

AÑO 1958

Expediente núm. 243814



REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

PATENTE DE INVENCIÓN

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

una **PATENTE DE INVENCIÓN** por 20 años, en España

a favor de

Ciba Sociétés Anonyme, de nacionalidad

s u i s a domiciliado en Basilea (Suiza).

calle de núm.

por:

„PROCEDIMIENTO PARA EL TENIDO DE MATERIALES POLIHIDROXILADOS“

Nº 8825

Agente Sr. JAIME ISERN MIRALLES.



243814

a teñir.

Como tales radicales de triazina han de mencionarse, ante todo, radicales de triazina de fórmula



en la que significa

5. X un radical alkilo de bajo peso molecular, eventualmente substituído, por ejemplo un radical beta-oxietil-, isopropil-, o metoxialkilo, o un radical arilo, particularmente un radical fenilo.

10. La agrupación característica de fórmula (1) puede estar enlazada por un átomo de azufre o de oxígeno o, ventajosamente, mediante un puente de nitrógeno, con la molécula de colorante, por ejemplo por una agrupación $\begin{matrix} \text{---N---} \\ | \\ \text{C}_{n-1}\text{H}_{2n-1} \end{matrix}$ (en la que n es un


- número entero positivo) la cual, a su vez está enlazada directamente o por un eslabón de puente, por ejemplo un radical alquilenoleno, o un grupo SO_2^- , con la molécula de colorante.
- 15.

- Además de por lo menos un substituyente de la naturaleza indicada, los colorantes a utilizar según el presente procedimiento, aún contienen un grupo ácido, preferentemente de intenso poder hidrodisolvente, por ejemplo un grupo de amida de ácido sulfónico acilado, un grupo carboxilo o, ante todo, un grupo de ácido sulfónico.
- 20.

Un gran número de monoazocolorantes de la naturaleza indicada es conocido o puede ser preparado según métodos conocidos

243814



- de por sí, por ejemplo a base de componentes de colorantes que ya contienen el radical de triazina monohalogenado o, incorporando este radical, después de la preparación del colorante, en la molécula de colorante según métodos conocidos de por sí. De
5. esta manera se obtiene por transposición de monoazocolorantes que contienen un grupo $-\text{OH}-$, $-\text{SH}-$ o, ante todo, $-\text{NH}_2-$, con productos de condensación de cloruro de cianuro primarios que contienen dos átomos de cloro y, en vez del tercer átomo de cloro del cloruro de cianuro, por ejemplo un grupo $-\text{S}-\text{CH}_3-$, $-\text{S}-\text{C}_2\text{H}_5-$,
10. $-\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}-$, $-\text{S}-(\text{CH}_2)_{11}-\text{CH}_3$ o $-\text{S}-$ , colorantes valiosos que presentan por lo menos un átomo de cloro sustituible, apropiados para el teñido según el presente procedimiento. Para la preparación de los colorantes utilizables en el presente procedimiento, también se puede partir de un colorante monoazoico
15. correspondiente que presenta dos átomos de cloro, y substituir en tales colorantes diclorotriazínicos uno de ambos átomos de cloro por transposición con mercaptanes alifáticos de bajo peso molecular o con tiofenoles, por un grupo mercapto eterificado.
20. Con los colorantes así obtenibles los materiales polihidroxilados de estructura fibrosa, particularmente materias celulósicas, y tanto fibras sintéticas a base de celulosa regenerada, como materiales naturales, por ejemplo lino o algodón, pueden ser teñidos según el procedimiento de teñido directo, según el procedimiento de estampación o mediante foulardeo. Con-
25. convenientemente, al efecto son utilizadas soluciones acuosas de los colorantes que entran en consideración. En tales soluciones que contienen, convenientemente, sales más o menos neutras, ante todo inorgánicas, como cloruros alcalinos o sulfatos, eventualmente, asimismo fijadores de ácidos, preferentemente inor-
30. gánicos, como carbonatos alcalinos, fosfatos alcalinos, boratos



243814⁰

5. o perboratos alcalinos, o bien sus mezclas, particularmente mezclas tampón de tales medios, el género a teñir según el invento es teñido, preferentemente en caliente (es decir encima de 60°, vg. a 80-95°), a cuyo efecto convenientemente el proceso tintóreo es iniciado a baja temperatura y continuado a temperatura paulatinamente ascendente.

10. La fijación de los colorantes en los materiales a teñir tiene lugar, si la tintura se lleva a cabo de baño largo, preferentemente durante el proceso tintóreo. Para esta finalidad son adicionados al baño tintóreo tales fijadores de ácidos en tal cantidad que se manifiesta una reacción marcadamente alcalina. Así pueden ser adicionados al baño tintóreo fijadores de ácidos desde el principio, o sea simultáneamente con los colorantes. Por regla general, de por sí es más favorable llevar a cabo el proceso tintóreo en caliente.

15. Para la finalidad del agotamiento del baño es recomendable adicionar sales al baño tintóreo, eventualmente a porciones, simultáneamente con los colorantes o durante el proceso tintóreo. Los colorantes indicados que contienen grupos lábiles, reaccionan durante el proceso tintóreo con el material celulósico a teñir, después de lo cual se fijan, como se supone, mediante combinación química. Para favorecer este proceso de fijación, el baño tintóreo, si no contiene fijadores de ácidos desde el principio, puede ser alcalinizado marcadamente durante el proceso tintóreo por adición de álcali, por ejemplo por adición de sosa, potasa o lejía alcalina. También se puede hacer subir paulatinamente el pH del baño tintóreo que al principio presenta reacción débilmente ácida hasta neutra, o débilmente alcalina, durante el proceso tintóreo entero o, después de que los colorantes hayan sido aplicados al material a teñir, éste puede ser tratado, eventualmente después de



20
243814

previo secado, en un baño alcalino fresco con la finalidad de fijar los colorantes. Pero, por regla general, es ventajoso adicionar los medios que fijan ácidos al baño tintóreo desde el principio.

5. Con los colorantes indicados se puede preparar igualmente soluciones de foulardeo. Con tales soluciones, que pueden contener, convenientemente, sales más o menos neutras, ante todo inorgánicas, como cloruros alcalinos o sulfatos, eventualmente también medios que fijan ácidos preferentemente inorgánicos, como carbonatos de metales alcalinos, fosfatos de metales alcalinos, boratos o perboratos de metales alcalinos, o bien sus mezclas, particularmente mezclas tampón de tales medios, el género a teñir es impregnado preferentemente en frío, o a temperatura aumentada sólo moderadamente o, si no están presentes álcalis, no obstante también en caliente, por ejemplo a 60-80° y exprimido de modo usual; convenientemente se exprime de tal modo que el género impregnado retenga 0.5 a 1.3 partes de su peso de partida en solución de colorante.
- 10.
- 15.

20. La fijación de los colorantes en el género así impregnado con la solución de colorante es llevada a cabo después de la impregnación. Para esta finalidad, los materiales impregnados, eventualmente después de previo secado y, cuando la solución de impregnación no haya contenido fijadores de ácidos inorgánicos, pueden ser sometidos a un tratamiento con soluciones alcalinas acuosas de fijadores inorgánicos de ácidos, por ejemplo con una solución de carbonato alcalino salina, en caliente o en frío, y ser calentados durante un lapso breve con vapor de agua o, por ejemplo en una corriente de aire caliente, o bien sobre un cilindro calentado.
- 25.

30. Con el empleo de baños de impregnación prácticamente neu



243814⁰

- tros y que no contienen materias que ceden álcali, el género puede ser almacenado antes de la fijación, en caso deseado, durante un tiempo prolongado, lo cual según la disposición de los aparatos existentes puede significar una ventaja. En vez de
5. llevar a cabo la fijación recurriendo a un baño alcalino separado, se puede adicionar a la solución de impregnación ya desde el principio álcalis inorgánicos o medios que ceden álcalis como carbonato sódico y los materiales impregnados ser vaporizados directamente sin tratamiento intermedio en un baño alcalino
10. y sin secado intermedio, o ser sometidos a un tratamiento térmico. En lugar de preparar los baños tintóreos y las soluciones de foulardeo utilizados para la impregnación de tal modo que los colorantes indicados y sales inorgánicas, eventualmente más o menos neutras, sean recogidos simultánea o separada y sucesivamente en agua, los colorantes y las sales también pueden ser
15. elaborados en preparaciones pastosas o, preferentemente, secas.

A las preparaciones se puede adicionar, aparte de las sales, o en su lugar, no-electrólitos como urea, eventualmente asimismo sales tampón, o tales medios que pueden ceder álcalis,

20. por ejemplo al calentarlos.

En vez de hacerlo por impregnación o mediante teñido directo, los colorantes indicados, según el presente procedimiento pueden ser aplicados asimismo por estampación a los materiales a teñir. Para esta finalidad se utiliza por ejemplo

25. una tinta de estampación que contiene, además de los medios auxiliares usuales en estampación, por ejemplo mojanteres y espesantes, por lo menos uno de los colorantes indicados y, eventualmente, un fijador de ácidos inorgánico, o una substancia que es apta para ceder tal medio.

30. Como medios auxiliares para la preparación de pastas de



243814²⁰

estampación entran en consideración por ejemplo urea y espesantes, como alkilcelulosa (por ejemplo metilcelulosa), alginatos, etc.

5. Como fijadores de ácidos y como sustancias que son aptas para ceder tales medios, han de mencionarse aquí igualmente de preferencia medios inorgánicos como cianuro de potasio, carbonato o bicarbonato sódico, carbonato potásico, fosfato trisódico, o bien mezclas de fosfato di- y trisódico, además hidróxidos alcalinos o alcalinotérreos, hidróxido sódico o mezclas de hidróxidos alcalinos con carbonato potásico. En el empleo de tintas de estampación que no contienen tales medios, el género estampado es sometido a un tratamiento alcalino, preferentemente en una solución de carbonato alcalino intensamente salina, o en una solución de hidróxido alcalino o alcalinotérreo intensamente salina, y expuesto posteriormente a la acción de calor, eventualmente en presencia de vapor de agua. Si en la tinta de estampación ya está presente un fijador de ácidos inorgánico o una substancia inorgánica que al calentar puede hacerse tan alcalina como el carbonato sódico, entonces no hace falta el tratamiento alcalino del género estampado antes del calentamiento, o bien antes del vaporizado.
- 10.
- 15.
- 20.

25. Con arreglo al presente procedimiento se obtiene, en materias polihidroxiladas, particularmente que contienen celulosa, de estructura fibrosa, incluso con el empleo de colorantes de la definición indicada que no tienen ninguna afinidad o por lo menos ninguna afinidad pronunciada para el algodón, coloraciones y estampaciones muy valiosas, intensas, las más de las veces muy saturadas, de excelentes propiedades de solidez a la humedad y de muy buena solidez a la luz.

30. En ciertos casos puede ser ventajoso someter las colo-



2438420

raciones y estampaciones obtenidas según el presente procedimiento a un tratamiento posterior. Así por ejemplo las coloraciones obtenidas son convenientemente enjabonadas; por este tratamiento posterior son eliminadas las cantidades de colorante no fijadas completamente. En el caso de que los colorantes utilizados según el presente procedimiento para la producción de las coloraciones y estampaciones, presenten grupos metalizables, pueden ser sometidos a un tratamiento posterior con medios que ceden metales pesados, particularmente que ceden cobre.

5.

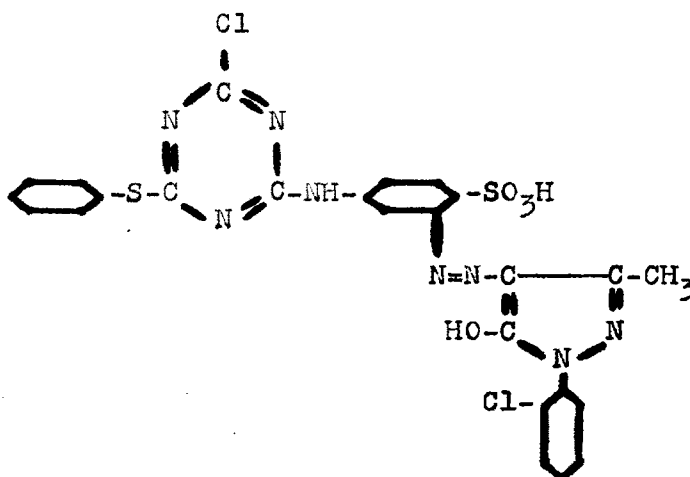
10.

En los ejemplos siguientes, en tanto que no se indique otra cosa, las partes significan partes en peso, los porcentajes tantos por ciento en peso, y las temperaturas están indicadas en grados Celsius. Los colorantes están indicados, por regla general, como ácidos libres, si bien son utilizados como sales alcalinas.

15.

E J E M P L O 1.

2 partes del colorante de fórmula



mezcladas con 9 partes de urea, son disueltas en 100 partes de agua.

20.

Con esta solución es impregnado a 80° en el Foulard un tejido de algodón, exprimiendo el líquido en exceso de modo que



2438 40

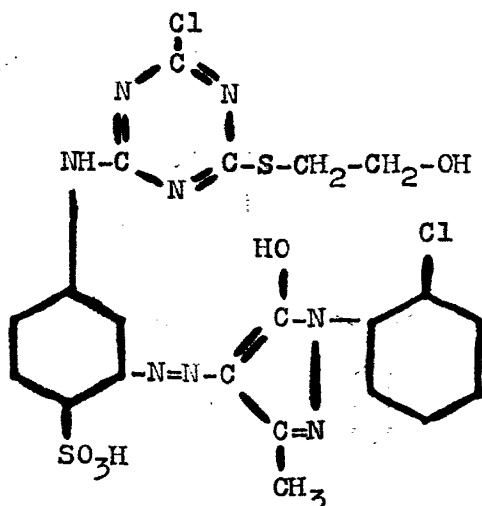
el tejido retenga 75% de su peso en solución de colorante.

El género así impregnado es secado, entonces es impregnado a temperatura ambiente en una solución que contiene 10 g de hidróxido sódico y 300 g de cloruro sódico por litro, exprimido a 75% de absorción de líquido, y vaporizado durante 60 segundos a 100-101°. Entonces es enjuagado, tratado en solución al 0.5% de bicarbonato sódico, enjuagado, enjabonado a temperatura de ebullición durante 1/4 de hora en una solución al 0.3% de un producto de lavar exento de iones, enjuagado y secado.

Resulta una coloración amarilla que tira a verde, fijada sólida a la ebullición. Si en lugar de un tejido de algodón se utiliza un tejido de lana celulósica, entonces se obtiene un buen resultado similar.

Si se lleva a cabo la impregnación con la solución de colorante a 30° en vez de hacerlo a 80° tal como se ha descrito, entonces se obtiene un buen resultado similar.

Por empleo del colorante de fórmula



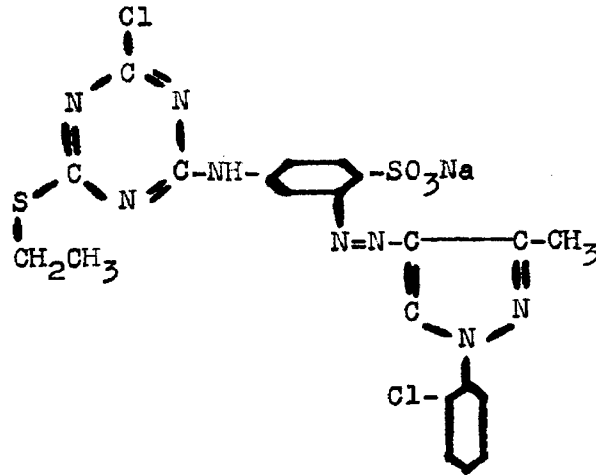
se obtiene igualmente según este método coloraciones amarillas sólidas.

2438204



EJEMPLO 2.

2 partes del colorante de fórmula

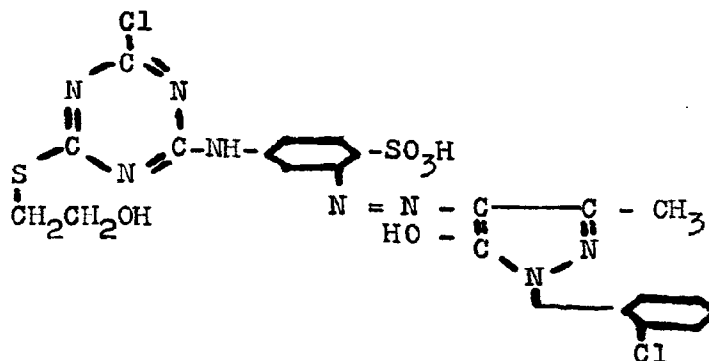


5. son disueltas en 100 partes de agua caliente. Con la solución enfriada es impregnado un tejido de lana celulósica de manera que su peso aumente de 75%, y seguidamente es secado.

Entonces se impregna el tejido con una solución caliente a 20° que contiene 30 g de carbonato sódico y 300 g de cloruro sódico por litro, se exprime a un 75% de aumento de peso, se vaporiza la coloración durante 60 segundos a 100-101°, se enjuaga, se trata en una solución al 0.5% de bicarbonato sódico, se enjuaga, se enjabona durante 1/4 de hora en una solución a 0.3% de un producto de lavar exento de iones, se enjuaga y se seca. Se obtiene una coloración amarilla que tira a verde fijada sólidamente a la ebullición.

15. EJEMPLO 3.

2 partes del colorante de fórmula





243814²⁰

mezcladas con 5 partes de urea son disueltas en 41 partes de agua y se incorpora amasando 50 partes de un espesante de alginato sódico al 4%. Se adiciona aún 2 partes de carbonato sódico y se estampa con la tinta obtenida una tela de algodón en la máquina estampadora de cilindros.

5.

El tejido es secado y luego vaporizado durante 60 segundos.

Entonces es enjuagado, enjabonado durante 15 minutos a temperatura de ebullición con una solución al 0.3% de un producto de lavar exento de iones, enjuagado y secado.

10.

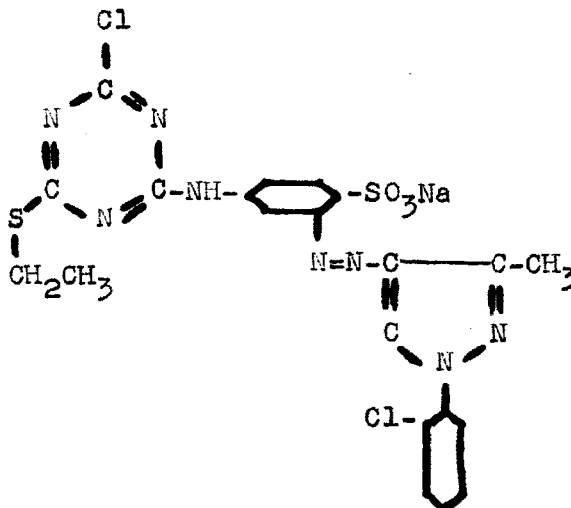
Resulta un dibujo de estampación amarillo fijado sólido a la ebullición.

Si en vez del tejido de algodón se utiliza una tela de lana celulósica, entonces se obtiene un buen resultado similar.

EJEMPLO 4.

15.

2 partes del colorante de fórmula



son disueltas, mezcladas con 4 partes de urea, en 100 partes de agua. A la solución caliente a 60° se adiciona 1 parte de carbonato sódico y se impregna con la misma un tejido de algodón, a cuyo efecto se exprime a 75% de absorción de líquido.

20.



243814⁰

Entonces es secado y fijado durante 5 minutos en una atmósfera de aire a 150°. Se enjuaga y se enjabona a temperatura de ebullición, obteniendo una coloración amarilla, muy sólida a luz y lavado.

5. Si se somete la coloración a un proceso de vaporización de 3 minutos a 100-101° en vez del calor seco, entonces se obtiene un buen resultado similar.

10. La invención, dentro de su esencialidad, puede ser desarrollado en otras formas de realización que difieran en detalle de la indicada a título de ejemplo, a las cuales alcanzará igualmente la protección que se recaba. Podrá, pues, realizarse con los medios y aparatos más adecuados por quedar todo ello comprendido dentro del espíritu de las reivindicaciones.

= . =

N O T A

15. Descrito el objeto de la invención se declara nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridad suiza N° 49 699 del 21 de Agosto de 1957.

20. 1. Procedimiento para el teñido de materiales polihidroxilados según el procedimiento de teñido directo de baño largo, según el método de foulardeo o según el procedimiento de estampación, c a r a c t e r i z a d o porque se utiliza colorantes monoazoicos hidrosolubles que contienen, aparte de un grupo ácido de poder hidrodisolvente, un radical de 2-halogeno-4-mercapto-1,3,5-triazina, y porque se fija los colorantes en

243814



el género a teñir mediante medios que fijan ácidos.

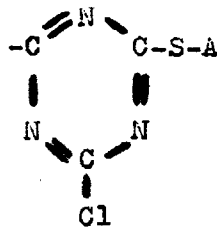
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se utiliza monoazocolorantes que contienen una agrupación de 2-cloro-1,3,5-triazina que presenta en posición 4 el radical de un mercaptán alifático.

5.

3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se utiliza monoazocolorantes de la serie de las pirazolonas.

10.

4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se utiliza monoazocolorantes que contienen un radical de monoclorotriazina de fórmula



en la que A significa un radical alkilo o arilo, eventualmente substituído.

15.

5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque se lleva a cabo el teñido en un baño alcalino.

20.

6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el proceso tintóreo es iniciado a temperaturas ordinarias y continuado a temperaturas paulatinamente ascendentes.

7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque se tiñe en baño intensamente salino.

25.

8. Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque se adiciona al baño tintóreo, por porciones, sales inorgánicas.



243814

9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque se aplica los colorantes al género a teñir en presencia de fijadores de ácidos, fijándolos allí por la acción del calor.
5. 10. Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque se adiciona los fijadores de ácidos en el transcurso del proceso tintóreo o, preferentemente, desde el principio, o bien juntamente con los colorantes, al baño tintóreo, a la solución de foulardeo, o a la pasta de estampación.
10. 11. Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque se utiliza tintas de estampación prácticamente neutras, y se trata el género estampado con medios inorgánicos que fijan ácidos, calentándolo o vaporizándolo.
15. 12. Procedimiento para el teñido de materiales polihidroxilados.
- Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de catorce hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras, acompañadas de la documentación correspondiente.
20. Barcelona para Madrid, a 20 de Agosto de 1958
CIBA SOCIÉTÉ ANONYME
p.a.

JOSE ISERN DE LLERAS