



265555

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

por "PROCEDIMIENTO PARA TEÑIR Y ESTAMPAR MATERIAL DE FIBRA
QUE CONTIENE CELULOSA", a favor de la firma suiza J.R. GEIGY
A.G., domiciliada en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a un procedimiento para te-
ñir y estampar material de fibra que contiene celulosa, con co-
lorantes reactivos, a los agentes tintóreos y colores de es-
tampar empleados conforme a este procedimiento, y al material
5. teñido o estampado sólidamente con los mismos.

Sabido es que ciertos colorantes substantivos, en
el teñido de material en fibra de contenido celulósico, y en
particular en el teñido de la celulosa regenerada en presencia
de álcali a temperatura elevada, experimentan una influencia
10. desfavorable respecto a la tonalidad y la intensidad de colori-



265555

do. Este fenómeno se designa en el lenguaje profesional como "recocado". Este "recocado" de los colorantes, que debe atribuirse sobre todo a un proceso de reducción, es ocasionado por los propios géneros textiles o por impurezas que se adhieren a éstos o que existen también en el baño tintóreo. Mediante la adición de sales de ácidos sulfónicos aromáticos nitrados al baño tintóreo o a la pasta de estampar, se puede impedir el fenómeno o por lo menos atenuarlo.

5.

Los colorantes reactivos, o sea los colorantes que establecen con la celulosa un enlace químico y que con tal objeto se fijan en presencia de agentes fijadores de ácido como el carbonato sódico, el hidróxido sódico u otros agentes de reacción alcalina y por lo general a temperatura elevada, muestran también con mucha frecuencia tales fenómenos de recocado. Si se quieren corregir éstos mediante la adición de sales de ácidos sulfónicos aromáticos nitrados, se presenta muy a menudo, a pesar de todo, un empañamiento y/o una debilitación del colorido.

10.

15.

Ahora se ha descubierto que en el teñido y el estampado de material en fibra de contenido celulósico con colorantes reactivos se pueden impedir muy bien los fenómenos de recocado si el teñido o estampado se lleva a cabo en medio alcalino, en presencia de sales de ácidos sulfónicos aromáticos nitrados y de pequeñas cantidades de sales solubles de los ácidos oxigenados del vanadio.

20.

25.

Como sales de ácidos sulfónicos aromáticos nitrados cabe considerar: en el proceso de teñido, sobre todo las sales amónicas y alcalinas acuosolubles, y en el proceso de estampado, también las sales alcalinotérreas, cúpricas y mangánicas, menos solubles, de compuestos mononitro- y dinitro-sulfonados

30.



265555

de la serie bencénica, naftalínica y antracénica. Se emplean en primer término las sales del ácido m-nitrobencensulfónico y de los ácidos dinitrobencensulfónicos.

5. Como sales de los ácidos oxigenados del vanadio cabe considerar los vanadatos empleados como sustancias de contacto en los procesos de oxidación y reducción. Como en este procedimiento se utilizan en cantidades muy pequeñas, deben ser acuosolubles dentro del agente para teñir o estampar, a fin de obtener una buena distribución. Por ese motivo se pre-

10.

fieren los vanadatos alcalinos; pero también entran en consideración, eventualmente, las sales amónicas y amínicas de los ácidos vanádicos. Pueden emplearse sales simples, sales dobles y también sales complejas de los metavanadatos, ortovanadatos y pirovanadatos; compuestos preferidos son los metavanadatos amónicos, sódicos, potásicos y líticos.

15.

Los colorantes reactivos con los que, conforme a este invento, se obtienen según el nuevo procedimiento tinturas y estampados sin fenómenos de recocado sobre material en fibra de contenido celulósico como el algodón, el rayón-viscosa, la viscosilla, el yute, el ramio y el cáñamo, pueden pertenecer a las más diversas clases de colorantes, por ejemplo a las series azoica, antraquinónica o ftalocianínica. También pueden contener, en particular, metal pesado ligado en forma compleja.

20.

Los grupos reactivos de estos colorantes pueden ser substituyentes cualesquiera que, a las temperaturas usuales para los colorantes reactivos en las operaciones de teñir y estampar, reaccionen con álcalis captando el par de electrones de enlace. El substituyente reactivo puede ser, por ejemplo, el radical de un ácido graso beta-halogenado o el radical de un haluro carbimídico cíclico que contiene, junto a un

25.

30.



5. átomo de carbono cíclico contiguo a un nitrógeno cíclico terciario, un átomo de halógeno por lo menos. Puede constar, en particular de un anillo azínico de carácter aromático que contenga por lo menos dos átomos cíclicos de nitrógeno terciario y, en átomos cíclicos de carbono vecinos a estos, un halógeno, por lo menos, de los números átomicos 17 a 35, o sea por ejemplo un radical mono-, di- o trihalogendiazinil- y en particular un radical tricloropirimidílico.

10. Los agentes protectores empleados conforme a este invento se mezclan a los colorantes o se añaden a los baños tintóreos o a las tintas de estemper. En el procedimiento de los dos baños pueden también añadirse, eventualmente, al baño de revelado. Las sales de los ácidos sulfónicos aromáticos nitrados se emplean en cantidades aproximadas de 1 a 20 partes en peso por 1000 partes de agente tintórico o tinta de estemper.

15. La cantidad conveniente depende de la sensibilidad de los colorantes empleados e importa aproximadamente 5 a 10 partes por 1000 partes de medio tintórico. La cantidad de la sal de ácido vanádico se determina en primer término según la cantidad del

20. nitroerilsulfonato utilizado. En general, bastan ya para el teñido cantidades de 1/20 aproximadamente; y para el estampado incluso cantidades de 1/1000 aproximadamente del peso del nitroerilsulfonato.

25. El teñido y el estampado de material en fibra de contenido celulósico con colorantes reactivos y adición de agentes protectores conforme al procedimiento que aquí se expone, se efectúan, por lo demás, según los métodos usuales para esta clase de colorantes. La acción favorable de los agentes protectores empleados de acuerdo con este invento se manifiesta

30. particularmente en los procedimientos de revelado en húmedo,



como por ejemplo el procedimiento llamado "de impregnación y vaporización" y el procedimiento de vaporización en un sólo baño; pero también en el procedimiento de revelado en seco, o sea en el llamado procedimiento termofijador, está indicado con frecuencia el empleo de los medios protectores a que se refiere este invento. Su acción es particularmente exultante en el teñido y el estampado de sedas artificiales, como el rayón viscosa, el rayón cúprico y la viscosilla.

5.
10.
15.
El empleo de los agentes protectores antes definidos en el teñido y estampado de material en fibra de contenido celulósico con colorantes reactivos, no merma en nada la solidez de las tinturas y los estampados. Con frecuencia se nota incluso una mayor facilidad de fijación de los colorantes en la fibra, porque se obtienen tinturas más intensas que en ausencia de los agentes protectores.

20.
25.
Otros detalles pueden verse en los ejemplos que siguen, los cuales tienen por objeto ilustrar el invento. Cabe observar todavía que los colorantes reactivos que presentan como substituyentes reactivo un grupo polihalogenpirimidínico son mezclas de isómeros, pues en la reacción con tri- o tetra-halógenpirimidinas resulta difícil determinar que átomo de halógeno reacciona con el grupo amino del colorante. El radical pirimidínico puede estar enlazado en posición 2 o 4. En las fórmulas de los ejemplos que siguen, el enlace se representa en la posición 2 del anillo pirimidínico. Estas fórmulas ilustran, por lo tanto, únicamente uno de los componentes de la mezcla de isómeros, pero se ha de entender que abarcan también los otros componentes.

30.
En tanto no se indique expresamente otra cosa, en los ejemplos las partes se entienden como partes en peso y éstas se



dato sódico, de ortovanadato potásico, de pirovanadato sódico o de pirovanadato potásico.

Si en este ejemplo, procediendo en todo lo demás en las mismas circunstancias, se emplean los colorantes reseñados en la tabla que sigue, se obtienen tinturas brillantes y profundas.

T A B L A 1.

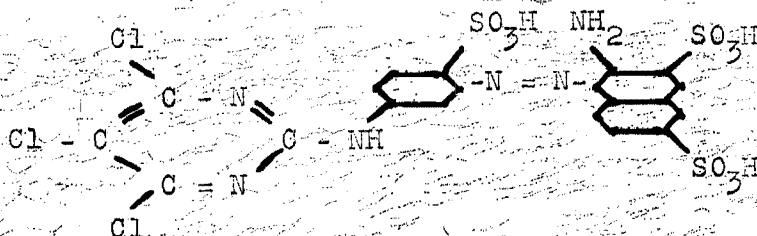
Nº	Colorante	Tonalidad sobre fibras de celulosa
1		azul
2		azul
3		violeta
4		rojo brillante



265555

EJEMPLO 2.

Se impregna viscosilla a 20° con una solución acuosa que en 1000 partes contiene 20 partes del colorante de la fórmula



5. 10 partes de 3-nitrobencensulfonato sódico y 1 parte de metavanadato amónico. El material impregnado se seca luego a 100-120°. El género así preparado se fulardea con una solución que contiene por 1000 partes de agua 10 partes de lejía sódica (36° Bé) y 300 partes de cloruro sódico, y a continuación se vaporiza a 100-102° durante 15 a 60 segundos. Para eliminar el colorante no fijado, se enjuaga en frío primeramente el género teñido y por último se le enjabona en ebullición, durante 30 minutos, con una solución de 1 parte de jabón duro en 1000 partes de agua. Se obtiene una tintura anaranjada pura y homogénea. Procediendo en las mismas circunstancias, pero sin metavanadato sódico, se obtiene una tintura notablemente más débil y turbia.
10. A una tintura igualmente brillante se llega si, en vez de las 10 partes de 3-nitrobencensulfonato sódico, se emplea la misma cantidad de una sal alcalina del ácido 2-nitrobencensulfónico, del ácido 4-nitrobencensulfónico, del ácido 2,4-dinitrobencensulfónico o del ácido 3,5-dinitrobencensulfónico.
15. A una tintura igualmente brillante se llega si, en vez de las 10 partes de 3-nitrobencensulfonato sódico, se emplea la misma cantidad de una sal alcalina del ácido 2-nitrobencensulfónico, del ácido 4-nitrobencensulfónico, del ácido 2,4-dinitrobencensulfónico o del ácido 3,5-dinitrobencensulfónico.
20. A una tintura igualmente brillante se llega si, en vez de las 10 partes de 3-nitrobencensulfonato sódico, se emplea la misma cantidad de una sal alcalina del ácido 2-nitrobencensulfónico, del ácido 4-nitrobencensulfónico, del ácido 2,4-dinitrobencensulfónico o del ácido 3,5-dinitrobencensulfónico.

También se obtienen tinturas semejantes si, en lugar del metavanadato sódico, se emplea la misma cantidad de metavanadato potásico, de metavanadato amónico, de ortovanadato sódico



205555

dico, de ortovanadato potásico, de pirovanadato sódico o de pirovanadato potásico.

Si, procediendo en todo lo demás en las mismas circunstancias, se emplea uno de los colorantes reseñados en la tabla que sigue, se obtienen también tinturas brillantes y profundas.

T A B L A 2.

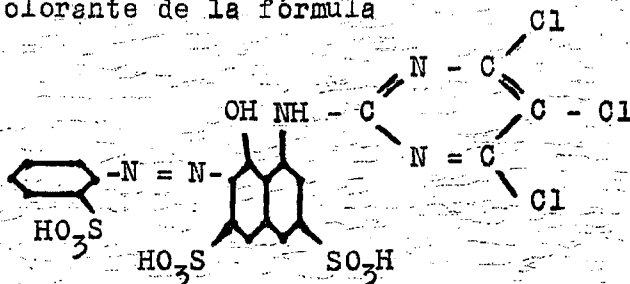
Nº	Colorante	Tonalidad sobre fibras de celulosa
1		escarlata
2		rojo brillante
3		amarillo
4		amarillo tirando a rojo
5	<p>Producto de condensación de 1 mol de disulfocloruro del ácido cupro-ftalocianindisulfónico con 1 mol de amoníaco, 1 mol de ácido 2,4-diaminobencen-1-sulfónico y 1 mol de 2,4,5,6-tetracloropirimidina.</p>	azul turquí



265555

EJEMPLO 3.

Se estampa algodón, viscosilla o viscosa, según uno de los métodos usuales, con la tinta de estampar siguiente: 40 partes del colorante de la fórmula

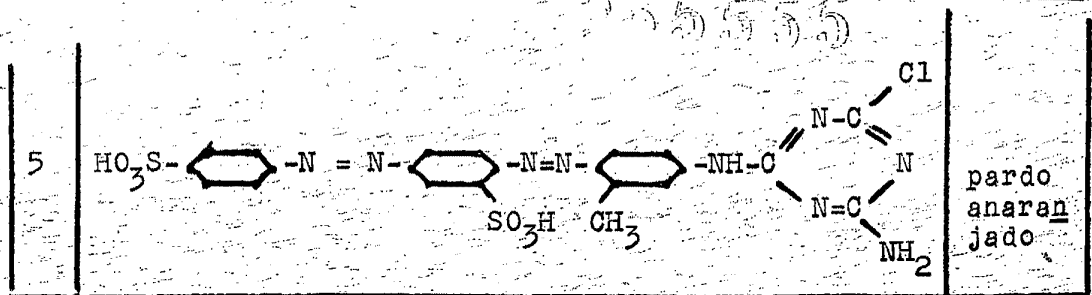


5. 100 partes de urea
 200 partes de agua
 10 partes de sal sódica del ácido 3-nitrobencensulfónico
 630 partes de alginato sódico (solución acuosa al 5%)
 30 partes de carbonato sódico
10. 0,01 partes de metavanadato amónico
 = 1000 partes de tinta de estampar.

Se seca el género textil estampado y se le vaporiza durante 7 a 10 minutos o se le somete durante 4 a 6 minutos a un tratamiento de calor seco a 150-180°. El género así tratado se enjuaga primeramente en frío, luego en caliente y a continuación se enjabona en ebullición, durante 30 minutos, con una solución de 2 partes de jabón duro en 1000 partes de agua. Se obtiene un estampado rojo, puro y profundo.

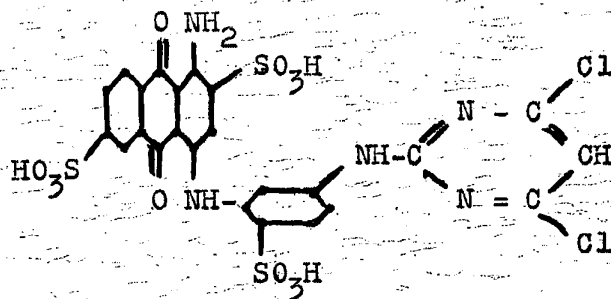
20. En las mismas circunstancias, pero sin empleo de metavanadato amónico, se obtienen estampados manifiestamente más azules y turbios.

A un resultado semejante se llega si la tintura de estampar contiene, en lugar de 0,01 partes de metavanadato amónico, 0,1 partes.



EJEMPLO 4.

Se fulardea viscosa con una solución que en 1000 partes de agua contiene 30 partes del colorante de la fórmula



5.

(al que se han añadido, por cada 99 partes, 1,0 parte de metavanadato sódico), 200 partes de urea, 20 partes de carbonato sódico y 5 partes de 3-nitrobencensulfonato sódico. Se seca el género impregnado y se le fija a 140-160° durante 4 a 8 minutos.

10.

Para eliminar el colorante no fijado, se enjuaga el género textil teñido, primeramente en frío y luego en caliente, y a continuación se le enjabona en ebullición, durante 30 minutos, con una solución de 2 partes de jabón duro en 1000 partes de agua.

15.

Se obtiene una tintura azul brillante e intensa. Si se procede sin empleo de metavanadato sódico, pero en igualdad de las demás circunstancias, se obtienen tinturas notablemente más débiles.

El mismo resultado se llega si se mezclan 99 partes del colorante anterior con 1,0 parte de metavanadato potásico o metavanadato amónico, ortovanadato sódico, ortovanadato potásico, pirovanadato sódico o pirovanadato potásico.



Se obtienen también tinturas puras y profundas si en este ejemplo se emplea uno de los colorantes reseñados en la tabla que sigue.

T A B L A 4.

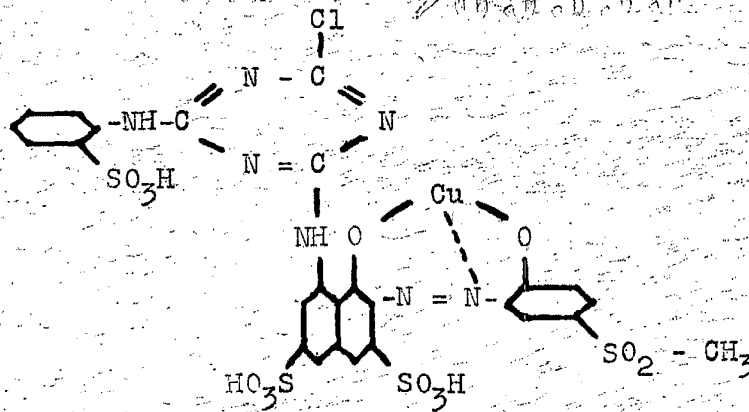
Nº	Colorante	Tonalidad sobre fibras de celulosa
1		amarillo
2		azul tirando a rojo
3		Cr negro tirando a verde
4		rojo brillante

E J E M P L O 5.

5. Se fulardea viscosilla a 50-60° con una solución al 2% del colorante de la fórmula



265555



5. y seguidamente se la seca a 100-102°. El género así preparado se trata con una solución acuosa que contiene, en 1000 partes, 20 partes de lejía sódica (36° Bé), 300 partes de cloruro sódico, 10 partes de 3-nitrobenzensulfonato sódico y 0,5 partes de metavanadato sódico y a continuación se le vaporiza durante 15 a 60 segundos a temperatura de 100 a 107°. Para eliminar el colorante no fijado, se enjuaga primeramente en frío el género teñido y a continuación se le enjabona durante 30 minutos en ebullición con una solución de 1 parte de jabón duro en 1000 partes de agua. Se obtiene una tintura violeta, pura y profunda. Sin empleo de metavanadato sódico se obtiene, procediendo en las mismas circunstancias, una tintura notablemente más débil.

10. Se llega a tinturas intensas iguales si, en lugar de las 10 partes de 3-nitrobenzensulfonato sódico, se emplea la misma cantidad de una sal alcalina del ácido 2-nitrobenzensulfónico del ácido 4-nitrobenzensulfónico, del ácido 2,4-dinitrobenzensulfónico o del ácido 3,5-dinitrobenzensulfónico.

15. Igualmente se llega a resultados semejantes, si, en lugar del metavanadato sódico, se emplea la misma cantidad de metavanadato potásico o metavanadato amónico, ortovanadato sódico, ortovanadato potásico, pirovanadato sódico o pirovanadato potásico.

También se obtienen tinturas profundas y puras si en



205555

este ejemplo se emplea uno de los colorantes reseñados en la tabla que sigue.

T A B L A 5.

Nº	Colorante	Tonalidad sobre fibras de celulosa
1		amarillo tirando a rojo
2		rojo
3		negro tirando a rojo
4	<p>Producto de condensación de 1 mol de trisulfocloruro del ácido cupro-ftalocianin-sulfónico con 2 moles de amoníaco, 1 mol de ácido m-fenilen-diaminsulfónico y el producto de condensación de 1 mol de cloruro de triclanógeno y 1 mol de ácido 2-aminobencen-1-sulfónico</p>	azul turgüí

E J E M P L O 6.

3 partes del colorante obtenido por condensación de



205555

5. 1 mol de disulfocloruro del ácido cupro-ftalocianin-disulfónico con 2 moles de ácido 4,4'-diamino-difenil-2,2'-disulfónico y a continuación con 2 moles de cloruro de ácido beta-clorocrotónico, se disuelven en 2000 partes de agua y se tratan con 10 partes de 3-nitrobencensulfonato sódico, 0,3 partes de metavanadato sódico y 5 partes de fosfato trisódico, Se introducen a 20-25° 100 partes de algodón y se calienta el baño a 80-85° añadiendo a porciones 100 g de cloruro sódico por litro. Se tiñe durante 60 minutos a esta temperatura, se enjuaga a continuación el tejido teñido, primeramente en frío y luego en caliente, y se enjabona por último con una solución de 2 partes de jabón duro en 1000 partes de agua durante 30 minutos, a temperatura de ebullición, Se obtiene una tintura azul, intensa y pura. Sin adición de metavanadato sódico, pero procediendo en todo lo demás en las mismas circunstancias, se obtiene una tintura notablemente más débil.
- 10.
- 15.

20. A tinturas igualmente brillantes se llega si, en lugar de las 0,3 partes de metavanadato sódico, se emplea la misma cantidad de metavanadato amónico o metavanadato potásico, ortovanadato sódico, ortovanadato potásico, pirovanadato sódico o pirovanadato potásico.

Otras tinturas profundas y puras se obtienen si en este ejemplo se emplea uno de los colorantes que se reseñan en la tabla siguiente.



265555

T A B L A 6.

Nº	Colorante	Tonalidad sobre fibras de celulosa
1		<p>amarillo tirando a rojo</p>
2		<p>pardo</p>
3		<p>rojo</p>
4		<p>azul tirando a rojo</p>



N O T A

265555

Descrito el objeto de la invención se declara nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad suiza nº 2767/60 del 11 de Marzo de 1960:

5. 1. Procedimiento para teñir y estampar material de fibra que contiene celulosa con colorantes reactivos, en presencia de agentes protectores contra los fenómenos de recocido, caracterizado por efectuarse el teñido o estampado en medio alcalino y en presencia de sales de ácidos sulfónicos aromáticos nitrados y de pequeñas cantidades de sales solubles de los ácidos oxigenados del vanadio.
10. 2. Procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por el empleo de vanadatos amónicos o alcalinos.
15. 3. Procedimiento en conformidad con lo definido en las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por el empleo de los colorantes en los que el grupo reactivo es un grupo trihalogenodiazinilamino.
20. 4. Procedimiento, conforme a lo definido en las reivindicaciones 1 a 3 en el cual los preparados para teñir y estampar se caracterizan por contener por lo menos un colorante reactivo, álcali, por lo menos una sal de un ácido sulfónico aromático nitrado y una pequeña cantidad de una sal soluble de un ácido oxigenado del vanadio, en un vehículo acuoso que eventualmente presenta todavía otras materias auxiliares del teñido o
25. la estampación.



265555

5. Procedimiento para teñir y estampar material de fibra que contiene celulosa.

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

Madrid, a 10 de Marzo de 1961.

J. R. GEIGY A.G.

p. a.

JAIME ISERN MIFALLES
P.P.

tr: sb
R/rm.