

341309

P A T E N T E
D E
I N V E N C I Ó N

por "PROCEDIMIENTO PARA ESTAMPAR FIBRAS NITROGENADAS", a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, domiciliada en BASILEA (Suiza).

- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a un procedimiento para estampar fibras nitrogenadas con colorantes solubles en agua o sólo dispersables en agua. Para ello se trata previamente el material fibroso con preparaciones acuosas que contengan por lo menos un agente reservador, afín a la fibra, para fibras de poliamida sintética. Luego se seca el género impregnado y se le estampa de la manera ordinaria.

5.

Fibras nitrogenadas aptas según el invento son sobre todo las de origen sintético. Particularmente aptas son las poliamidas sintéticas, como los productos

10.

de condensación de ácido adípico y hexametildiamina, los policondensados de épsilon-caprolactamo o los del ácido omega-aminoundecánico. Pueden hallarse en cualquier estado de elaboración; es decir, pueden hallarse en forma de filamento, de fibras de hebra o texturadas, de peinado, de tejido o de géneros de punto.

5.

Los colorantes deben ser solubles en agua o, por lo menos, dispersables en agua. Particular interés presentan los colorantes solubles en agua, por ejemplo los colorantes directos, los colorantes 1:1 complejos metálicos y en particular los colorantes para lanas ácidos y sin metal y los colorantes 1:2 complejos metálicos. En calidad de colorantes sólo dispersables en agua, entran sobre todo en consideración los llamados colorantes de dispersión, por ejemplo los del tipo de los colorantes 1:2 complejos metálicos. Por colorantes de dispersión se extienden los compuestos de color orgánicos que son solubles en agua a lo sumo en vestigios y que por lo tanto pueden aplicarse como dispersiones finas.

10.

15.

Las pastas de estampar que sirven para la aplicación de los colorantes expuestos antes contienen los complementos habituales, como por ejemplo agentes espesantes, agentes hidrotropos, solubilizantes, etc. La fijación de los colorantes se efectúa normalmente por vaporización.

20.

341309

- Por agentes reservadores afinas a la fibra, para fibras de poliamida sintética, se entienden los compuestos que impiden el ensuciamiento de las fibras con colorantes, ya sea al tñirlas o al lavarlas. Tales compuestos son por lo general solubles en agua, anionactivos y ya de sí conocidos. No deben presentar color propio, o por lo menos ser de un color tal que no altere en su color propio el material fibroso que se ha de tratar. Así, por ejemplo, en "Vorbehandlung und Färben von synthetischen Fasern" (Tratamiento preliminar y tinción de las fibras sintéticas), de H.U. Schmidlin, 1958, puede hallarse una reseña de tales productos. Debe entenderse, sin embargo, que dicha reseña no pretende ser completa y no ha de implicar la limitación de este invento al empleo de los compuestos enumerados en ella.
- 5.
 - 10.
 - 15.

- Particular interés merecen los productos de policondensación aniónicos, solubles en agua, de diarilsulfonas, que presentan un grupo hidroxílico fenólico por lo menos, con formaldehído. En calidad de componentes aromáticos entran en consideración los compuestos bicíclicos, pero sobre todo los monocíclicos, que presentan por lo menos un grupo hidroxílico fenólico. Junto al grupo hidroxílico pueden, sin embargo, hallarse también otros substituyentes, como grupos de ácido sulfónico, átomos de ha-
- 20.

341309

- lógeno o radicales alquílicos, en particular los de 1 a 4 átomos de carbono. Sumamente aptos son los compuestos del tipo del fenol, de los mono- o di-alquilfenoles (por ejemplo, de los cresoles o los xilnoles), de los mono- o di-halofenoles (por ejemplo, de los clorofenoles o los diclorofenoles), de la resorcina o de la pirocatequina.
- 5.

- “Las sulfonas se preparan a partir de los compuestos fenólicos mencionados antes por métodos ya de sí conocidos; por ejemplo, mediante reacción con ácido sulfúrico a temperatura elevada. En tal caso es también posible emplear mezclas de los componentes aromáticos que se han expuesto.
- 10.

- Estas sulfonas se someten a la policondensación con formaldehído, para lo cual se procede según métodos ya conocidos, por ejemplo actuando en medio ácido o alcalino a temperatura elevada. Pero la condensación no necesita efectuarse exclusivamente con sulfonas, sino que puede realizarse también con mezclas de sulfonas y ácidos sulfónicos de los compuestos fenólicos que antes se han expuesto. Si este es el caso, el producto de la policondensación ha de contener por lo menos 30% en moles, y preferentemente 40% en moles a lo menos, de sulfona. En cambio, si se someten a la policondensación exclusivamente sulfonas, se sulfonan éstas antes de la condensación o los
- 15.
- 20.

341309

- policondensados después de ella. En tal caso es también posible introducir grupos de ácido sulfónico tanto antes como después de la condensación con formaldehído. A causa de su buena asechibilidad y eficacia, se prefieren especialmente los policondensados de sulfonas cuyos compuestos hidroxílicos aromáticos son fenol, cresoles o xilenoles.
- 5.

- La aplicación de estos agentes reservadores se efectúa en el tratamiento previo del procedimiento de fulardeo o, preferentemente, del procedimiento de extracción. Para ello se emplean temperaturas de 10 a 130°C, y preferentemente de 80 a 100°C. A continuación, se seca el material fibroso así tratado. El índice de pH de las preparaciones puede hallarse en el campo ácido, neutro o alcalino; pero de preferencia es ácido, más exactamente de 3 a 5, o neutro. El pH ácido se obtiene por adición de ácidos inorgánicos, pero en particular orgánicos y de peso molecular bajo.
- 10.
- 15.

- Las cantidades en que se emplean los agentes reservadores oscilan dentro de amplios límites y en el procedimiento de fulardeo son de 0,1 a 10% respecto al líquido de impregnación, o de 0,1 a 10%, y preferentemente de 0,5 a 3%, respecto al material fibroso cuando se actúa por el procedimiento de extracción.
- 20.

341309

Además de los agentes reservadores, las preparaciones pueden contener también aclaradores ópticos, blanqueadores (como, por ejemplo, agentes de reducción) o también otros aditivos usuales.

5. La ventaja del procedimiento radica en que con el tratamiento se necesita una cantidad de agente reservador menor que cuando la adición de éste se efectúa en el baño de lavado. La adición tiene por consecuencia que en la operación de lavado el fondo blanco no se ensucia por causa del colorante no fijado.
- 10.

En los ejemplos que siguen, las partes significan partes en peso.

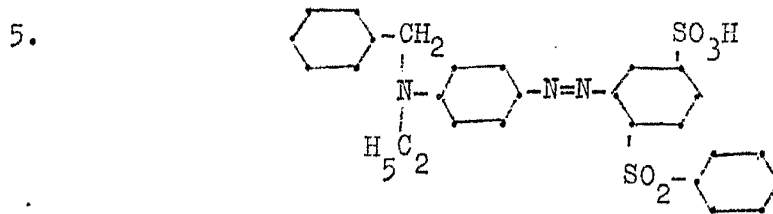
EJEMPLO 1.

15. Se trata un género de punto texturado, hecho de un condensado de ácido adípico/hexametilendiamina. El tratamiento dura 30 minutos. El baño presenta una proporción de licor de 1:40, una temperatura de 80°C, un pH de 3,5 (ajustado con ácido acético) y una adición de 2%, respecto al peso de fibra, del policondensado, que se describe más abajo, de un producto de reacción de fenol/ácido sulfúrico con formaldehído. A continuación se enjuaga brevemente y se seca.
- 20.

341309

El género así tratado preliminarmente se estampa luego con una pasta de estampar de la composición siguiente:

30 partes del colorante de la fórmula



50 partes de tiourea

50 partes de tiodietilenglicol

10. 510 partes de agua

300 partes de solución acuosa al 12% de una harina de pepitas de algarroba, modificada, corriente en el comercio, y

60 partes de tartrato amónico de 15% Bé.

15. El género estampado se seca y se vaporiza a 102°C durante 20 minutos en una vaporizadora ordinaria. Por último, después de enjuague frío, se lava en un baño a 50°C que contiene en 1000 partes de agua 2 partes de un deter-

341309

gento sintético cualquiera y se vuelve a enjuagar brevemente en frío. Se obtiene un estampado de color anaranjado brillante. Los lugares no estampados quedan blancos, mientras que sí se lava un estampado que no haya sido tratado preliminarmente aparece una clara tinción indeseada de las partes blancas.

5.

Preparación del agente reservador:

A una suspensión de 100 g de 4,4'-dihidroxi-difenilsulfona en 50 g de anhídrido acético se añaden a gotas, agitando y a la temperatura ambiente, 50 g de ácido sulfúrico concentrado. Se aumenta la temperatura hasta unos 100°C y al cabo de 6 horas se añaden en porciones 300 cc de agua, al mismo tiempo que se destilan 311 cc de líquido bajo presión reducida. La mezcla de reacción que queda se combina con la mezcla de reacción que se origina al preparar ácido o-cresol-4-sulfónico en 75 g de anhídrido acético con 70 g de ácido sulfúrico concentrado. A la combinación de ambas mezclas se añaden 80 g de solución acuosa de formaldehído al 30% y luego se mantiene el conjunto a temperatura de 100 a 105°C durante 5 horas. A continuación se deja enfriar y se trata el producto de condensación viscoso, que está constituido en el 40% molar por ácido 4,4'-dihidroxi-difenilsulfon-3-sulfónico y en el 60% molar por ácido o-cresol-4-sulfónico, con solución de hidróxido sódico al 30%, hasta alcanzar el pH de 7. El producto

10.

15.

20.

341309

originado puede diluirse con agua como se quiera.

5. Se obtiene un producto de propiedades igualmente buenas si se sulfona con 100 g de ácido sulfúrico concentrado una suspensión de 200 g de 4,4'-dihidroxidifenilsulfona en 100 g de anhídrido acético, se añaden 300 cc de agua y se destilan 283 cc de líquido. Si se combina este producto de reacción con la mezcla de reacción que se origina al preparar ácido o-cresol-4-sulfónico a partir de 21,6 g de o-cresol en 25 g de anhídrido acético con 25 g de ácido sulfúrico concentrado y se procede a la condensación de ambos componentes con 80 g de solución acuosa de formaldehído al 30%, se obtiene un producto constituido en el 80% molar por sulfona.
- 10.

EJEMPLO 2.

15. Un género de punto texturado, hecho de poliámidas 6,6, se impregna en un fular con una preparación que contiene 20 partes del agente reservador que se indica más abajo por 1000 partes de agua, se exprime al 90% aproximadamente y a continuación se seca a 80°C.

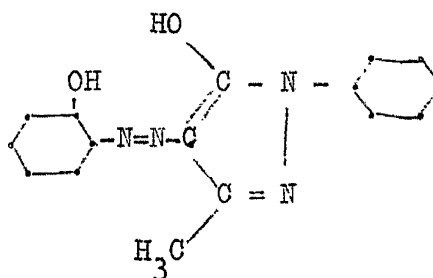
20. El material así tratado preliminarmente y secado se estampa con una pasta de estampar de la composición siguiente:

= 10 =

341309

30 partes del complejo 1:2-crómico del colorante de la fórmula

5.



10.

50 partes de tiourea

50 partes de tiodietilenglicol

510 partes de agua

300 partes de solución acuosa al 12% de una harina de pepitas de algarroba modificada, corriente en el comercio, y

60 partes de tartrato amónico de 15 Bé.

15.

Se seca el género estampado y se le vaporiza a 102°C durante 20 minutos en una vaporizadora ordinaria. Luego se le enjuaga en frío, se le lava a 60°C en un baño que contiene por 1000 partes de agua 2 partes de un detergente sintético cualquiera y se le vuelve a enjuagar en frío. Se obtiene un estampado de color rojo escarlata, en el que las partes no estampadas se mantienen blancas,

341309

mientras que en el lavado de un estampado que no haya sido tratado preliminarmente aparece una manifiesta tinción de las partes blancas.

Preparación del agente reservador:

5. A una suspensión de 70 g de 4,4'-dihidroxi-difenilsulfona en 35 g de anhídrido acético se añaden a gotas, con agitación y a la temperatura ambiente, 35 g de ácido sulfúrico concentrado. Se aumenta luego la temperatura hasta 98-100°C y se la mantiene a este nivel durante 6 horas. A continuación, con una presión de 30 a 50 mm de columna de mercurio, se añaden por porciones 75 cc de agua. Al mismo tiempo se destilan 83 cc de líquido de la mezcla reaccional. El resto de la mezcla reaccional se diluye con otros 20 cc de agua, se trata con 20 g de solución acuosa de formaldehído al 30% y se calienta durante 5 horas a temperatura de 100 a 105°C. A continuación se deja enfriar y se trata con solución de hidróxido sódico al 30% el producto viscoso de la condensación,
- 10.
15. hasta alcanzar un pH de 7. El producto originado puede diluirse con agua como se quiere.

- Se obtiene un producto de propiedades semejantes si, antes de la adición del formaldehído, se ajusta la mezcla reaccional a pH de 8 a 8,5 con solución al 30% de hidróxido sódico.
- 20.

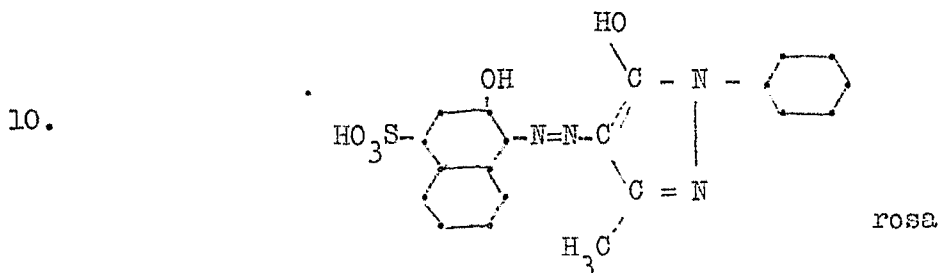
341309

EJEMPLO 3.

Se trata preliminarmente de acuerdo con las indicaciones del ejemplo 1 un género de punto de urdimbre.

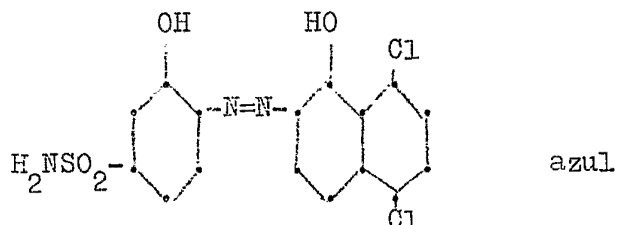
5. Si se efectúa la estampación con una pasta de estampar como la que se describe en el ejemplo 1, pero que en lugar del colorante citado allí contenga

30 partes del complejo 1:1-crómico del colorante de la fórmula



o bien

15. 30 partes del complejo 1:2-crómico del colorante de la fórmula



se obtienen resultados igualmente ventajosos.

341309

N O T A

Descrito el objeto de la invención, se declara nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridades de las solicitudes de las patentes suizas nº 8088/66 del 3 de Junio de 1966 y nº 6699/67 del 10 de Mayo de 1967, existiendo en ambas unidad de invención.

5.

1. Procedimiento para estampar fibras nitrogenadas, con colorantes solubles en agua o dispersables en agua, caracterizado por tratarse preliminarmente las fibras con preparaciones acuosas que contienen a lo menos un agente reservador afín a la fibra, para fibras sintéticas de poliamida, secarse las fibras impregnadas y luego estamparse de la manera ordinaria.

10.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que las fibras se tratan preliminarmente por el procedimiento de extracción, en baño ácido, a temperatura de 80 a 100°C.

15.

3. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado en que el baño presenta una temperatura de 80 a 100°C y un pH de 3 a 5.

4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por estamparse fibras de poliamida sintética.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por emplearse colorantes para lana ácidos y sin metal.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por emplearse colorantes complejos 1:2 de metal, solubles en agua.
10. 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por emplearse, en calidad de agentes reservadores, productos aniónicos y solubles en agua de policondensación de diarilsulfonas, provistas de un grupo hidrofílico fenólico a lo menos, con formaldehído.
15. 8. Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado por emplearse las diarilsulfonas que se derivan de hidroxiarilos monocíclicos.
9. Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado por emplearse dihidroxi-difenilsulfonas.

10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 7 a 9, caracterizado por emplearse productos de la policondensación de dihidroxi-difenilsulfonas y ácidos hidroxibencensulfónicos que contienen por lo menos 30% molar de sulfona.

5.

11. Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado por emplearse productos de la policondensación de ácidos sulfónicos de dihidroxi-difenilsulfonas.

10.

12. Procedimiento para estampar fibras nitrogenadas.

Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de 15 hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras, acompañadas de la documentación correspondiente.

15.

Madrid, a 2 de junio de 1967

p.a.

J A I M E I S E R A

D. D.

Firmado: ROQUE SANZ HERRERO