

18 OCT. 1961



271327

271327

C E R T I F I C A D O  
D E  
A D I C I O N

por "MEJORAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL Nº 266.792",  
por "UN PROCEDIMIENTO PARA TENER MATERIALES POLIHIDROXILADOS",  
a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, domiciliada  
en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Desde hace mucho tiempo se ha intentado aplicar  
a la celulosa, por el procedimiento de impregnación y va-  
porización en baño único (procedimiento pad-steam de baño  
único, sin secado intermedio, con álcali y agente reductor  
en el baño de pigmentación en fular), colorantes de tina  
finamente dispersos. Sin embargo, la realización de un  
procedimiento de esta clase no ha dado todavía resultado  
en la práctica por los motivos que a continuación se exponen.

5. 1. Las dispersiones no son suficientemente estables res-  
pecto a los álcalis fuertes que se emplean (NaOH, KOH).  
10.



271327

2. Durante el fulardeo se produce una reducción parcial, lo que conduce a tinturas desiguales en los extremos.
3. La penetración del tinte es insuficiente, a medida que aumenta la reducción, en los tejidos más pesados y los materiales de contextura espesa.
5. Existe el peligro de que se precipite la porción de colorante que gradualmente entra en solución por la tinación.
5. Con agentes reductores más débiles que el bisulfito, no se logra, con los breves tiempos de vaporización posibles, ninguna reducción satisfactoria.

10.

15.

Se ha propuesto también ya el empleo de una mezcla de disulfito y formaldehído como agente reductor. Pero el procedimiento no ha logrado todavía ninguna importancia práctica, en parte por los motivos ya mencionados y en parte también por la sensibilidad bastante elevada que presentan a la temperatura las soluciones de fular que contienen disulfito y formaldehído como medio de reducción.

20.

Ahora se ha descubierto que dichos inconvenientes pueden eliminarse muy fácilmente si en lugar de los colorantes de tina usuales se emplean colorantes de tina reactivos.

25.

En concepto de colorantes de tina reactivos deben entenderse los que reaccionan químicamente, por ejemplo por polimerización consigo mismos o por condensación con el género que se ha de teñir, es decir, los que pueden fijarse al género de manera tan sólida, que ni aún por medio de disolventes orgánicos es posible desprenderlos; y además los que presentan en una cadena alifática, cicliza-

30.



ble para formar un anillo pentagonal o hexagonal, un sustituyente dissociable. Los colorantes de esta índole contienen como agrupación reaccionable, por ejemplo, un grupo epoxi, una agrupación de etilenimina o etilenimida, un enlace doble situado en posición alfa, beta respecto a un grupo -CO o -SO<sub>2</sub> o un sustituyente lábil. Cabe mencionar un primer lugar los colorantes de esta índole solubles en agua que contienen un grupo etilenimino, un grupo acrílico, un grupo vinilsulfónico o un sustituyente lábil, fácil de disociar con arrastre del par de electrones de enlace y que puede presentarse varias veces en la molécula del colorante.

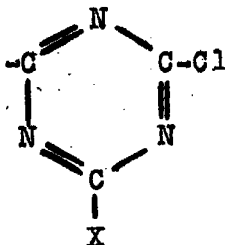
En concepto de sustituyentes lábiles, dissociables con arrastre del par de electrones de enlace, cabe mencionar por ejemplo los grupos sulfoniloxi enlazados alifáticamente (entre los que se han de entender, como es lógico, también los grupos de éster sulfúrico), por ejemplo un grupo HO-SO<sub>2</sub>-O enlazado alifáticamente y átomos de halógeno, en particular un átomo de cloro enlazado alifáticamente. Es conveniente que estos sustituyentes lábiles se hallen en posición gamma o beta de un radical alifático que esté unido a la molécula de colorante directamente, por medio de un grupo amino o un grupo -SO<sub>2</sub>, o bien al átomo de nitrógeno de un grupo de amida carboxílica o a un grupo de sulfonamida; en los colorantes que entran en consideración y que contienen átomos de halógeno como sustituyentes lábiles, estos átomos de halógeno sustituibles pueden hallarse también en un radical acilo alifático, por ejemplo en un radical acetilo o en posición beta de un radical propionilo, o de preferencia en un radical heterocíclico, y en este último caso entran



071207

en consideración los colorantes que presentan un anillo heterocíclico halogenado con dos a tres átomos de nitrógeno como componentes del anillo. En esta modalidad preferida de realización del procedimiento aquí expuesto deben emplearse, por lo tanto, los colorantes que contienen un átomo de cloro lábil, unido a un anillo heterocíclico, por ejemplo a un anillo pirimidínico, ftalacínico o piridacínico o, sobre todo, a un anillo triazínico. Cabe considerar, por ejemplo, los colorantes de tina que presentan un radical di- o tricloropirimidínico, un radical diclorotriazínico, un radical 2-fenil-4-cloro-1,3,5-triazínico o un radical difenoxitriazínico, y sobre todo los colorantes que presentan un radical monocloro-1,3,5-triazínico de la fórmula

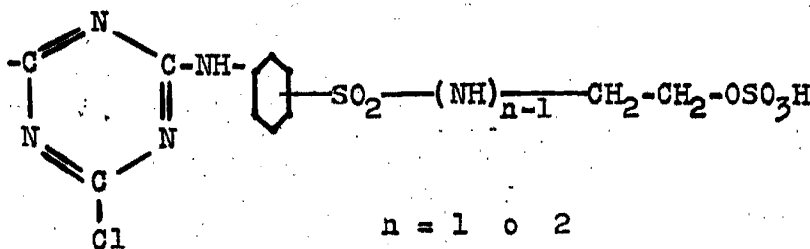
15.



20.

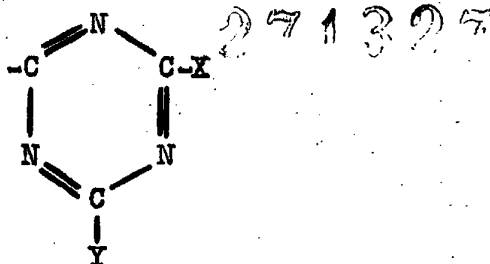
en la que X significa un grupo oxí o mercapto, eventualmente substituído, o de preferencia un grupo amino, eventualmente substituído. Entran en consideración los colorantes de tina que contienen un radical triazínico de la fórmula

25.



30.

o de la fórmula



5.

en la que

X significa un grupo  $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{S}}-\text{C}-\text{N}$  unido al

10.

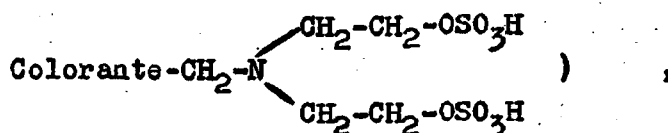
átomo de azufre o un grupo tiazolilmercapto e

Y significa un átomo de cloro o el mismo grupo que X.

También pueden emplearse colorantes de tina con grupos de cloroalquilo o, sobre todo, de sulfatoalquilo,

15.

y precisamente tanto compuestos que contengan grupos de beta-sulfatoetilo (por ejemplo, los de la fórmula



20.

como colorantes de tina con radicales sulfatoalquilo de más de dos átomos de carbono o respectivamente cuyas cadenas alquílicas estén interrumpidas por heteroátomos; estos compuestos se fijan también sólidamente a la celulosa en

25.

virtud de una reacción todavía no del todo aclarada. En el procedimiento aquí expuesto se emplean con ventaja colorantes que, gracias a la presencia de grupos ácidos lábiles o estables, como grupos sulfonamidos acilados, uno o varios grupos de éster sulfúrico o, sobre todo, grupos de ácido sulfónico, son solubles en medios acuosos.

30.



271347

El concepto "colorantes de tina" abarca aquí todos los compuestos tinables que pueden transformarse por reducción a una forma llamada "leuco" o tina, la cual presente mejor afinidad para las fibras de celulosa natural o regenerada que la forma no reducida y puede volverse otra vez, por oxidación, al sistema cromóforo primitivo. Como colorantes de tina apropiados cabe mencionar en particular los de la serie antraquinónica, por ejemplo los que contienen un anillo 9,10-dioxoantracénico inalterado, además de las antraquinonas que contienen todavía anillos carbocíclicos o heterocíclicos yuxtaposados o que se componen de varias unidades antraquinónicas, así como los colorantes de tina de la serie del ácido perilentetracarboxílico, del ácido naftalintetracarboxílico, de la serie pirenquinónica y los colorantes de tina indigoides.

10. Como colorantes de esta índole merecen citarse sobre todo los derivados monoacilamino y diacilamino, en particular los derivados benzoilamino de la antraquinona o, respectivamente, acilaminodiantraquinonas, acridonas, antrimidas, antrimidocarbazoles, acediantronas, dibenzantronas e isodibenzantronas, antantronas, flavantronas, pirantronas y derivados de la serie benzantronacridínica. Además de por lo menos una agrupación reaccionable, los colorantes que se han de emplear según este procedimiento pueden contener, como es lógico, los substituyentes usuales en los colorantes de tina, como por ejemplo átomos de halógeno, grupos alcoxi, grupos acilamino o grupos arilamino. La preparación de un gran número de estos colorantes de tina es ya conocida o puede efectuarse por métodos ya de sí conocidos,

15. Así, se pueden condensar compuestos tinables, como las

20.

25.

30.



271327

- aminoantraquinonas o los colorantes de tina que contienen un grupo  $-NH_2$  reaccionable, con tricoloropirimidina o con productos de condensación primarios a base de cloruro de triclanógeno que contienen 2 átomos de cloro y, en lugar
5. del tercer átomo de cloro del cloruro de triclanógeno, un radical orgánico, para formar valiosos productos de condensación que contienen todavía un átomo de cloro sustituible y son apropiados para teñir según el procedimiento que aquí se expone. Los grupos de los colorantes utilizables para este invento que presentan un grupo oxi sulfonilado se pueden preparar, por ejemplo, haciendo reaccionar 1 mol de un colorante que contiene grupos oxialquilo,
10. por ejemplo grupos beta-oxietilsulfónicos o grupos de N-oxialquilamida sulfónica, con haluros orgánicos de ácido sulfónico, por ejemplo cloruro de tosilo, cloruro de bencensulfonilo o cloruro de etansulfonilo, o con ácido sulfúrico concentrado, de manera que se acilen los grupos oxi.
- 15.

- Con las soluciones para fular que contienen colorantes de esta índole y además el álcali y el agente reductor necesarios, pueden teñirse en el fular géneros polihidroxilados, en particular celulósicos, de estructura fibrosa, y precisamente tanto fibras sintéticas, por ejemplo a base de celulosa regenerada (viscosa) como materiales naturales, por ejemplo el lino o sobre todo el algodón, y sus mezclas
20. y tejidos mixtos. Con esas soluciones, que contienen agentes fijadores de ácido, de preferencia álcalis inorgánicos como el hidróxido sódico o el hidróxido potásico, hidróxidos alcalinotérreos, metasilicatos alcalinos o fosfato trisódico, o bien álcalis más débiles como el carbonato sódico o el
25. carbonato potásico, y eventualmente también bases orgánicas,
- 30.



271327

- como el Triton B o la biciclo-(2,2,2)-trietilendiamina, así como medios reductores, se impregna el género que se ha de teñir, de preferencia en frío o a temperatura sólo moderadamente elevada, es decir, a 40° a lo sumo, y se le
5. exprime como de ordinario; para mayor conveniencia se exprime de modo que el género impregnado retenga de 0,5 a 1,3 partes de su peso inicial en solución colorante.
- Como medios de reducción pueden emplearse agentes muy reductores, como el bisulfito sódico, el bióxido de
10. tiourea, etc., o agentes poco reductores, como el sulfuro sódico o el sulfhidrato sódico, además de ácido hidroximetansulfónico y sus sales metálicas. La cantidad del agente reductor puede variar también dentro de amplios límites. En la mayoría de los casos basta una cantidad de agente
15. reductor notablemente más pequeña que las que se necesitan de ordinario para teñir con colorantes de tina o colorantes sulfurosos.
- La fijación, conforme a este invento, de los colorantes al género así impregnado se efectúa después de la
20. impregnación. Para ello pueden someterse, por ejemplo, los materiales impregnados con las soluciones de colorante indicadas y con álcali y agente reductor directamente a un tratamiento térmico por encima de 90°, de preferencia en presencia de vapor. Se prefieren tiempos de vaporización
25. de 30 segundos a 5 minutos con vapor saturado en una vaporizadora continua, en la vaporizadora Mather-Platt o en la vaporizadora Stern.
- Después de la fijación, se efectúa el acabado de la manera usual para los colorantes de tina, eventualmente
30. mente de manera continua en una máquina lavadora en ancho.



501067

Se recomienda enjuagar y enjabonar a fondo, para que desaparezcan las porciones de colorante no fijado por completo. Si se desea, puede efectuarse todavía como es costumbre en las tinturas con colorantes de tina, un tratamiento final ácido, reoxidante.

5.

Las tinturas obtenidas con colorantes de tina reactivos por el procedimiento aquí expuesto presentan extraordinaria igualdad, gran solidez a la mojadura y, por lo general, buena solidez frente a la acción de la luz.

10.

Sobre los procedimientos conocidos, el que aquí se expone presenta las ventajas principales siguientes:

a) modo operatorio más fácil, porque no se necesita ningún secado intermedio como en el procedimiento pad-steam de dos baños,

15.

b) no hay fenómenos de migración, porque no se efectúa ningún secado,

c) buena penetración en el género textil, a causa de la solubilidad en agua de los colorantes,

d) menor ensuciamiento, y por lo tanto limpieza más fácil,

20.

de las máquinas y los aparatos, a causa de la solubilidad en agua de los colorantes,

e) escasa substantividad de los colorantes aún en forma reducida, es decir, no hay tinturas no homogéneas,

f) posibilidad de emplear diversos agentes reductores (por ejemplo, también el económico sulfuro sódico),

25.

g) menor sensibilidad a la temperatura de las soluciones de fular,

h) preparación fácil de la solución de fular, que se realiza disolviendo los colorantes en agua (no es necesaria la dispersión),

30.



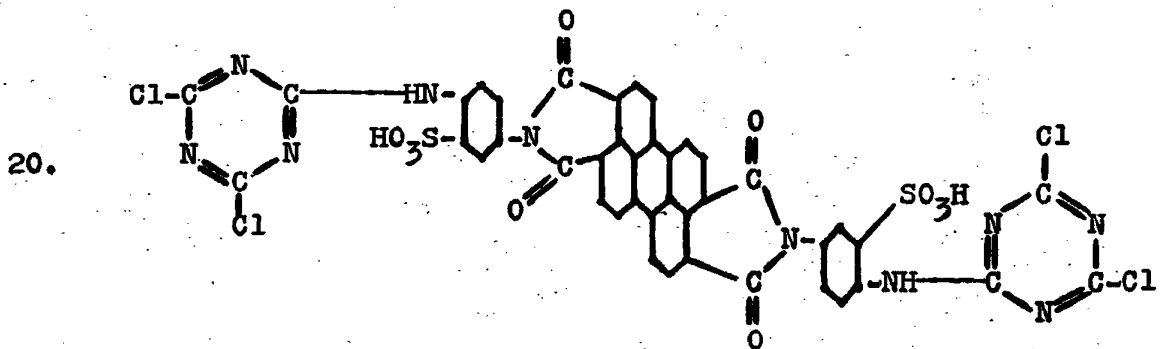
211347

- 1) tinación instantánea y completa durante la vaporización,
  - k) con los colorantes que son solubles en agua en forma oxidada, los baños de fular presentan, aún con reoxidación del colorante eventualmente reducido, mejor estabilidad,
- 5.
- l) las tinturas presentan después de la vaporización menor sensibilidad en las operaciones de tratamiento final respecto a la oxidación y a los jabones.

10. En los ejemplos que siguen, las partes significan, en tanto no se exprese otra cosa, partes en peso, y los porcentajes, porcentajes en peso; las temperaturas están registradas en grados Celsius. Los colorantes se indican por lo general como ácidos libres, pero se emplean como sales alcalinas.

15. EJEMPLO 1.

10 partes de derivado diclorado de la fórmula



25. se disuelven en 1000 partes de agua caliente, se enfrían a 20° y se tratan con 50 g/l de Na<sub>2</sub>S calcinado y 20 cc/l de solución de hidróxido sódico al 30%. Se impregna a 20° un tejido de fibras celulósicas, se le vaporiza a continuación durante 30 segundos y se le acaba como es costumbre para los colorantes de tina.

30.



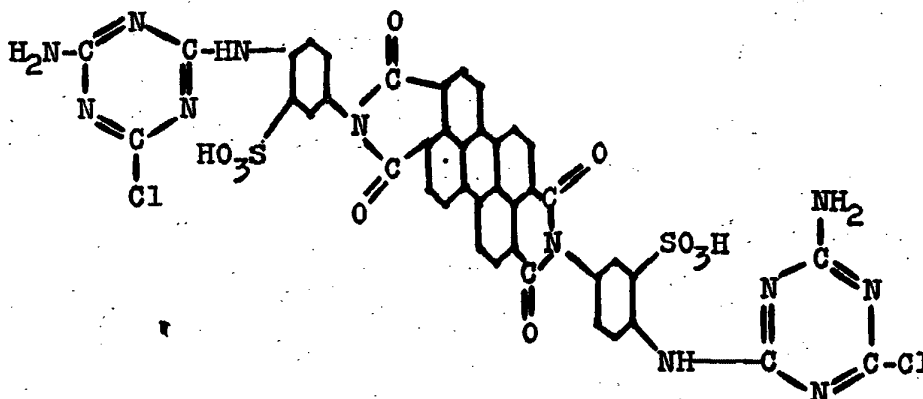
Se obtiene una tintura rojo brillante que es sólida al lavado en ebullición.

EJEMPLO 2.

20 partes del colorante de la fórmula

5.

10.



15.

se disuelven en 1000 partes de agua caliente, se enfrían a 30° y se tratan con 150 g/l de sulfuro sódico cristalizado y 20 cc/l de lejía sódica al 30%.

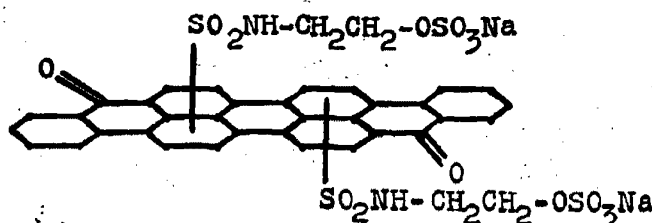
20.

Se impregna con la solución obtenida un tejido de algodón, se le vaporiza durante 30 segundos y luego se le oxida y acaba de la manera conocida. Se obtiene una tintura rojo brillante que es sólida al lavado en ebullición.

EJEMPLO 3.

15 partes del colorante de la fórmula

25.



30.

se agitan con un poco de agua fría y un poco de alcohol y, después de verter encima agua caliente, se disuelven por



4 1 3 4 7 18

ebullición. Después de enfriar hasta 30°, se trata con 50 g/l de sulfuro sódico calcinado, 30 g/l de bisulfito y 40 cc/l de lejía sódica al 30%.

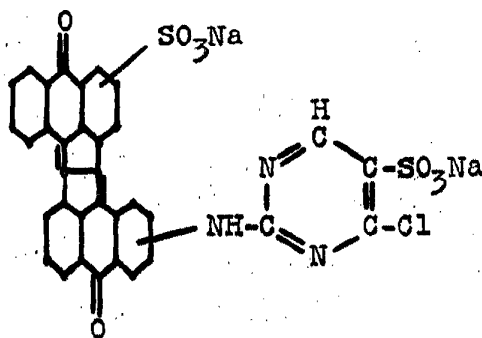
5. Después de impregnar un tejido de algodón, se le vaporiza durante 1 a 2 minutos. El acabado se efectúa de la manera conocida para las tinturas de tina.

Se obtiene una tintura azul, vivaz y sólida frente a la acción de la luz.

E J E M P L O 4.

10. Se impregna un tejido de algodón con una solución que contiene 15 g/l del colorante de la fórmula

15.



20. 30 g/l de sulfuro sódico calcinado, 30 g/l de bisulfito sódico y 30 cc/l de solución al 30% de hidróxido sódico. Después de la impregnación, se vaporiza el tejido durante 1 a 2 minutos. A continuación se enjuaga, se oxida, se enjabona en ebullición, se vuelve a enjuagar y se seca. Se obtiene una tintura parda sólida.

25.

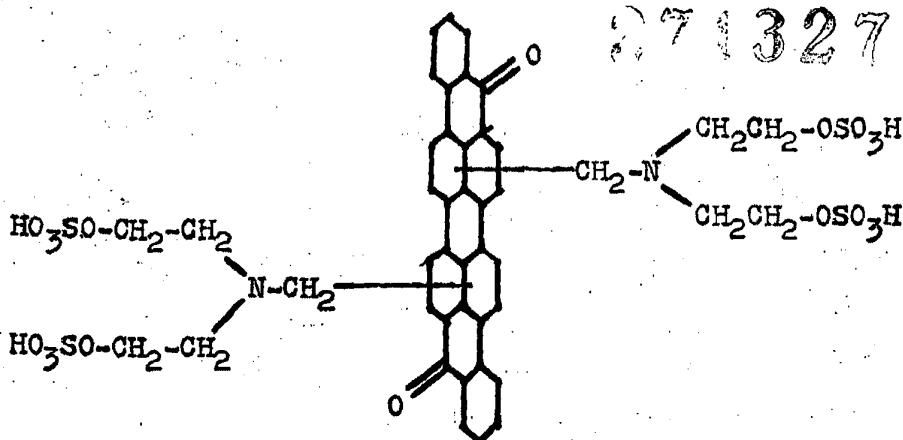
E J E M P L O 5.

10 partes del colorante de la fórmula



271327

5.



10.

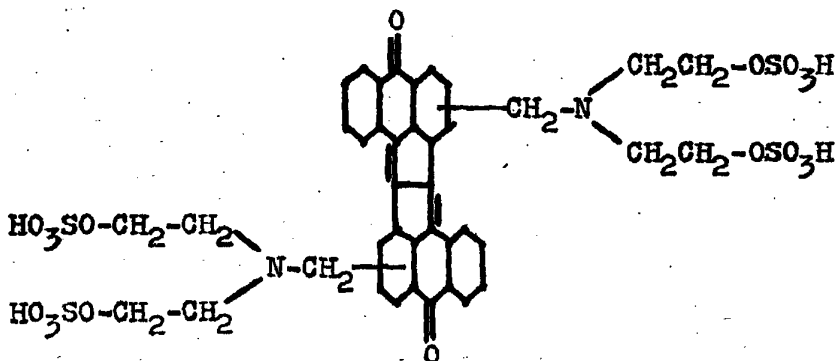
se disuelven en 1000 partes de agua caliente, se enfrían hasta 20° y se tratan con 20 g/l de sulfuro sódico calcinado, 20 cc/l de solución de hidróxido sódico al 30% y 20 g/l de bisulfito sódico. Se impregna a 20° un tejido de algodón, se vaporiza a continuación durante 45 segundos y se acaba de la manera usual para los colorantes de tina. Se obtiene una tintura azul que tira al rojo, sólida al lavado.

15.

Si en este ejemplo se emplean 10 g del colorante

20.

de la fórmula



25.

se obtiene una tintura pardoamarillenta, mientras que con los compuestos mencionados en la columna I de la tabla que sigue se obtienen tinturas de los matices indicados en la columna II.

30.

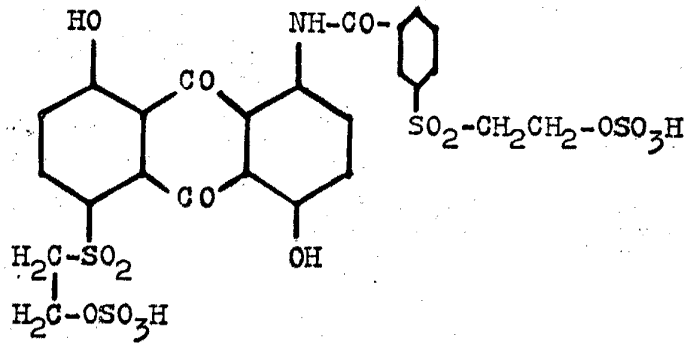


I

271327

II 18

5.



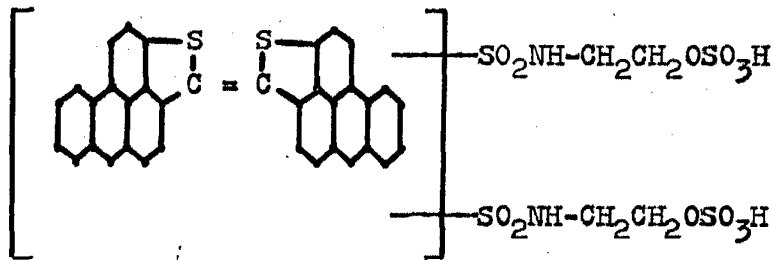
violado

10.

N-sulfatoetilamida del ácido aminodibenzantrondisulfónico

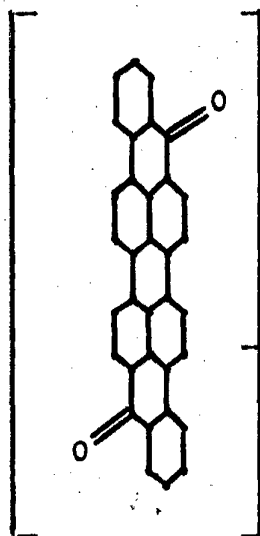
gris

15.



azul verdoso

20.



25.

(SO<sub>2</sub>NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SSO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub>

azul violado

30.





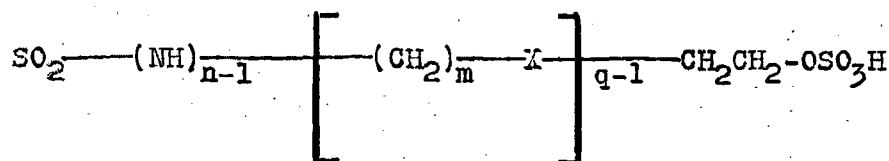
substituyente lábil un átomo de cloro enlazado alifáticamente.

5. Mejoras en conformidad con lo definido en la reivindicación 2, caracterizadas por el hecho de que se emplean colorantes con grupos sulfatoalquilo, en particular grupos de N,beta-sulfatoetilamida sulfónica o grupos sulfato-etilsulfónicos.

10. 6. Mejoras en conformidad con lo definido en una de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizadas por el hecho de que se emplean colorantes que presentan un radical pirimidínico halogenado.

15. 7. Mejoras en conformidad con lo definido en una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizadas por el hecho de que el género impregnado se vaporiza sin secado intermedio.

20. 8. Mejoras en conformidad con lo definido en una de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizadas por el hecho de que se emplean colorantes de tina que presentan en concepto de substituyente lábil una o varias agrupaciones de la fórmula



25. en la que

q y n significan sendos números positivos enteros, por valor de 2 a lo sumo,

m significa un número entero positivo y

X significa un átomo de oxígeno, un átomo de azufre o un puente de nitrógeno.

30.



271327

9. Mejoras en conformidad con lo definido en una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizadas, por el hecho de que se emplean en concepto de agente reductor sulfuros alcalinos o sulfhidratos.
5. 10. Mejoras en conformidad con lo definido en una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizadas por el hecho de que después de la fijación se efectúa una oxidación a fondo, enjuague y enjabonamiento.
10. 11. Mejoras en conformidad con lo definido en una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizadas por el hecho de que se tiñe celulosa.
12. Mejoras en el objeto de la patente principal Nº 266.792, por un procedimiento para teñir materiales polihidroxilados.
15. Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de diecisiete páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 18 de octubre de 1.961.

CIBA SOCIETE ANONYME.

20.

p. a.

JANRE ISERN MIRALLES

P. P.

R/pp.  
tr:sb