



261829

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

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCIÓN DE TINTURAS Y ESTAMPACIONES SÓLIDAS SOBRE MATERIALES TEXTILES CELULÓSICOS", a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, domiciliada en BASILEA (Suiza).

-----:000:-----

MEMORIA DESCRIPTIVA

5. Se ha encontrado que se obtiene tinturas y estampaciones sólidas sobre materiales textiles celulósicos, si se tiñe estos materiales con colorantes que contienen por lo menos un grupo ácido hidrosolubilizador y por lo menos un grupo amino apto para reaccionar, tratando durante o después del proceso tintóreo el material textil con un compues-



5. to de adición a bisulfito de un diisocianato de arilo que contiene un grupo de isocianato en enlace aromático y uno en enlace alifático, y sometiendo el material impregnado con el colorante y con el producto de adición a bisulfito de isocianato a un tratamiento de calor, o haciéndolo reaccionar durante un tiempo prolongado en estado mojado hasta húmedo a temperatura ambiente o moderadamente aumentada.

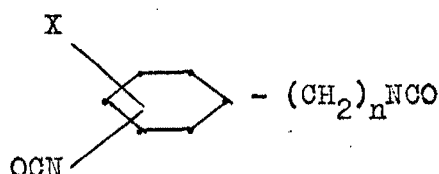
10. Como colorantes a utilizar según el procedimiento se citan colorantes de antraquinona, colorantes de trifenilmetano, colorantes de oxazina, nitrocolorantes, colorantes de perinona, colorantes de ftalocianina, pero particularmente colorantes azoicos, y eso tanto colorantes mono-, como asimismo disazoicos y exentos de metal, como asimismo los complejos metálicos de los mismos, como por ejemplo complejos de cobre, níquel, cromo, o cobalto. Estos colorantes deben contener por lo menos un grupo amino apto para reaccionar con un grupo de isocianato, particularmente un grupo amino en enlace aromático o alifático, primario, o un grupo amino enlazado a un radical de ácido, o un grupo -NH-

15. -alkilo.

20.

Como grupos ácidos hidrosolubilizadores se cita a título de ejemplo grupos de ácido carboxílico, pero particularmente de ácido sulfónico.

25. Como productos de adición a bisulfito de isocianato, a utilizar según el procedimiento, se indica preferiblemente los de diisocianatos de la serie bencénica y, particularmente los de diisocianatos de fórmula





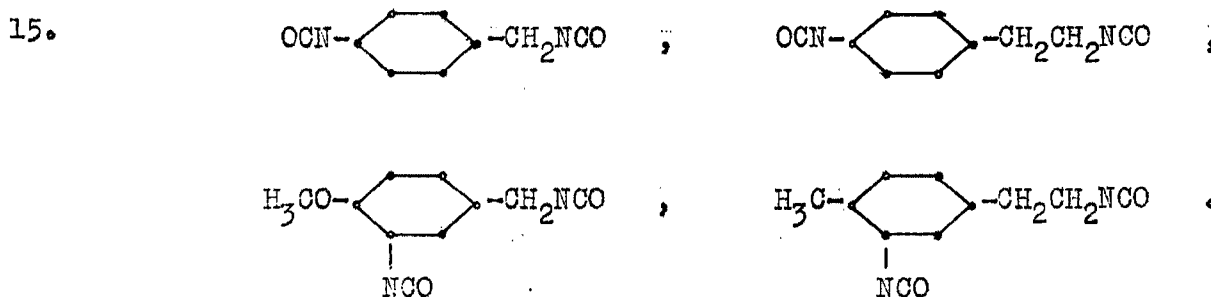
en la que significa

n un número entero por valor de a lo sumo 6, y

X un átomo de hidrógeno, o un sustituyente, por ejemplo un átomo de halógeno, un grupo alquilo o alcoxi.

5. La cadena alifática que lleva un grupo de isocianato puede estar interrumpida igualmente por heteroátomos o estar enlazada al núcleo bencénico por un heteroátomo, por ejemplo por un átomo de oxígeno.

10. Tales diisocianatos pueden ser obtenidos a base de las diaminas correspondientes según procedimientos de por sí conocidos mediante calentamiento con fosgeno, convenientemente en un disolvente orgánico indiferente. Como ejemplos se indica los diisocianatos siguientes:



20.

Los compuestos de adición a bisulfito pueden ser obtenidos mediante transposición de los diisocianatos con una solución acuosa de bisulfito alcalino.

25. Se muestra como muy conveniente, adicionar al baño tintorero bases como por ejemplo hidróxidos alcalinos, amoníacos o aminas terciarias hidrosolubles, como piridina, picolininas o N-metilmorfolina, o sales alcalinas de ácidos débiles, como por ejemplo carbonato sódico o acetato sódico.

30. Además, se muestra como ventajoso, adicionar al baño tintorero sales neutras o, preferentemente, amidas hi-



drosolubles de ácidos carboxílicos alifáticos o del ácido carbónico, particularmente urea.

El aducto a bisulfito puede ser llevado a la fibra ya sea durante, ya sea después del proceso tintóreo. En el primer caso el aducto a bisulfito es adicionado sencillamente a la solución acuosa de los colorantes que entran en consideración, así como a las adiciones mencionadas. Con tales soluciones el género a teñir es teñido según la invención preferentemente en frío, o a temperatura sólo moderadamente aumentada.

Una forma de realización conveniente del presente procedimiento consiste en teñir el género a teñir en el fular y exprimirlo de modo usual, convenientemente de tal manera que el género impregnado retenga 0,5 a 1,3 partes de su peso de partida en solución de colorante. En tanto que el aducto al bisulfito no haya estado contenido en el baño tintorero, el género teñido debe ser, eventualmente, después de efectuado secado intermedio, posteriormente impregnado con una solución acuosa del aducto a bisulfito. Esta solución puede contener igualmente una base y una amida, particularmente entonces, cuando en el baño tintorero tales no hayan estado presentes.

La fijación de los colorantes en el género, impregnado de este modo con colorante y aducto a bisulfito, se lleva a cabo eventualmente después de secado previo por vaporización o calentamiento del mismo a temperaturas superiores a 90°, convenientemente a unos 140°. En estos tratamientos térmicos se originan los isocianatos libres que causan evidentemente una combinación química, estable entre el colorante y la fibra. Las coloraciones obtenidas, por consi-

261829



guiente, presentan excelentes solidez al lavado.

La fijación puede tener lugar, en vez de por la acción de calor, asimismo en frío, es decir de tal manera que se deja reposar eventualmente bajo lenta rotación el género

5. impregnado con el colorante y el aducto de isocianato durante un tiempo prolongado, es decir durante 2 a 48 horas en estado mojado hasta húmedo. Al cabo de este tiempo han quedado fijados los colorantes en los materiales a teñir, sin

que haya sido necesario, someter estos materiales a la acción del calor. Como es natural, la reacción tiene lugar más rápidamente a temperaturas ambientes de 25 a 40° que a temperaturas más bajas; no obstante, es posible también,

10. lograr una fijación suficiente mediante prolongación apropiada de la duración reaccional, igualmente a temperaturas debajo de 20°, por ejemplo a 10 a 20°, particularmente con los colorantes de reacción fácil, mientras que con los colorantes o isocianatos más inertes las más de las veces puede ser lograda una fijación fácil bajo consumo mínimo de calor solamente a 30 - 40°.

20. En vez de por impregnación, los colorantes indicados pueden ser aplicados según el presente procedimiento a los materiales a teñir mediante estampación. Para esta finalidad se utiliza por ejemplo una tinta de estampación que, aparte de los medios auxiliares usuales en imprenta, por

25. ejemplo mojantes y espesantes, contiene por lo menos uno de los colorantes indicados y eventualmente un fijador de ácidos, o una substancia que esté en condiciones de desprender tal medio.

30. Como medios auxiliares para la preparación de las pastas de estampación entran en consideración, por ejemplo,



urea y espesantes como alkilcelulosa, por ejemplo metilcelulosa, alginatos, etc.

Como fijadores de ácidos y como sustancias que están aptos para desprender tales medios han de mencionarse,

5. ante todo, sales alcalinas, como cianuro potásico, carbonato o bicarbonato sódico, fosfato di- y trisódico, o bien mezclas de fosfato di- y trisódico; además hidróxidos alcalinos o alcalinotérreos, particularmente hidróxido sódico. Con empleo de tintas de estampación que no contienen
10. tales medios, el género estampado es sometido a un tratamiento alcalino, preferentemente en una solución de carbonato alcalina intensamente salina o, ventajosamente, en una solución de hidróxido alcalino o alcalinotérreo de tal naturaleza, siendo expuesto posteriormente a la acción del
15. calor, eventualmente en presencia de vapor de agua. Si en la tinta de estampación está contenido ya un fijador de ácidos o una sustancia que al calentar puede hacerse más alcalina, entonces antes del calentamiento, o bien antes del vaporizado, no es necesario el tratamiento alcalino del género estampado.
- 20.

Según el presente procedimiento se obtiene en los géneros que contienen celulosa, incluso con empleo de tales colorantes de la definición indicada que no presentan afinidad para el algodón, tinturas intensas, muy valiosas, y estampaciones de propiedades de excelente solidez a la humedad y de buena solidez a la luz.

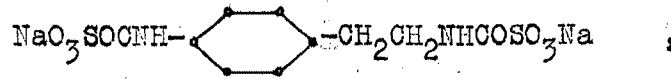
- 25.
30. En los ejemplos siguientes, en tanto que no se indique otra cosa, las partes significan partes en peso, los porcentajes tantos por ciento en peso, y las temperaturas están indicadas en grados Celsius.

261 829

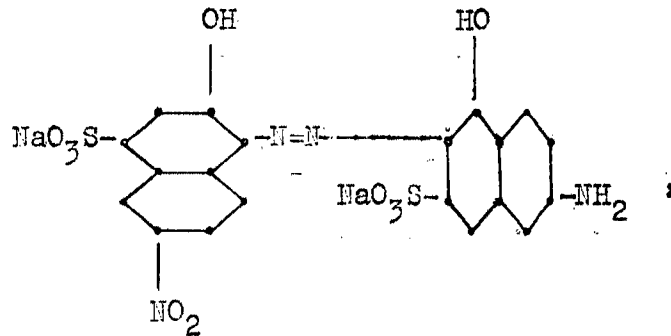


EJEMPLO 1

Con una solución a base de 5 partes del aducto a bisulfito de fórmula



10 partes de urea, 1 parte de piridina y 1 parte del compuesto de complejo de cromo 1:2 del colorante de fórmula

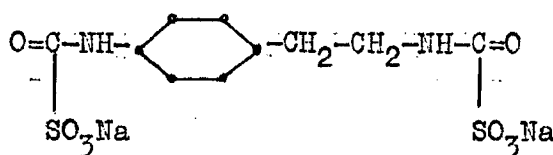


5. en 100 partes de agua, es fulardeado a 20° un tejido de algodón y exprimido a un 75% de su peso en solución. El género así impregnado es secado a 20 - 25° y seguidamente sometido durante 5 minutos a 140° a un tratamiento de calor en un baño de aire. Entonces es enjuagado y enjabonado hirviendo durante un cuarto de hora en una solución que contiene 0,3% de un producto de lavar exento de iones y 0,2% de fosfato sódico terciario. Después del enjuagado y secado es obtenida una opaca tintura azul que tira a verde de buena solidez al lavado.
- 10.
15. 7 partes de diclorhidrato de p-aminofenil-etilamina finamente molido son calentadas en 100 partes de o-diclorobenceno dentro de 3 horas bajo introducción de fosgeno, a 150 - 160°, presentándose al efecto disolución bajo formación del diisocianato. El producto bruto obtenido después de eliminado el disolvente por evaporación, es destilado para su purificación a 14 mm de Hg y 156°.
- 20.



261829

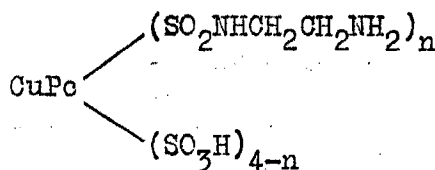
5. 1 parte del diisocianato así obtenido es enérgica-
mente agitada a 0° con 5 partes de solución acuosa de bisul-
fito sódico saturada a 0°, durante 3 horas. El compuesto
de adición cristalino, precipitado después de este tiempo,
de fórmula



es filtrado por aspiración, lavado con solución de cloruro
sódico saturada y secado al vacío a un máximo de 50°. El
rendimiento es de 85%.

EJEMPLO 2.

10. Con una solución a base de 6 partes del aducto a bi-
sulfito, preparado según el ejemplo 1, párrafo 2, 10 partes
de urea, 2 partes de carbonato sódico y 6,5 partes de colo-
rante de fórmula



(CuPc = ftalocianina de cobre, n = 1-2),

15. en 100 partes de agua es impregnado en el fular a 20° un te-
jido de algodón y el líquido excesivo es exprimido de tal
manera que el género retenga un 75% de su peso en colorante.
El tejido así fulardeado es secado a 20 - 25° y seguidamen-
te sometido a un tratamiento de calor durante 10 minutos a
20. 100° en un baño de aire. Enjabonado, enjuagado y secado se-

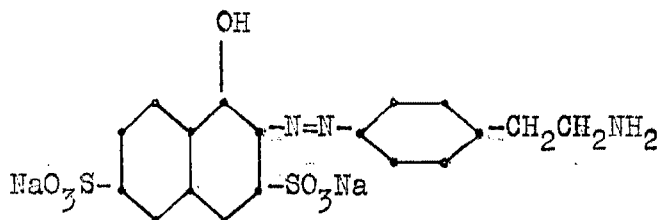


261829

gún el ejemplo 1 es obtenida una tintura azul que tira a verde de muy buena solidez al lavado.

EJEMPLO 3.

5. Con una solución a base de 4 partes del aducto a bisulfito preparado según el ejemplo 1, párrafo 2, 4 partes de urea, 2 partes de carbonato sódico y 1 parte del colorante de fórmula

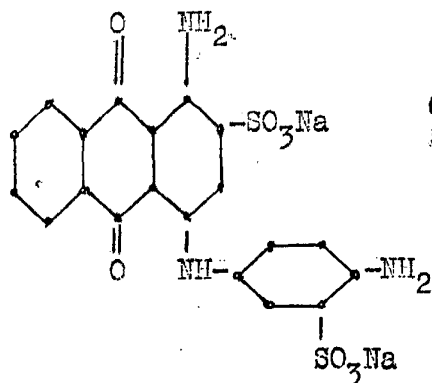


10. en 100 partes de agua es fulardeado de modo análogo al ejemplo 1 ó 2, un tejido de algodón. El género así impregnado es valorizado durante 3 minutos a 100 - 101°. Enjabonado, enjuagado y secado según el ejemplo 2, se obtiene una tintura roja de buena solidez al lavado.

15. Un ensayo llevado a cabo de modo análogo con el colorante N-acetilado no produjo una tintura sólida al lavado.

EJEMPLO 4.

Con una solución a base del aducto a bisulfito preparado según el ejemplo 1, 4 partes de urea, 1 parte de N-metilmorfolina y 1 parte del colorante de fórmula



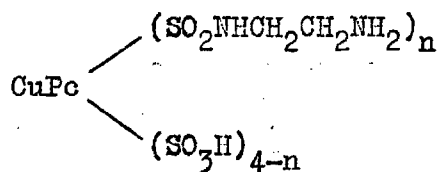
261829

en 100 partes de agua es impregnado de manera análoga al ejemplo 2 ó 3 un tejido de algodón. El género así tratado es vaporizado durante 6 minutos a 100 - 101° y ulteriormente enjabonado, enjuagado y secado según el ejemplo 2. La tintura azul resultante presenta una muy buena solidez al lavado.

5.

EJEMPLO 5.

Un tejido de algodón es impregnado en el fular con una solución acuosa al 2% del colorante de fórmula



10.

(n = 1 a 2 y CuPc = ftalocianina de cobre) , el líquido en exceso es exprimido de modo que el género retiene 75% de su peso en solución de colorante, siendo secado a temperatura ambiente. El tejido así teñido es fulardeado como arriba con una solución de 7 partes del aducto a bisulfito

15.

preparado según el ejemplo 1, 2 partes de carbonato sódico y 4 partes de urea en 100 partes de agua, siendo segui-

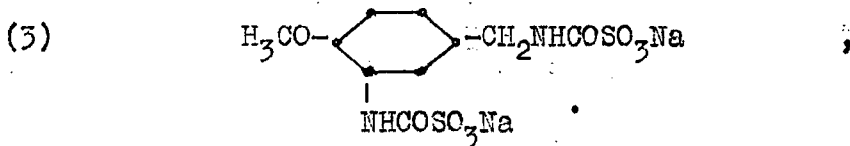
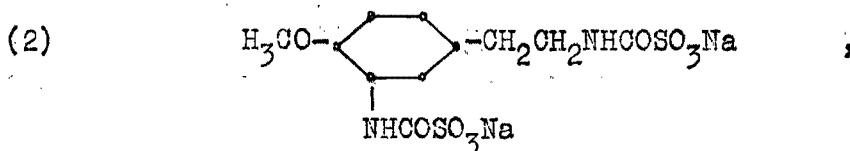
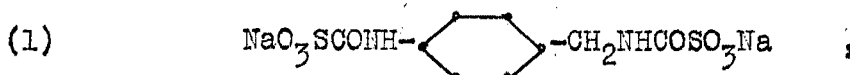


damente vaporizado durante 6 minutos a 100 - 101°. Enjabonado, enjuagado y secado según el ejemplo 2, es obtenida una tintura azul que tira a verde de muy buena solidez al lavado.

5.

EJEMPLO 6.

Si se procede del modo indicado en los ejemplos 1 a 5, pero utilizando los aductos a bisulfito de fórmula



entonces se obtiene tinturas con iguales buenas solidez al lavado.

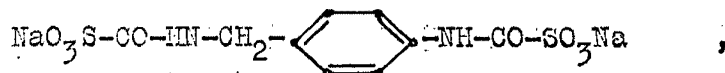
10.

Los aductos a bisulfito utilizados en el párrafo 1 pueden ser obtenidos a base del método indicado en el ejemplo 1, párrafo 2, a base de los clorhidratos de diamina.

EJEMPLO 7.

15.

7 partes del colorante del ejemplo 1, 5 partes del aducto a bisulfito de fórmula



261043



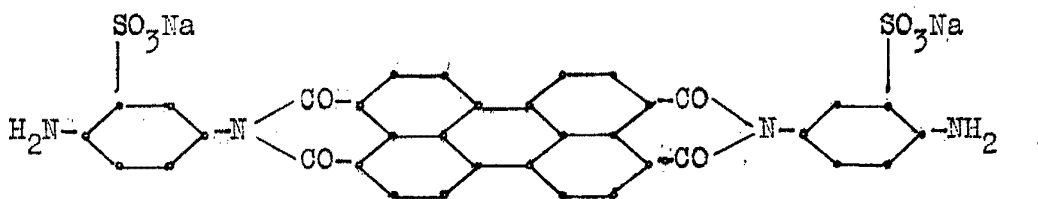
4 partes de urea, 2 partes de hidróxido sódico y 2 partes de sulfato sódico, son disueltas en 100 partes de agua. Con esta solución es impregnado en el fular un tejido de algodón y el líquido en exceso es exprimido de tal manera que el género retiene 75% de su peso en solución de colorantes. El tejido húmedo es almacenado durante 24 horas a temperatura ambiente con impedimento de una pérdida de humedad, siendo seguidamente enjuagado y enjabonado. Se obtiene una tintura de muy buena solidez al lavado.

5.

10.

EJEMPLO 8.

2 partes del colorante de fórmula



5 partes del aducto a bisulfito sódico de fórmula indicada en el ejemplo 7, 2 partes de carbonato sódico, 40 partes de alginato sódico, 1 parte de un medio auxiliar anionactivo, y 10 partes de urea en 30 partes de agua son estampadas sobre un tejido de algodón y seguidamente vaporizadas durante 3 minutos. La tintura obtenida después del enjabonado presenta una buena solidez al lavado.

15.

EJEMPLO 9.

20.

Con una tina consistente en 2 partes del colorante de fórmula indicada en el ejemplo 8, 2 partes de hidróxido sódico y 0,8 partes de hiposulfito sódico en 100 partes de agua es fulardeado un tejido de algodón, y secado. El te-



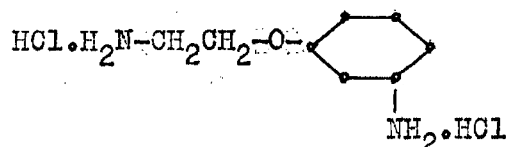
261829

5. jido así tratado es impregnado con una solución de 5 partes del mismo aducto a bisulfito sódico como es indicado en el ejemplo 7, con 2 partes de carbonato sódico, 4 partes de urea y 2 partes de cloruro sódico en 100 partes de agua, secado a temperatura ambiente y vaporizado durante 3 minutos a 100 - 102°.

La tintura obtenida después del enjabonado es muy sólida al lavado.

EJEMPLO 10.

10. 10 partes de diclorhidrato finamente molido de fórmula



- son calentadas en 100 partes de o-diclorobenceno bajo introducción de fosgeno, dentro de 4 horas, a 150°, a cuyo efecto pasa en disolución el diisocianato que se origina.
15. Mediante eliminación por destilación del disolvente es aislado el diisocianato y transformado con solución de bisulfito acuosa de modo análogo al ejemplo 1 en el compuesto de adición hidrosoluble.

20. El compuesto puede ser aplicado en lugar de los aductos a bisulfito descritos en los ejemplos 1 a 9, a cuyo efecto son obtenidas igualmente tinturas con elevada solidez al lavado.

La invención, dentro de su esencialidad, puede ser desarrollada en otras formas de realización que difieran en



261829

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

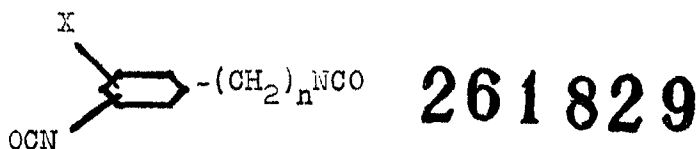
261829

Descrito el objeto de la invención se declara nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridades suizas núms 79 632 del 20 de Octubre de 1959 y 11181/60 del 5 de Octubre de 1960, existiendo en ambas unidades de invención:

5. 1. Procedimiento para la producción de tinturas y estampaciones sólidas sobre materiales textiles celulósicos, caracterizado porque se tiñe materiales textiles celulósicos con colorantes que contienen por lo menos un grupo ácido hidrosolubilizador y por lo menos un grupo amino apto para reaccionar, tratando al efecto durante o después del proceso tintóreo el material textil con un compuesto de adición a bisulfito de un diisocianato de arilo que contiene un grupo de isocianato en enlace aromático y uno en enlace alifático, y porque se somete el material impregnado con el colorante y el producto de adición al isocianato de bisulfito a un tratamiento de calor, o porque se deja reaccionarlo durante un tiempo prolongado en estado húmedo a temperatura ambiente hasta e lo sumo unos 40°.
10. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se utiliza colorantes que contienen grupos de ácido sulfónico.
15. 3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se utiliza colorantes de la serie azoica, de las entrequinonas o de la ftalocianina.
20. 25.



4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque se utiliza los compuestos de adición a bisulfito de diisocianatos de fórmula



en la que significan

5. X un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alkilo o alcoxi, y
n un número entero por valor de a lo sumo 6.

10. 5. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque se opera en presencia de bases o sales básicas.

6. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque se opera en presencia de amidas hidrosolubles de ácidos carboxílicos alifáticos, o del ácido carbónico.

15. 7. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque se opera en presencia de urea.

20. 8. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque se vaporiza el género impregnado o bien estampado durante 1/2 hasta a lo sumo 10 minutos, o porque se calienta el mismo por lo menos a 90°.

9. Procedimiento para la producción de tinturas y estampaciones sólidas sobre materiales textiles celulósicos.

25. Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de 17 hojas foliadas y escritas a máquina



por una sola cara.

Madrid, a 19 de octubre de 1.960.

CIBA SOCIETE ANONYME.

p. a.

JOSE LUIS BARRAL
P.P.

tr:jpt.