8 % de ácido sulfúrico en relación al peso de lana, sin la mezcla de agentes auxiliares, la tintura resulta ciertamente igualada también, pero con un evidente deterioro de la fibra.
20. Como medida del deterioro de la fibra sirve la solubilidad en álcali.
- 25.

	Aditivos al baño en proporción al peso de lana	pH		Solubilidad en álcali (%)	Igualdad y barrado
		prin- cipio	fi- nal		
5.	8 % de ácido sulfúrico	2,0	2,2	37,8	igual
	4,5 % de ácido sulfúrico	2,2	2,5	25,3	desigual barrado
10.	4,5 % de ácido sulfúrico 3 % de mezcla de agentes auxiliares	2,2	2,5	19,4	igual

15.

Ejemplo 2

En un aparato para teñir enjuños se humec-  
tan en 1000 litros de agua 100 kg de tejido de lana. Se  
calienta luego el baño hasta 70° C y manteniéndolo en  
circulación constante se le añaden en forma disuelta  
los aditivos siguientes:

20.

1500 g de éter hexametilico de hexametilolmela-  
mina,

1000 g de un derivado de éter poliglicólico de  
la fórmula (3),

25.

4500 g de ácido sulfúrico (al 96 %) y

1500 g del colorante complejo de cromo 1:1 Acid  
Green 12 C.I. 13425.

Se calienta el baño tintóreo en 30 minutos hasta 110° C y se tiñe la lana durante 30 minutos más a esta temperatura. A continuación se enfría el baño, se enjuaga la lana y se la seca. Se obtiene una tintura igual y homogénea de la lana. La pérdida de la lana en coeficiente de resistencia a la perforación es de 9 % únicamente.

Actuando de la misma manera, pero sin adición del derivado de éter poliglicólico de la fórmula (3), se obtiene una tintura desigual en la fibra.

Si se tiñe con un baño tintóreo que no contenga el éter hexametílico de hexametilolmelamina pero que en lo demás presente la misma composición, se produce un deterioro evidente de la fibra, con una pérdida de 20,5 % en la resistencia a la perforación.

Si en el baño tintóreo anterior se suple el éter hexametílico de hexametilolmelamina por la misma cantidad de éter etílico de hexametilolmelamina, se obtiene igualmente una tintura verde igual sobre la lana.

### Ejemplo 3

En una tina de aspadera para alta temperatura se calientan hasta 70° C en 400 litros de agua 100 kg de tejido de lana. Luego se añaden al baño los aditivos siguientes:

- 5000 g de ácido sulfúrico (al 96 %),  
600 g de un derivado de éter poliglicólico  
de la fórmula (4),  
3000 g de N,N'-dimetiloletilenurea,  
5. 800 g del complejo de cromo 1:1 del colorante  
de la fórmula (104) y  
600 g del colorante ácido Acid Blue 40 C.I.  
62125.

Se calienta el baño tintóreo en 40 minutos  
10. hasta 120° C y se tiñe la lana durante 30 minutos a  
esta temperatura. A continuación se enfría el baño y  
se enjuaga y seca la lana. Se obtiene una tintura azul  
igualada. La pérdida en coeficiente de resistencia a  
la perforación que experimenta la lana es de 12,7 %.

15. Actuando de la misma manera, pero sin adi-  
ción del derivado de éter poliglicólico de la fórmula  
(4), se obtiene una tintura desigual en la fibra.

Si se tiñe con un baño tintóreo que con-  
tenga la medida normal de 8000 g de ácido sulfúrico  
20. (al 96 %) en lugar de 5000 g solamente, la combinación  
de colorantes aquí incluida no puede emplearse.

Si se tiñe con un baño tintóreo que no  
contenga la N,N'-dimetiloletilenurea, se produce de-  
terioro de la fibra, con una pérdida de 24 % en el  
25. índice de resistencia a la perforación.

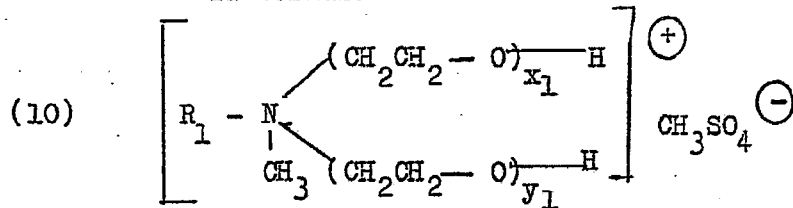
#### Ejemplo 4

En un aparato para teñir bobinas cruzadas

**POOR  
QUALITY**

se calientan a 60° C en 1200 litros de agua 100 kg de hilo de lana para alfombras. Luego se añaden, con circulación constante del baño, los aditivos siguientes:

- 5. 6000 g de ácido sulfúrico (al 96 %),
- 500 g de un derivado de éter poliglicólico de la fórmula



10.

R<sub>1</sub> = radical de hidrocarbano de la amira de grasa de sebo

x<sub>1</sub> + y<sub>1</sub> = 20,

- 1000 g de N,N-dimetiloletilenurea,
- 15. 2000 g del colorante complejo de cromo 1:1 Acid Red 183 C.I. 18000 y
- 300 g del complejo de cromo 1:1 del colorante de la fórmula (102).

Se calienta el baño tintóreo hasta 85° C en 30 minutos y se tiñe la lana durante 90 minutos a esta temperatura. A continuación se enfría el baño y se enjuaga y seca la lana. Se obtiene una tintura roja igualada sobre la lana.

- 25. Actuando de la misma manera pero sin añadir el derivado de éter poliglicólico de la fórmula (10), se obtiene una tintura desigual en la fibra. Si se tiñe de la misma manera que en este ejemplo pero sin la N,N-

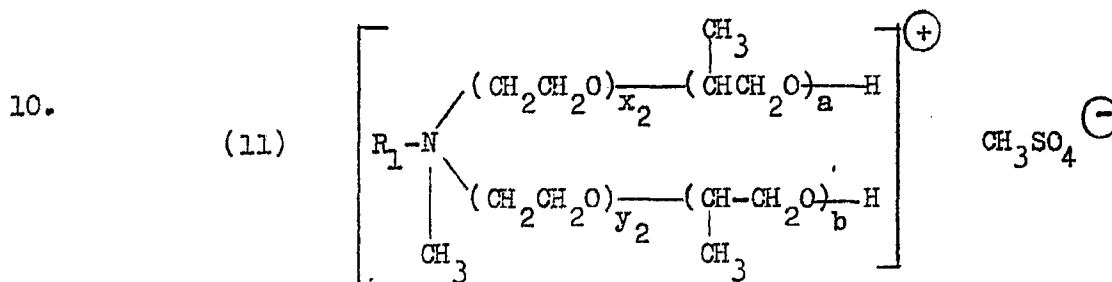


-dimetiloletilenurea, se obtiene una tintura sobre lana cuyo tacto es claramente más áspero.

Ejemplo 5

5. Si en lugar del derivado de éter poliglicólico de la fórmula (3) utilizado en el Ejemplo 2 se emplean

1000 g de un derivado de éter poliglicólico de la fórmula



15. R<sub>1</sub> = radical de hidrocarbano de la amina de grasa de sebo

$$x_2 + y_2 = 30$$

$$a + b = 8$$

20. y se tiñe en lo demás tal como se ha descrito en el Ejemplo 2, se obtiene igualmente una tintura verde igualada sobre la lana.

-.-.-

N O T A

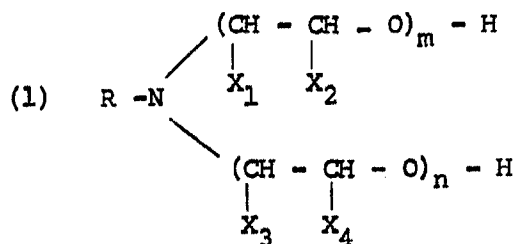
Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones:

1. Procedimiento para teñir materiales de fibra laníferos, esencialmente con colorantes complejos de metal 1:1 o con colorantes ácidos para lana, desmetalizados, a partir de baños acuosos, ácidos; caracterizado porque
5. se tratan los citados materiales de fibra con un baño tintóreo que contiene, conjuntamente con la dosis de colorantes complejos de metal 1:1 ó colorantes ácidos para lana desmetalizados y tingentes seleccionadas, una proporción de 0,5 a 10% en peso y preferentemente 1 a 6% en peso, respecto al peso de material de fibra, de una composición formada por:
10. a) un producto de cuaternización de un aducto de óxido de polialquilenos a una amina grasa con 16 átomos de carbono a lo menos y 15 a 100 moles de óxido de alquilenos
15. y
- b) una N-metilolurea o una N-metilolmelamina, eventualmente eterificadas,
20. en una relación ponderal entre ambos de 1:1 a 1:6, conduciéndose el tratamiento a un pH entre 1,5 y 3 y especialmente entre 2,0 y 2,5, a una temperatura comprendida entre 60°C y 130°C, preferentemente de 80°C a 120°C y especialmente entre 85°C y 102°C.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en su realización porque como componente a),
25. en la composición del baño tintóreo de tratamiento, se selecciona un producto de cuaternización de un derivado de éter poliglicólico de una amina grasa con 16 átomos de car-

bono por lo menos, el cual presenta de 15 a 100 grupos  $-\text{CH}_2-\overset{\text{X}}{\underset{\text{X}}{\text{C}}}-\text{CHO}$  (donde X designa hidrógeno o metilo), preferentemente un producto de cuaternización de un derivado de éter poliglicólico de la fórmula

5.



10.

en la que

R significa un radical de hidrocarbano alifático con 16 a 24 átomos de carbono,

$X_1, X_2, X_3$  y  $X_4$

significan cada uno hidrógeno, o bien

15.

uno de los radicales de los pares de substituyentes  $X_1/X_2$  y/o  $X_3/X_4$  significa metilo, y

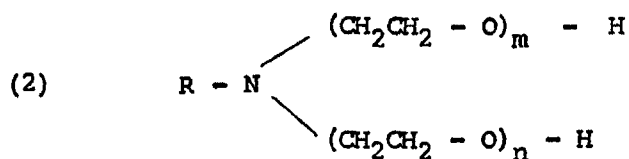
$m$  y  $n$  significan números enteros tales que la suma de  $m + n$  importe de 15 a 100.

20.

3. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado en su realización porque más especialmente el citado componente a) que participa en la composición del baño tintóreo de tratamiento es un producto de cuaternización de un derivado de éter poliglicólico de la

25.

fórmula



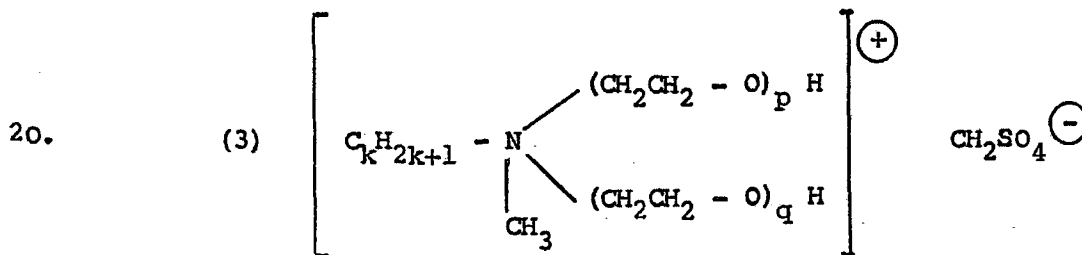
en la que

R, m y n tienen el mismo significado que en la reivindicación 2,

y, de un modo particular R significa un radical alquí-

5. lico o alquenfílico con 16 a 24 átomos de carbono, o bien se deriva de una mezcla de aminas grasas que contiene a lo menos 10 % en peso de aminas con 20 átomos de carbono por lo menos y hasta 90 % en peso de aminas con menos de 20 átomos de carbono.

10. 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado en su realización porque el componente a) que participa en la composición del baño tintéreo de tratamiento también es un aducto de óxido de alquileo a amina grasa, cuaternizado con un sulfato de dialquilo que tiene 1 o 2 átomos de carbono por radical alquí-
15. lico, y particularmente es un producto de cuaternización de la fórmula



en la que

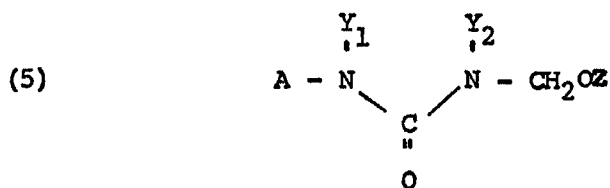
25. k es un número entero por valor de 20 a 22  
y la suma de  
p + q importa 30.

5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado en su realización porque co-

b)

mo componente/que participa en la composición del baño de tratamiento se selecciona una N-metilolurea, eventualmente eterificada, preferentemente una N-metilolurea cíclica, eventualmente eterificada, y en especial una N-metilolurea de la fórmula

5.



10.

en la que

A significa hidrógeno, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono o  $-CH_2OZ_1$ ,

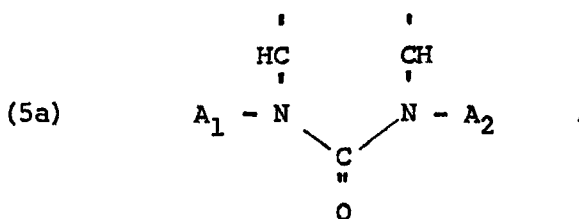
$Y_1$  e  $Y_2$  significan cada uno hidrógeno, alquilo con

15.

1 a 4 átomos de carbono o  $-CH_2OZ$  o bien, juntos, alquileno con 2 ó 3 átomos de carbono, 1,2-dihidroxi-etileno, 2-hidroxi-propileno, 1-metoxi-2-dimetilpropileno,  $-CH_2-O-CH_2-$ ,  $-CH_2-N-CH_2$  o

20.

Q



25.

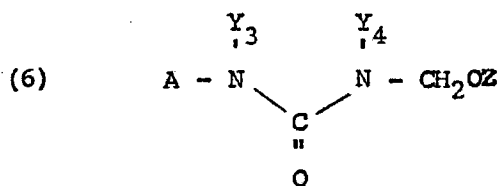
$Z, Z_1$  y  $Z_2$  significan cada uno hidrógeno o alquilo con 1 a 4 átomos de carbono,

Q significa hidrógeno, alquilo o hidroxialquilo con 1 a 4 átomos de carbono en cada caso y

$A_1$  tiene el significado que se ha expuesto

para A.

5. 6. Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado en que, más especialmente, para su realización se elige como componente b) para el baño de tratamiento una N-metilolurea de la fórmula



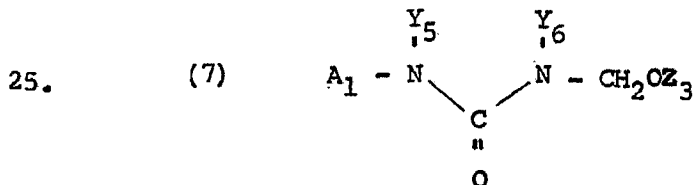
en la que

15.  $Y_3$  e  $Y_4$  significan cada uno hidrógeno, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono o  $-CH_2OZ_2$  o bien, juntos, alquileno con 2 ó 3 átomos de carbono o 1,2-dihidroxi-etileno y

$A, Z, Z_1$  y  $Z_2$

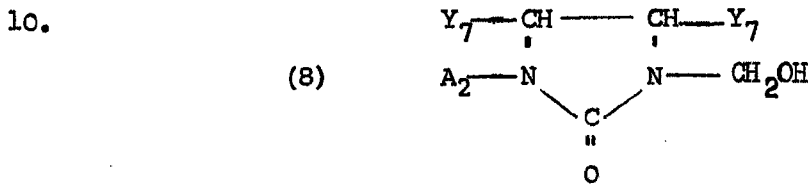
tienen el mismo significado que en la reivindicación 5.

20. 7. Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado en que también especialmente, para su realización se elige como componente b) para el baño de tratamiento una N-metilolurea de la fórmula



en la que

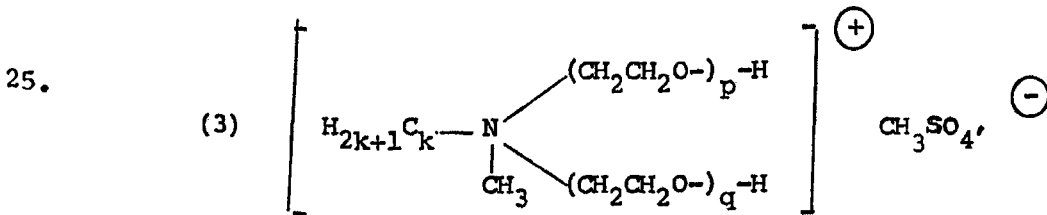
5.  $A_1$  significa hidrógeno, metilo, etilo,   
 $-CH_2OH$  ó  $-CH_2OCH_3$ ,  
 $Y_5$  e  $Y_6$  significan cada uno hidrógeno, metilo, etilo o  $-CH_2OH$  o bien, juntos, etileno, 1,2-dihidroxietileno o 2-hidroxietileno  
 y  
 $Z_3$  significa hidrógeno o metilo,  
 y en particular una N-metilolurea cíclica de la fórmula



en la que

15.  $Y_7$  significa hidrógeno o hidroxilo y  
 $A_2$  significa hidrógeno o  $-CH_2OH$ ,  
 de preferencia la N,N'-dimetiloletilenurea.

20. 8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque en una forma de realización preferente se elige como componente a), en la composición del baño tintóreo de tratamiento, un producto de cuaternización de la fórmula



en la que

k es un número entero por valor de 20 a 22

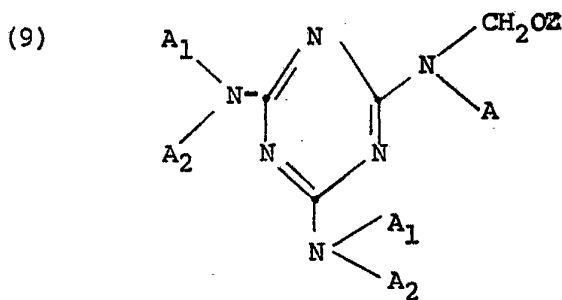
y la suma de

p + q importa 30,

5. y como componente b), N,N'-dimetiloletilenurea.

9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado en su realización porque también se selecciona como componente b), para la composición del baño de tratamiento, una N-metilolmelamina, eventualmente eterificada, de la fórmula

10.



15.

en la que

20. A, A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub> y Z tienen el mismo significado que en la reivindicación 5.

10. Procedimiento para teñir materiales de fibra laníferos.

25. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 33 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara, acompañadas de la documentación reglamentaria.



473736

Madrid, a 28 Septiembre de 1978  
p.a.

JAIME ISERN  
p. p.



Firmado: JESUS PICAZO