

352435

PATENTE DE INVENCION
=====

Case 2663/a.

17/Dr.Po/BS.



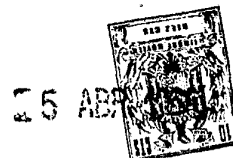
Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para teñir mezclas de fibras de
celulosa y de poliéster"

Solicitante: SANDOZ, A.G.,
entidad suiza, residente en
Basilea, Suiza.

El teñido de mezclas de fibras de celulosa
y fibras de poliéster con colorantes reactivos y de
dispersión según el procedimiento de un solo baño
ya es conocido (Patente francesa 1.377.781). Este
5. procedimiento, en el cual se emplean como máximo



5. 5 gramos de un agente de fijación básico por litro de flota de tejido es, en comparación con el procedimiento de dos baños, más ahorrativo de tiempo y permite, en un mismo periodo de tiempo, una mayor producción, pero exige colorantes estables al alcali, especialmente colorantes de dispersión, y trabaja por lo tanto satisfactoriamente solo con colorantes de dispersión seleccionados.
10. Se ha descubierto ahora que se puede evitar este gran inconveniente si el procedimiento de arriba se realiza en dos etapas, efectuándose el teñido, en la primera etapa, con colorantes reactivos bajo condiciones alcalinas y a temperaturas hasta 100°C y, en la segunda etapa, con colorantes de dispersión bajo condiciones débilmente ácidas a unos 100°C con un vehículo o a temperaturas superiores a los 100°C bajo presión.
15. El nuevo procedimiento para el teñido de mezclas de fibras de celulosa nativa o regenerada y fibras de poliéster con colorantes reactivos y de dispersión se caracteriza porque primeramente se tiñen las fibras de celulosa con los colorantes reactivos en presencia de por lo menos una sal neutra y de máximo 20 g por litro de flota de teñido de un agente de fijación básico a temperaturas de 40 hasta 100°C en la zona pH de 8,5 hasta 13, preferentemente 10 hasta 13, después de lo cual se reduce el valor pH de la flota de teñido a 4 hasta 7, se agrega el colorante de dispersión y se tiñen las fibras de poliéster.
- 20.
- 25.
- 30.



-3-

5. Como celulosa natural entra en consideración, por ejemplo, el algodón, el lino, el cáñamo, el yute o el ramio. Bajo celulosa regenerada se ha de entender, por ejemplo, la celulosa, el rayón de viscosa y el rayón cuproamónico.

10. Las fibras o hilos de estos productos, o los tejidos, tricotados, vellones y otros materiales textiles obtenidos de estas fibras se pueden teñir según el nuevo procedimiento, que pertenece a la clase de los así llamados procedimientos de extracción. Las fibras e hilos se tiñen como mezclas sueltas con fibras de poliéster, especialmente con aquellas de productos de policondensación de ácido tereftálico y glicoles, preferentemente etilenglicol ó 1,4-bis-(hidroximetil)-ciclohexano o también en forma de tejidos mixtos de celulosa-poliéster. El baño de teñido contiene, además de los colorantes reactivos para la celulosa nativa o regenerada, colorantes de dispersión para las fibras de poliéster contenidas en la mezcla.

15.

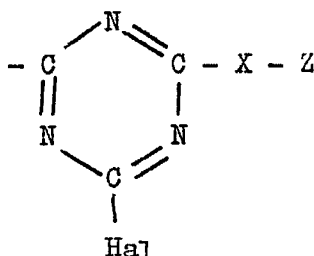
20.

25. Como colorantes reactivos entran en consideración los colorantes que contienen un sustituyente facilitador del enlace químico con el sustrato, por ejemplo, un átomo de halógeno fácilmente disociable como anión, preferentemente un átomo de cloro o de bromo, o un radical disociable como anión, por ejemplo, $-O-SO_3H$, ó un enlace C-C múltiple fácilmente capacitado para la adición.

30. Pueden pertenecer a la serie azoica, antraquinónica, ftalocianínica o nitro y contienen por ejemplo,



5. a) como mínimo un radical di- o tricloro enlazado a través de un átomo de oxígeno o de azufre o a través de un radical imino, en caso dado sustituido, o bien di- ó tribromopirimidílico, o bien 2,4-dicloro-6-metil- ó 2,4-dibromo-6-metil-, 2,4-dicloro- ó 2,4-dibromopirimidil-5-metilénico ó
10. b) un radical enlazado a través de un átomo de oxígeno o un átomo de azufre o un radical imino, en caso dado sustituido, de fórmula



- en la que Hal significa cloro o bromo, X es un átomo de oxígeno o un átomo de azufre o un radical imino, en caso dado sustituido, y Z un átomo de hidrógeno o un resto de alquilo, cicloalquilo, arilo o aralquilo, en caso dado sustituido, ó
15. c) Un radical 4,6-dicloro- ó 4,6-dibromo-1,3,5-triazinil-2 enlazado a través de un átomo de oxígeno o de azufre o un radical imino, en caso dado sustituido, ó
20. d) uno de los radicales $-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{SO}_3\text{H}$ ó $-\text{SO}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$, ó
- e) un radical $-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{SO}_3\text{H}$, ó
- f) un radical 2,3-dicloro-quinoxalil-6-carbonilo enlazado a través de un radical imino, en caso



dado sustituido, un radical 4-(4',5'-dicloro-
piridazon-6'-il-1')-fenil-carbonilo ó un radi-
cal β -(4',5'-dicloro piridazon-6'-il-1')-pro-
pionilo, ó

5. g) un radical β -cloro-, β -bromo- ó β -sulfato-
propionilo o acrililo enlazado a través de un
radical imino, en caso dado sustituido.

Tales colorantes se han descrito, por
ejemplo, en las patentes siguientes:

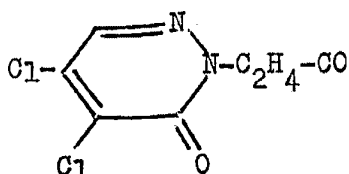
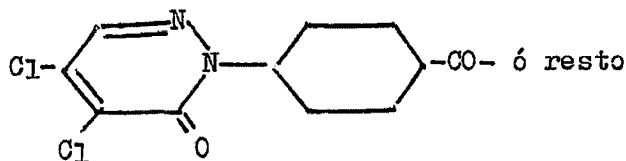
10. a) Patente francesa 1.221.621 (Resto dicloro- o dibro-
mopirimidilamino)
Patente belga 578.742 } (Resto tricloro- ó tri-
bromopirimidilamino)
Patente austriaca 214.546 }
15. Patente belga 589.972 (Resto 2,4-dicloro- ó
2,4-dibromo-6-metil-
pirimidil-5-metilen-
amino)
20. b) Patente belga 559.944; 559.945 } (Resto 4-halógeno-
560.734; 563.864 } 1,3,5-triazinil-2
560.791; 795 } sustituido en la
posición 6)
- c) Patente francesa 1.180.974 (Resto 4,6-dicloro- ó
bién 4,6-dibromo-1,3,5-
triazinil-2)
25. d) Patente inglesa 981.195 (Resto $-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$
 $-\text{SO}_3\text{H}$ ó $-\text{SO}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$)
- e) Patente francesa 1.192.412 (Resto $-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$
 $-\text{O}-\text{SO}_3\text{H}$)
30. f) Patente francesa 1.318.843 (Resto 2,3-dicloro-qui-
noxalil-6-carbonilo)

25 ABR 1913



-6-

Patente francesa 1.269.147 (Resto



g) Patente belga 565.279 (Resto β -cloropropionilo ó acrililo)

5. Se dá preferencia a aquellos colorantes reactivos que, desde un baño que contienen sales neutras, penetran en grado prácticamente suficiente en la celulosa.

10. Como ejemplo para este concepto conocido a los peritos en la materia sirva la indicación de que se emplean colorantes que, en presencia de unos 20 g ó más de sulfato sódico o cloruro sódico por litro de flota de teñido, penetran en celulosa.

15. Colorantes reactivos especialmente interesantes son aquellos que llevan uno de los radicales reactivos descritos bajo a) ó b) y en presencia de unos 40 hasta 80 g de sulfato sódico o cloruro sódico por litro de flota de teñido en la zona pH de 10 hasta 13 penetran en las fibras de celulosa de manera que el baño de teñido quede prácticamente agotado.

20.



- Los colorantes de dispersión a emplear pueden pertenecer, por ejemplo, a la serie monoazoica, disazoica, antraquinónica, nitro, estirfílica o ftaloquinónica. Forman dispersiones estables en las flotas de teñido débil hasta muy débilmente ácidas a la temperatura de teñido y poseen buena afinidad para con las fibras de poliéster y buena solidez a la luz. Su punto de fusión se encuentra casi siempre por encima de los 100°C, por lo general hasta por encima de los 140°C [J. Soc. Dyers and Colourists 70, Tabla en las págs. 69-71 (1954) y 74, pág. 389 Discusión (1958)]; su solubilidad en agua a 80° asciende por lo general como máximo a 100 mg/litro, es decir, 1:10.000 [J. Soc. Dyers and Colourists 70, 69-71 (1954)] y preferentemente entre unos 0,2 y 50 mg/litro. No contienen radicales ionizantes tales como -COOH y -SO₃H, ni tampoco radicales que bajo las condiciones de teñido se pudieran transformar fácilmente en -COOH ó SO₃H.
5. Tales colorantes de dispersión se describen, por ejemplo, en las siguientes publicaciones:
J. Soc. Dyers and Colourists 70, 68-75 (1954)
J. Soc. Dyers and Colourists 75 141-147 (1959)
Can. Textile J. Mayo 1, 1959; 49-59
10. Am. Dyestuff Reporter 48 N° 14 35-47 13 Julio 1959
Am. Dyestuff Reporter 49 N° 15 600-605 22 Agosto 1960
Ullmann Enzyklopädie der technischen Chemie - Tomo 3
726-8 (1953) Colorantes antraquinónicos
Tomo 4 128-9 (1953) Colorantes azoicos
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



- Patente francesa 1.167.704; 1.177.337; 1.207.000; } Colo-
 1.220.190; 1.222.237; 1.226.501; } ran-
 1.237.149; 1.264.972; 1.280.998; } tes
 1.281.023; 1.291.988; 1.261.580; } azoi-
 cos
- 5. Patente 75.125; 76.452; 78.167
- Patente francesa 1.163.682; 1.218.936; 1.225.449 -
 Colorantes antraquinónicos
- Patente francesa 1.129.460; Patente inglesa 1040607 -
 Colorantes nitro
- 10. Patente alemana DRP 677.641; Patente inglesa 843644 -
 Colorantes estirílicos
- Como agentes de fijación básicos entran aque-
 llos en consideración cuyas soluciones acuosas a 20°C
 muestran un valor pH de 8,5 como mínimo, por ejemplo,
- 15. hidróxido sódico, hidróxido potásico, hidróxido de
 litio, carbonato sódico, carbonato potásico, bicarbo-
 nato sódico o potásico, ó fosfato trisódico ó un si-
 licato sódico o potásico con una proporción molar
 $SiO_2:Na_2O$ ó K_2O de 1:1 hasta 3,5:1, por ejemplo, un
- 20. metasilicato sódico o potásico ó silicato sódico o
 potásico.
- Como sales neutras entran en consideración ,
 por ejemplo, el cloruro o sulfato sódico así como
 el cloruro o sulfato potásico.
- 25. La parte celulósica se tiñe a temperaturas
 de 40°C hasta 100°C, preferentemente de 80 hasta 95°C,
 en una proporción de flota de aproximadamente 1:4
 hasta 1:30, preferentemente desde 1:5 hasta 1:15.
 La cantidad del agente de fijación básico deberá es-
 tar dimensionada de manera que la totalidad del hi-
- 30.



- drógeno halogenado que se libera durante la fijación quede ligado y el valor pH de la flota de teñido se mantenga en por lo menos 10. Aquí se ha de tener en consideración que en las proporciones de flota
5. pequeñas, por ejemplo 1:4 hasta aproximadamente 1:8, y grandes concentraciones de colorante reactivo, por ejemplo 5-10% con relación al material a teñir, la cantidad en agente de fijación básico por litro deberá ser superior que en las proporciones de flota medias o hasta grandes. Por lo general, es suficiente una adición de solo 2 hasta 20 g de carbonato sódico o potásico ó fosfato trisódico o de 0,2 hasta 1,2 g de hidróxido sódico o potásico por litro de flota de teñido. La duración del teñido asciende como mínimo
10. a unos 15 minutos y, por lo general, a 30 hasta 60 minutos; depende del colorante reactivo empleado, de la fibra de celulosa a teñir, de la temperatura del baño de teñido, de la cantidad de álcali y de la alcalinidad de la solución .
15. Terminado el teñido de la parte celulósica se reduce el valor pH a 4 hasta 7, preferentemente a 5 hasta 6,5, mediante adición de un ácido, tal como ácido acético, ácido sulfúrico, ácido fósforico o cualquier otro ácido empleado en el teñido, ó de
20. una sal ácido, tal como hidrogenosulfato sódico o potásico o, preferentemente de un fosfato primario de fórmula MeH_2PO_4 , en la que Me significa un metal alcalino (sodio, potasio), amonio o también un resto alquilamínico de baja molecularidad ($CH_3-NH_3^+$, $(CH_3)_2NH_2^+$, etc.)
- 25.
- 30.



5 APR 1968

-10-

- Cuando el álcali está neutralizado y el valor pH se encuentra en la zona de 4 hasta 7, se agrega el colorante de dispersión, por ejemplo, en forma de un preparado de colorante dispersado en agua ó también en forma de una solución en un disolvente orgánico adecuado o mezcla de disolventes, y la parte poliéster se tiñe en presencia de un vehículo, por ejemplo, de un benceno clorado o de 1-hidroxí-2-fenilbenceno o de una mezcla de tereftalato de dimetilo, benzolaminobenceno o sulfato sódico, a temperaturas de 95° hasta 100°C, o bien a la temperatura de ebullición de la flota de teñido, o sin vehículo a temperaturas superiores a los 100°, por ejemplo, a 110° hasta 140°C, preferentemente a 120-130°C, bajo presión.
- 5.
- 10.
- 15.

- En el caso de teñidos claros, para los que se emplea menos de 1,0 hasta 1,5% (referido al material a teñir) de un preparado de teñido sólido con aproximadamente 30 - 35% de colorante, aproximadamente 50% de agente dispersante y 15 - 20% de diluyente, ó cuando se emplean colorantes de dispersión líquidos, es recomendable agregarle al baño de teñido, antes de la adición del colorante de dispersión, aproximadamente 0,5 hasta 2,0 g de un agente dispersor por litro de flota.
- 20.
- 25.

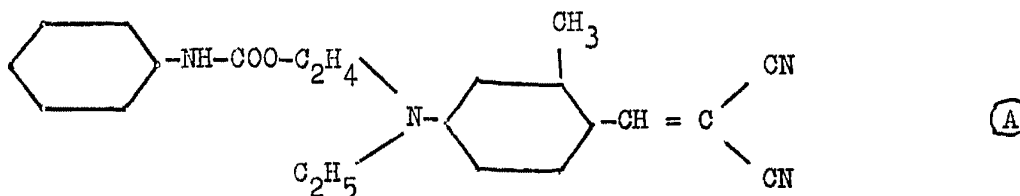
- Las fibras o tejidos teñidos se enjuagan en la forma usual, en caso dado se lavan con jabón y carbonato sódico o con un detergente aniónico o no ionógeno y carbonato sódico, se enjuaga de nuevo y se seca.
- 30.
- Al emplear 1-hidroxí-2-fenilbenceno como vehículo es



indicado calentar las fibras secas aún durante breve tiempo, por ejemplo, durante 1 minuto, a 190-200°C, para retirar totalmente el 1-hidroxí-2-fenilbenceno.

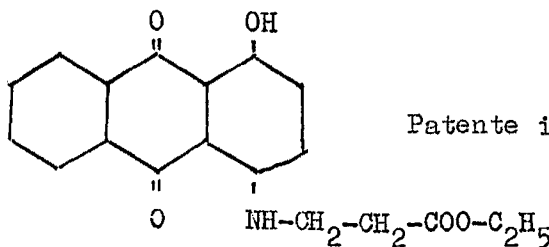
5. Los teñidos están intensos y tienen buenas solidez a la luz, al sublimado, a la termofijación y a la limpieza en seco, así como excelentes solidez al agua, al lavado (hasta 100°C), al sudor y al frote.

10. En comparación con el procedimiento descrito en la patente francesa nº 1377781 posee el presente procedimiento la ventaja de que se pueden emplear todos los colorantes de dispersión, también aquellos que son inestables bajo calor a las soluciones alcalinas. Por ejemplo son excelentemente adecuados los colorantes de las fórmulas



Patente inglesa 843 644, Ejemplo 1, párrafo 5

y



Patente inglesa 841 927, ejemplo 33,



para teñir según el nuevo procedimiento, mientras que según el procedimiento conocido el colorante (A) se destruye totalmente y el colorante (B), posiblemente debido a saponificación del radical éster al radical -COOH solo penetra débilmente en las fibras de poliéster.

5.

Las partes mencionadas en los ejemplos son partes en peso y por porcentajes porcentos en peso. Las temperaturas se indican en grados centígrados.

10.

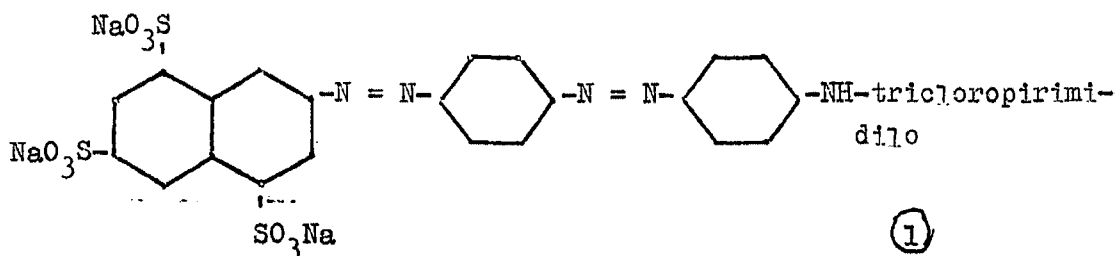
Ejemplo 1 -

En un baño caliente a 60° de
500 partes de agua,

1 parte de m-nitrobenzenosulfonato de sodio,
20 partes de sulfato sódico calcinado,

15.

2,5 partes de carbonato sódico calcinado y
1 parte del colorante de fórmula



se introducen 100 partes de un hilo mixto de 33 partes de celulosa regenerada y 67 partes de tereftalato polietilénico.

20.

La flota en circulación se mantiene durante 15 minutos a 60°, después se aumenta en el transcurso de 30 minutos a 85° y se mantiene durante otros 30 minutos a esta temperatura. Seguidamente se le



5 ABR. 1965

-13-

añaden a la flota en circulación 15 partes de fosfato sódico primario ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y 2 partes de un preparado de teñido de

5. 35% del colorante 2,6-dicloro-4-nitro-4'-(N β -cianetil-N-(β -acetoxietilamino)-1,1'-azobenceno, (2),

25% de dinaftilmetandisulfonato de sodio,

20% de cetilsulfato de sodio y

20% de sulfato sódico calcinado

10. y en el plazo de 30 minutos se aumenta la temperatura de la flota a 130°. Se tiñe durante 1 hora a esta temperatura y se enfría entonces en el plazo de 20 minutos a 80°. El hilo así teñido se enjuaga en caliente, se saponifica durante 20 minutos a temperatura de ebullición, se enjuaga en caliente y en frío y finalmente se seca. El teñido amarillo-naranja es sólido a la luz y muy sólido al lavado.
- 15.

Ejemplo 2 -

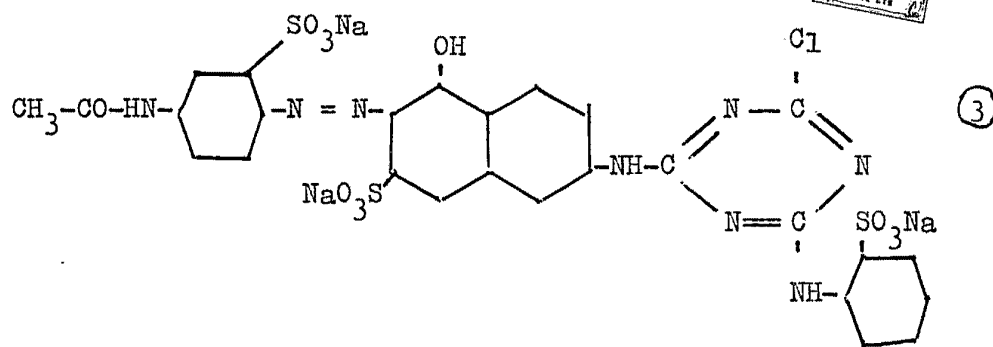
20. 100 partes de un hilado mixto de 33 partes de algodón y 67 partes de poliéster se introducen en un baño de

1500 partes de agua de 60°,

1,5 partes de m-nitrobenceno-sulfonato de sodio,

60 partes de sulfato sódico calcinado,

25. 7,5 partes de fosfato trisódico ($\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) y 0,8 partes del colorante de fórmula



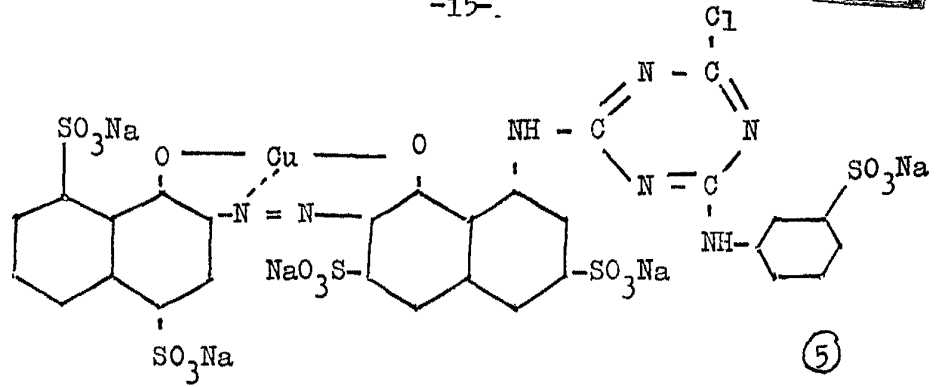
La flota en circulación se mantiene durante 15 minutos a 60°, después se calienta en el plazo de 30 minutos a 85°. Se tiñe durante otros 30 minutos a esta temperatura y seguidamente se agregan

5. 9,5 partes de fosfato sódico primario y 2 partes de un preparado de teñido de 35% del colorante 2-cloro-4-nitro-4'-(N-β - cianetil-N-β-acetoxietilamino)-1,1'-azobenceno, (4),
 10. 25% de dinaftilmetandisulfonato de sodio, 20% de cetilsulfato de sodio y 20% de sulfato sódico calcinado
- y el teñido se termina en la forma descrita en el ejemplo 1. El teñido rojo escarlata obtenido es muy sólido a la luz y al lavado.
- 15.

Ejemplo 3 -

- En un baño de
- 3000 partes de agua
- 6 partes de m-nitrobenceno-sulfonato de sodio,
20. 120 partes de sulfato sódico calcinado, 1,2 partes de hidróxido sódico y 0,9 partes del colorante de fórmula

5 APR 1968



(5)

se introducen a 60° 100 partes de un hilado mixto de 67 partes de poliéster (véase el ejemplo 1) y 33 partes de celulosa regenerada.

5. La flota en circulación se mantiene durante 15 minutos a 60°, después se aumenta la temperatura en el plazo de 30 minutos a 85°. El material de fibras se tiñe durante 30 minutos a esta temperatura. Después se le agregan a la flota en circulación 10 partes de fosfato sódico primario y
10. 1,8 partes de un preparado de tñido de 35% de 1,5-dihidroxí-4,8-diaminoantraquinona bromada (6) 25% de dinaftilmetandisulfonato de sodio 20% de cetilsulfato de sodio y
15. 20% de sulfato sódico calcinado.

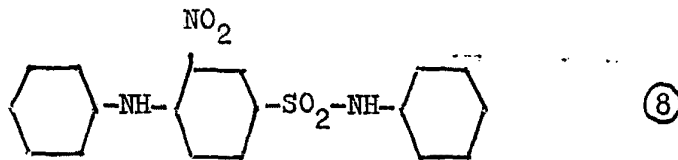
La temperatura del baño se aumenta entonces en el plazo de 30 minutos a 130° y se mantiene durante 45 minutos. Después se enfría el baño en el transcurso de 20 minutos a 80°, la mercancía teñida se

20. enjuaga con agua caliente y se saponifica durante 20 minutos a temperatura de ebullición. Después de volver a enjuagar en caliente y en frío se seca. Se ob-

5-197-1968

tiene un teñido igualado azul sólido a la luz y al mojado.

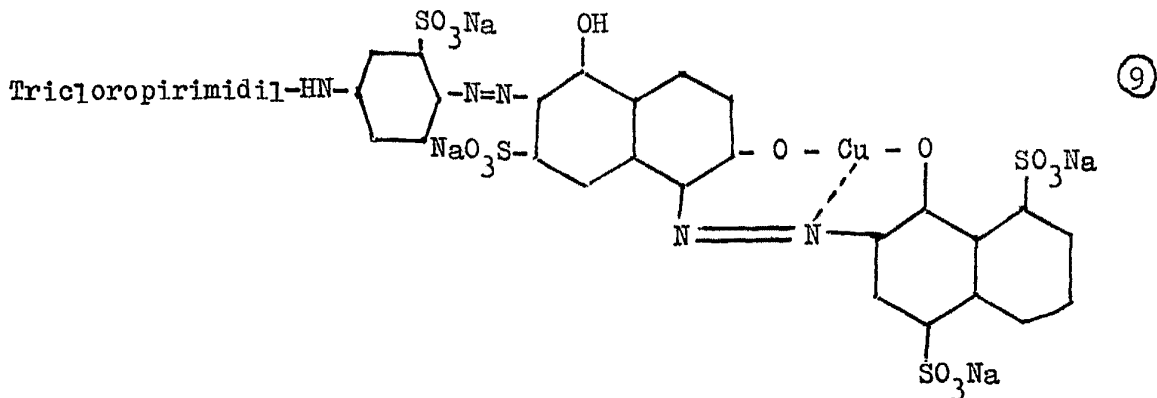
Sustituyendo la 1,5-dihidroxi-4,8-diamino-antraquinona bromada en el preparado de teñido de arriba por el colorante 2-hidroxi-5-metil-4'-benzoilamino-1,1'-azo-benceno (7) o el colorante de fórmula



o empleando en lugar del colorante (5) el colorante (1) se obtienen efectos bicolors con impresión general verde.

10. Ejemplo 4 -

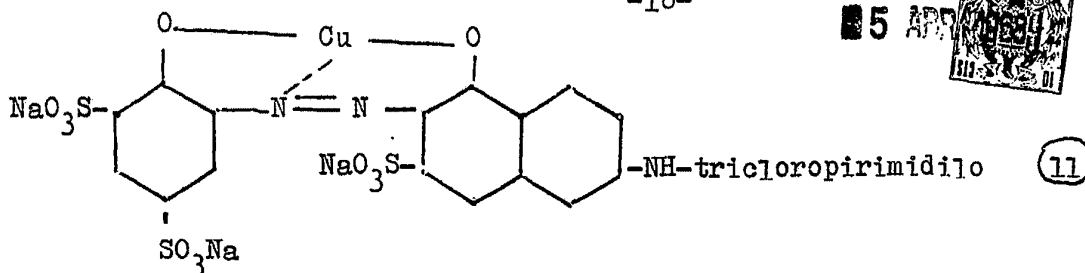
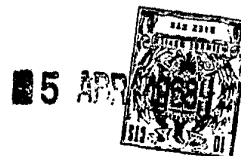
- En baño caliente de 60° de
- 1500 partes de agua,
- 1,5 partes de m-nitrobenceno-sulfonato de sodio
- 90 partes de sulfato sódico calcinado,
- 15. 0,9 partes de hidróxido sódico y
- 1,8 partes del colorante de fórmula





se introducen 100 partes de un hilado mixto de 33 partes de algodón y 67 partes de poliéster (véase el ejemplo 1).

- La flota en circulación se calienta en el
5. plazo de 30 minutos a 90°. Esta temperatura se mantiene durante otros 30 minutos. Después se agregan 7 partes de fosfato sódico primario y 3,8 partes de un preparado de teñido de
10. 30% de 2-bromo-4,6-dinitro-2'-acetilamino-4'-
 Δ N,N-bis(β -acetoxietil)-amino-7-5'-etoxi-
 1,1'-azobenceno, (10),
 30% de dinaftilmetandisulfonato de sodio,
 20% de cetilsulfato de sodio y
 20% de sulfato sódico calcinado.
15. El teñido se realiza como se ha descrito en el ejemplo 1. Se obtiene un teñido igualado, azul marino, sólido a la luz y al mojado.
- Ejemplo 5 -
20. Se introducen 100 partes de un hilo mixto de 33 partes de algodón y 67 partes de poliéster (véase el ejemplo 1) en un baño de
- 1500 partes de agua de 60°,
 1,5 partes de m-nitrobenceno-sulfonato de sodio,
 60 partes de sulfato sódico calcinado,
25. 0,75 partes de hidróxido sódico y
 0,9 partes del colorante de fórmula



La flota en circulación se mantiene durante 15 minutos a 60°. En otros 30 minutos se aumenta la temperatura a 95° y después se tiñe la parte celulósica durante una hora a esta temperatura. Después se le agregan al baño 6 partes de fosfato sódico primario y

5.

1,8 partes de un preparado de teñido de

35% de 2-cian-4-nitro-4'-(N-etil-N-β-cianetil-amino)-1,1'-azobenceno, (12),

10.

30% de dinaftilmetansulfonato de sodio

20% de cetilsulfato de sodio y

15% de sulfato sódico calcinado

y el teñido se termina en la forma descrita en el ejemplo 1. El teñido rojo rubí obtenido es sólido a la luz y al mojado.

15.

Ejemplo 6 -

En un baño de teñido caliente de 60° de 2000 partes de agua blanda,

4 partes de m-nitrobenceno-sulfonato de sodio,

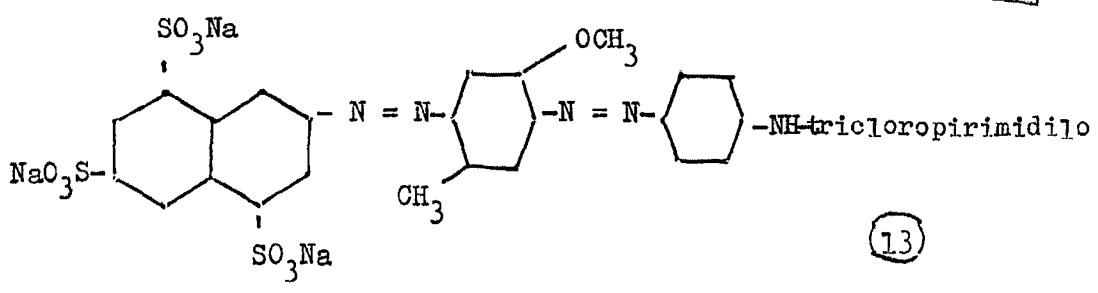
20.

80 partes de sulfato sódico calcinado,

10 partes de fosfato trisódico (Na₃PO₄.10H₂O) y

1 parte del colorante de fórmula

25 JUN 1963



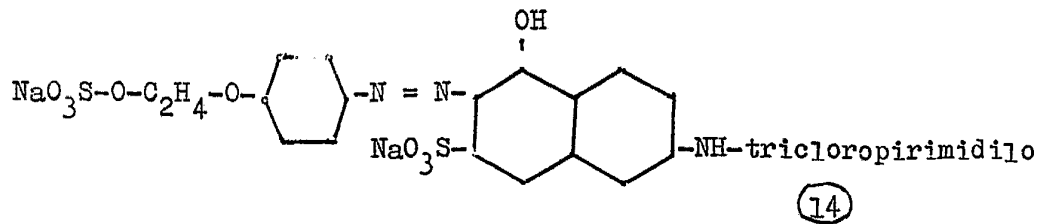
- se introducen 100 partes de un hilo mixto de 33 partes de celulosa generada y 67 partes de fibras de tereftalato de polietileno. El material se mueve durante 15 minutos en la flota caliente de 60°. Después se aumenta la temperatura en el plazo de 30 minutos a 85° y se tiñe durante 30 minutos a esta temperatura. Después se le agregan a la flota:
- 5. 8 partes de ácido acético al 60%,
 - 2 partes de dinaftilmetandisulfonato de sodio,
 - 10. 4,5 partes de la sal sódica de 1-hidroxi-2-fenilbenceno en forma de una solución acuosa,
 - 0,5 partes de un aceite de ricino altamente sulfonado y
 - 1,5 partes de un preparado de teñido de
 - 15. 35% del colorante (4) (ejemplo 2)
 - 25% de dinaftilmetandisulfonato de sodio,
 - 20% de cetilsulfato de sodio y
 - 20% de sulfato sódico calcinado,
- En el plazo de 30 minutos se calienta la flota
- 20. a temperatura de ebullición. Se tiñe 1-2 horas a esta temperatura, el hilo mixto teñido se extrae del baño, se enjuaga en caliente, se saponifica a continuación por lo menos durante 20 minutos en caliente



en una flota débilmente alcalina, se vuelve a enjuagar en caliente y en frío y se seca. El teñido rojo-naranja es sólido a la luz y muy sólido al lavado.

Ejemplo 7 -

5. En un aparato de teñido a alta temperatura se prepara un baño de teñido de
1500 partes de agua caliente,
3 partes de m-nitrobenceno-sulfonato de sodio
60 partes de sulfato sódico calcinado
10. 7,5 partes de fosfato trisódico ($\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)
0,8 partes del colorante de fórmula



y 0,08 partes del colorante (1) (ejemplo 1).

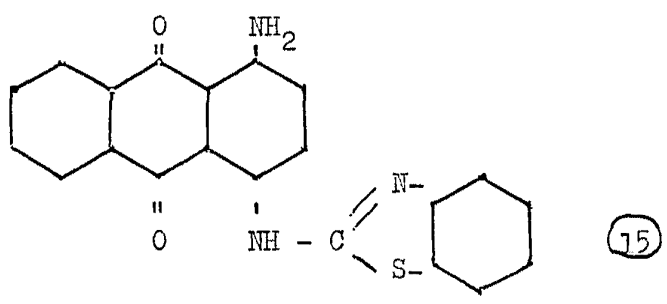
15. En este baño se introducen a 60° 100 partes de un hilo mixto de 67 partes de poliéster y 33 partes de celulosa regenerada.

20. Se deja circular la flota durante 15 minutos a 60° y después se calienta en el plazo de 30 minutos a 85°. El material de fibra se tiñe durante 30 minutos a esta temperatura. Después se le agregan a la flota en circulación

- 3,8 partes de ácido acético al 60%,
1,5 partes de dinaftilmetandisulfonato de sodio y
1 parte de una mezcla de 25% de dinaftilmetandisulfonato de sodio, 20% de cetisulfato sódico,
25. 20% de sulfato sódico anhidro, 17% de colo-



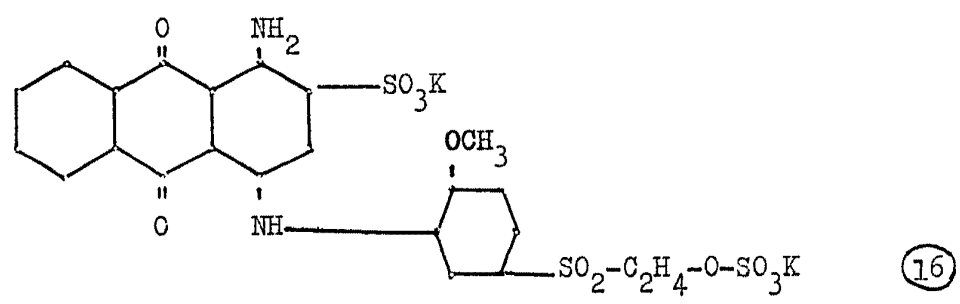
rante (4) (ejemplo 2) y 18% de colorante de fórmula



5. La temperatura del baño se aumenta entonces en el plazo de 30-40 minutos a 130° y se mantiene durante 45 minutos. Después se enfría el baño a 80° la mercancía teñida se extrae del baño, se enjuaga con agua caliente y se saponifica durante 20 minutos a temperatura de ebullición. Después de volver a enjuagar en caliente y en frío se seca. Se obtiene un teñido igualado rojo escarlata, sólido a la luz y al mojado.
10. Ejemplo 8 -

En un baño caliente de 30° de 1500 partes de agua,

15. 3 partes de 3-nitrobencono-sulfonato de sodio,
 15 partes de fosfato trisódico (Na₃PO₄·10H₂O)
 75 partes de sulfato sódico calcinado,
 0,8 partes del colorante de fórmula



5 ABR.



-22-

se introducen 100 partes de un hilo mixto de 33 partes de celulosa regenerada y 67 partes de fibras de tereftalato polietilénico.

5. El material se mueve durante 15 minutos en la flota caliente de 30°. Después se aumenta la temperatura en el plazo de 30 minutos a 60° y se mantiene durante otros 45 minutos a esta temperatura. Después se le agregan a la flota:

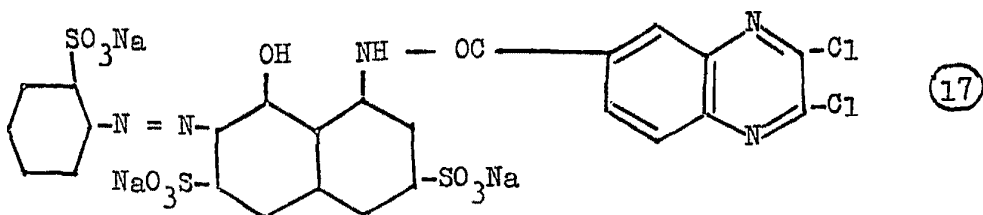
- 7,5 partes de ácido acético al 60%,
10. 0,75 partes de dinaftilmetandisulfonato de sodio y 2 partes del preparado de tñido empleado en el ejemplo 3 (colorante ⑥).

En el plazo de 30-40 minutos se calienta la flota a 130° bajo presión estática y se tiñe durante 1 hora a esta temperatura. El material tñido se extrae de la flota, se enjuaga con agua, después se saponifica en baño neutro o debilmente alcalino, se enjuaga ulteriormente en caliente y en frio, y finalmente se seca. El tñido azul es sólido a la luz y muy sólido al lavado.

15.
20.

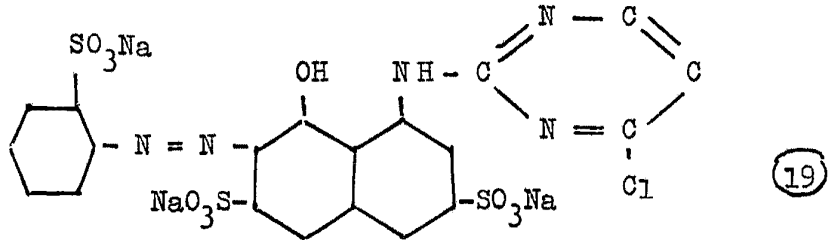
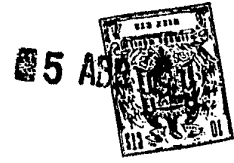
Ejemplo 9 -

En un baño de 1500 partes de agua y 2 partes del colorante de fórmula





- se introducen a 40° 100 partes de un hilo mixto de 67 partes de fibra de tereftalato polietilénico y 33 partes de celulosa. En el plazo de 30 minutos se introducen en el baño 75 partes de sulfato sódico calcinado, después durante otros 30 minutos 18 partes de fosfato trisódico ($\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) cada vez en 3 porciones. Después de agregar la última porción de fosfato trisódico se tiñe aún durante 90 minutos a 40°. Transcurrido este tiempo se le agregan a la flota en circulación.
5. 9 partes de ácido acético al 60% y
5 partes de un preparado de tñido de
30% de 1-amino-2-fenoxi-4-hidroxi-antraquinona (18),
60% de dinaftilmetandisulfonato de sodio y
10% de ligninsulfonato de sodio.
10. La temperatura del baño se aumenta entonces en el plazo de 30-40 minutos a 130° y se mantiene durante 60 minutos. Después se enfría a 80-90° y se deja salir toda la flota. Después de enjuagar brevemente con agua caliente se saponifica el material tñido durante 15-30 minutos a temperatura de ebullición, se enjuaga en caliente y en frío y se seca. El tñido rojo brillante es sólido a la luz y al mojado.
20. Ejemplo 10 -
En un baño de 1500 partes de agua y 0,7 partes del colorante de fórmula
- 25.



- se introducen a 50° 100 partes de un hilo mixto de 67 partes de fibra de tereftalato de polietileno y 33 partes de celulosa. Después de 10 minutos se le agregan a la flota en circulación 60 partes de sulfato sódico calcinado y después de otros 10 minutos
5. 9,75 partes de bicarbonato sódico. Seguidamente se tiñe durante 90 minutos a 50°. Después se mezcla el baño con 11,3 partes de ácido acético al 60% y después de breve circulación con 2 partes de un preparado de teñido de
10. 25% de 1-amino-4-hidroxi-2-metoxi-etoxi-etoxi-antraquinona, (20)
50% de dinaftilmetandisulfonato de sodio y
25% de ligninsulfonato de sodio.
15. La temperatura de la flota se aumenta en el plazo de 30-40 minutos a 130° y el teñido se termina en 60 minutos a esta temperatura.
- Después de enfriar el baño se evacua la flota de teñido, el material teñido se enjuaga con
20. agua caliente, se saponifica durante 20 minutos a 100° y después se enjuaga aún con agua caliente y con agua fría. El teñido rojo secado es sólido a la luz y al mojado.

5 ABR 1952



La tabla a continuación contiene ulteriores ejemplos de teñido según la presente invención que se pueden realizar según las indicaciones de los ejemplos 1 hasta 10.

5. Aquí se emplea:
como sal neutra (en la tabla denominado como "sal")
NaCl en los ejemplos 13, 25 y 35-37
KCl en los ejemplos 14, 26, 30 y 34
Na₂SO₄ en los ejemplos 11, 12, 17-24, 27, 28 y 31-33
10. K₂SO₄ en los ejemplos 15, 16, 29
como compuesto básico (en la tabla denominado como "alcali")
LiOH en el ejemplo 11
NaOH en los ejemplos 13 y 36
15. KOH en el ejemplo 34
Na₂CO₃ en los ejemplos 25 y 37
K₂CO₃ en los ejemplos 14, 16 y 30
Li₂CO₃ en el ejemplo 12
NaHCO₃ en los ejemplos 18 y 20
20. KHCO₃ en el ejemplo 19
Na₂SiO₃·9H₂O en el ejemplo 23
K₂SiO₃ en el ejemplo 26
Na₂B₄O₇·10H₂O en el ejemplo 22
Na₃PO₄·10H₂O en los ejemplos 17, 21, 24, 27, 28,
25. 31-33 y 35
K₃PO₄ en los ejemplos 15 y 29
como agente de neutralización (en la tabla denominado como "ácido")
HCOOH 85% en los ejemplos 12 y 14
30. CH₃COOH 60% en los ejemplos 11, 15-19, 21-23, 25, 26,



30 y 35

- C_2H_5-COOH 60% en el ejemplo 20
- H_2SO_4 10% en el ejemplo 27
- H_3PO_4 20% en el ejemplo 24
- 5. $NaHSO_4$ en el ejemplo 28
- $KHSO_4$ en el ejemplo 29
- HCl 10% en el ejemplo 33
- $Na_2H_2PO_4 \cdot 2H_2O$ en los ejemplos 13, 36 y 37
- KH_2PO_4 en el ejemplo 34
- 10. $(NH_4)H_2PO_4$ en el ejemplo 31
- $(CH_3NH_3)H_2PO_4$ en el ejemplo 32

Los tejidos mixtos empleados se componen de:

- 33% de algodón } en los ejemplos 17, 26,
- 67% de fibras de tereftalato de polietileno } 28 y 37
- 15. leno
- 33% de rayón de viscosa } en los ejemplos 11, 29
- 67% de fibra de tereftalato de polietileno }
- leno
- 33% de celulosa } en los ejemplos 12-16, 19, 22,
- 20. 67% de fibra de tereftalato de polietileno } 27, 31, 32,
- leno } 33, 36
- 50% de algodón } en los ejemplos 18, 25 y
- 50% de fibra de tereftalato de polietileno } 30
- leno
- 25. 50% de celulosa } en los ejemplos 20, 21 y
- 50% de fibra de tereftalato de polietileno } 24
- leno
- 33% de algodón } en los ejemplos 23, 34
- 67% de fibra de ácido tereftálico y } y 35
- 30. 1,4-di-(hidroximetil)-ciclohexano }



Algunos baños de teñido contienen adicio-

nalmente:

como agente de oxidación suave 3-nitrobencono-1-sul-
fonato de sodio, como sigue:

- 5. 2 partes en los ejemplos 13, 28, 26, 33 y 37
- 3 partes en los ejemplos 14, 15, 22, 23, 24, 31, 34,
35, 36
- 4 partes en los ejemplos 11, 12, 27 y 32
- 5 partes en el ejemplo 29
- 10. y como vehículo del colorante (carrier) para los co-
lorantes de dispersión:
 - 12 partes de una emulsión de diclorobenceno } en los ejem
 - 1,2 partes de un aceite de ricino altamente } plos 11, 12,
 - sulfonado } 16, 29, 32
- 15. 10 partes de salicilato metílico } en los ejem-
- 1 parte de un aceite de ricino altamente } plos 14 y
- sulfonado } 15
- 10 partes de una mezcla de partes iguales } en el ejem-
- de tereftalato dimetílico y aniluro } plo 36
- 20. bencénico
- 4 partes de acetato etílico de paracloro } en los ejem
- fenoxi } plos 27, 30,
- 1 parte del compuesto } 31, 33
- $(C_9H_{19})_2 = C_6H_3-(OC_2H_4)_{30}-O-CH_2-COONa$
- 25. Los colorantes de dispersión se emplean
en forma de preparados de teñido de la composición:
 - 35% de colorante
 - 35% de dinaftilmetandisulfonato de sodio
 - 15% de cetilsulfato de sodio
- 30. 15% de sulfato sódico



-28-

La distribución del tiempo en el proceso de teñido es como sigue:

- 30 minutos hasta la temperatura para el teñido de la parte celulósica del tejido mixto
5. 60 minutos para el teñido de la parte celulósica;
- Después enfriar y agregar el ácido y el colorante de dispersión;
- 30 minutos hasta la temperatura para el teñido de la parte de poliéster del tejido mixto;
10. 1 hora para el teñido de la parte de poliéster.

25 ABR. 1968

T a b l a

Nº del ejemplo	Agua (partes)	Colorante reactivo (partes)	Alcali (partes)	Sal (partes)	Teñir a	Acido (partes)	Colorante de dispersión	Preparado (partes)	Teñir a	Tonalidad de color
11	2000	1,5 (1)	0,55	80	85º	2,3	(21)	3	95-100º	Amarillo naranja
12	2000	1,5 (7)	7	80	85º	10,2	(21)	3	95-100º	id.
13	1000	1 (22)	0,6	40	85-90º	4,7	(20)	2	130º	rojo
14	1500	1 (23)	7	60	60-65º	5,5	(7)	1,8	95-100º	amarillo
15	1500	1 (24)	8,4	60	60-65º	7,5	(25)	1,5	95-100º	violeta
16	1500	8 (26)	9	60	65º	13,0	(27)	9	95-100º	negro
17	1500	1 (28)	15	60	70º	7,5	(29)	2	125-130º	gris
18	1500	1,5 (30)	9,5	60	50º	11,3	(31)	1,5	125-130º	amarillo tirando a verde
19	1200	1 (30)	11,3	50	50º	11,3	(32)	1,5	125-130º	amarillo
20	1500	1,5 (33)	9,5	70	50º	14,0	(21)	1,5	125-130º	naranja
21	2000	1,5 (34)	18	80	40-45º	9,0	(35)	1,5	125-130º	amarillo
22	1500	1 (36)	19	60	45-50º	10	(6)	1,5	125-130º	azul
23	1500	1 (37)	14	60	85-90º	9,8	(38)	1,5	125-130º	azul
24	1500	1 (39)	15	60	40º	28,5	(38)	1,5	125-130º	azul
25	1500	1,5 (40)	7	70	85º	13,2	(41)	2	125-130º	azul turquesa
26	1500	1,5 (42)	7,0	60	85-90º	9,1	(41)	1,5	125-130º	id.
27	2000	1 (43)	16,0	80	85-90º	38,0	(7)	2	95-100º	amarillo
28	1000	1 (1)	10,0	40	85-90º	4,8	(2)	2	125-130º	amarillo naranja
29	2500	1 (5)	11,0	100	85-90º	12,5	(8)	1,8	95-100º	azul/amarillo
30	1500	1,5 (23)	8,0	60	60º	17,5	(44)	3	95-100º	amarillo
31	1500	2 (45)	15,0	60	85-90º	13,6	(38)	2	95-100º	azul



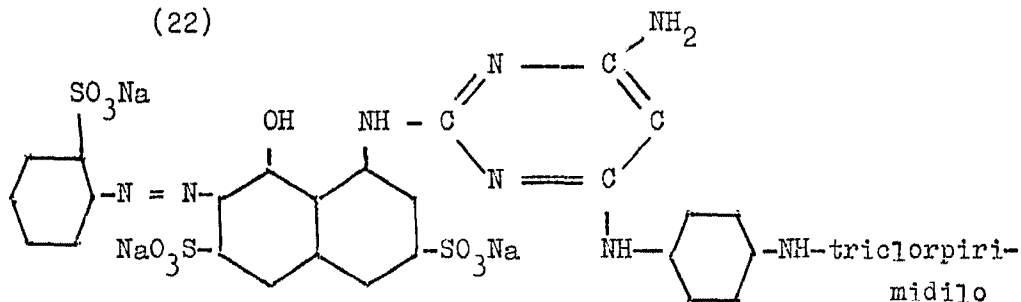
T a b l a

Nº del Ejemplo	Agua (partes)	Colorante reactivo (partes)	Alcali (partes)	Sal (partes)	Teñir a	Acido (partes)	Colorante de dispersión	Preparado (partes)	Teñir a	Tonalidad de color
32	2000	1 (1)	15,0	80	85-90º	15,3	(7)	2	95-100º	amarillo naranja
33	1000	1 (22)	15,0	40	85-90	27,5	(46)	2	95-100º	rojo
34	1500	1 (13)	1,2	60	85-90º	5,9	(4)	2	125-130º	rojo naranja
35	1500	1 (22)	15	70	85-90º	7,5	(15)	2	125-130º	rojo
36	1500	1 (47)	0,9	70	85-90º	7,0	(18)	2	95-100º	verde/rojo
37	1000	4 (47)	5,0	40	85-90º	29,5	(7) + (38)	4	125-130º	verde

Los colorantes reactivos o bién de dispersión empleados en los ejemplos tienen las siguientes constituciones:

(21) 1-(4'-hidroxifenilazo)-4-fenilazobenceno

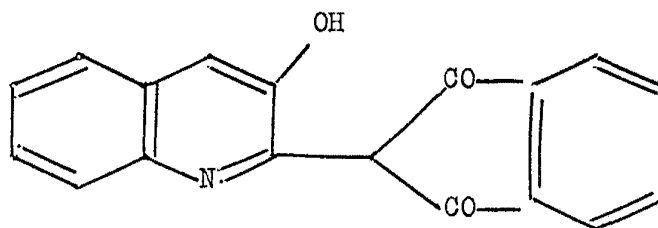
(22)



5. (23) 1-(2'-cloro-6'-metilfenil)-3-metil-4-(2"-metoxi-5"-sulfato-etilsulfonil-fenilazo)-5-pirazolon-4'-sulfonato de potasio
- (24) El compuesto complejo de cobre de 1-hidroxi-2-(2'-hidroxi-4'-vinilsulfonilfenilazo)-8-acetilaminonaftalin-3,6-disulfonato de potasio
10. (25) 1-hidroxi-4-(2'-etoxicarbonil-etilamino)-antraquinona
- (26) 1-hidroxi-8-amino-2,7-bis-(sulfato-etilsulfonil-fenilazo)-naftalin-3,6-disulfonato de potasio
15. (27) Mezcla de 45% de 2,4-dinitro-6-bromo-2'-acetilamino-5'-etoxi-4'-N,N'-bis-(acetoxietil)-amino-1,1'-azobenceno, 20% de 2,4-dinitro-6-cloro-2'-acetilamino-5'-metoxi-4'-N,N-bis-(acetoxietil)-amino-1,1'-azobenceno, 25% de 4-nitro-2-bromo-4'-N-acetoxietil-N-cianetilamino-1,1'-azobenceno y 10% de 4-nitro-2,6-dibromo-4'-N-metil-N-cianetilamino-1,1'-azobenceno
- 20.

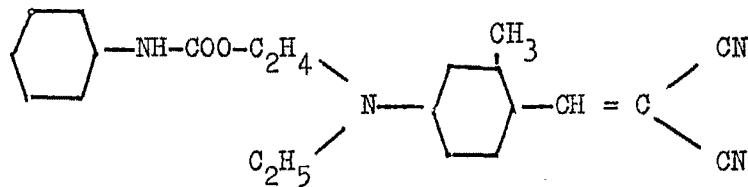


- (28) El complejo mixto 1:2 de cromo-cobalto de 1-hidroxi-2-(2'-hidroxi-6'-nitronaftil-1'-azo)-6-(4"-cloro-6"-amino-1",3",5"-triazinil-2"-amino)-naftalín-3,4'-disulfonato de sodio
5. (29) Mezcla de 41% de 2,6-dicloro-4-nitro-4'-N-cianetil-N-acetoxietilamino-1,1'-azobenceno, 49% de 1,5-diamino-2-bromo-4,8-dihidroxiantraquinona y 10% de 2-cian-4-nitro-4'-N-etil-N-cianetilamino-1,1'-azobenceno
10. (30) 1-(2',5'-diclorofenil)-3-metil-4- $\sqrt{3}$ "-(4"',6"'-dicloro-1"',3"',5"'-triazinil-2"'-amino)-fenilazo $\sqrt{7}$ -5-pirazolon-4',6"-disulfonato de sodio
- (31) 5-benzoilamino-1,9-tiazolantrona
- (32) 4-nitro-9-acridona
15. (33) 1-hidroxi-2-fenilazo-6-(4",6"-dicloro-1",3",5"-triazinil-2"-amino)-naftalín-3,2'-disulfonato de sodio
- (34) 2- $\sqrt{4}$ '-(2",3"-dicloroquinoxalil-6"-carbonilamino)-2'-metil-fenilazo $\sqrt{7}$ -naftalín-4,8-disulfonato de sodio
20. (35)



- (36) 1-amino-4- $\sqrt{3}$ '-(4",6"-dicloro-1",3",5"-triazinil-2"-amino)-fenilamino $\sqrt{7}$ -antraquinona-2,4'-disulfonato de sodio

- (37) 1-amino-4-(3'-tricloropirimidilamino-fenilamino)-antraquinona-2,4'-disulfonato de sodio
- (38) Mezcla 1:1 de 1,5-diamino-4,8-dihidroxi-2-(4'-hidroxifenil)-antraquinona y 1,5-diamino-4,8-dihidroxi-2-(4'-metoxifenil)-antraquinona
- 5. (39) 1-amino-4-{4'-N-(2'',3''-dicloroquinoxalil-6''-carboxil)-N-metil-aminometil}-fenilamino}-antraquinona-2,3'-disulfonato de sodio
- (40) Sal disódica de cobreftalocianin-(3)-ácido disulfónico-sulfonamida-ácido sulfónico-(3'-(4''-amino-6''-cloro-1'',3'',5''-triazinil-2''-amino)-6''-sulfofenilamida)
- 10. (41) 1,4-diamino-antraquinona-2,3-dicarboxil-(3'-metoxi-propilimida)
- (42) Sal disódica de cobreftalocianin-(3)-ácido disulfónico-sulfonamida-ácido sulfónico-(3'-tricloropirimidilamino-fenilamida)
- 15. (43) 4-tricloropirimidilamino-4'-[3''-metil-4''-(2''-metilfenilazo)-5''-pirazoloni-1'']-etilben-2,2',5''-trisulfonato de sodio
- 20. (44)

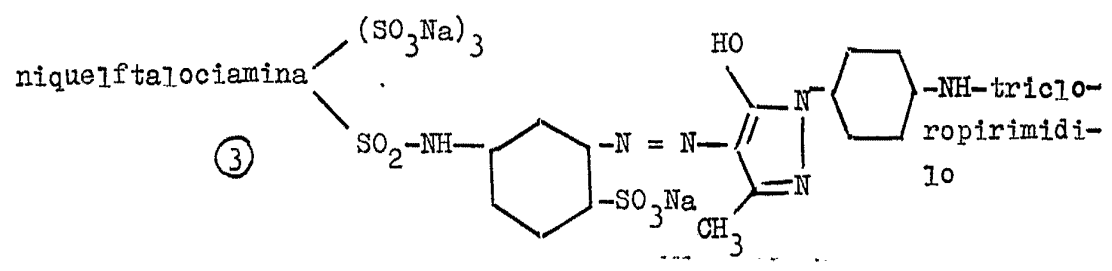


- (45) Compuesto complejo bis-cúprico de 1,6-dihidroxi-2-(2'-hidroxi-5'-tricloropirimidilaminofenilazo)-5-(1''-hidroxinaftil-2''-azo)-naftalin-3,3',4'',6''-tetrasulfonato de sodio



(46) 2-cian-4-nitro-4'-N-β-cianetil-N-β-acetoxietil-amino-1,1'-azobenceno

(47)



N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza

del invento así como la manera de realizarlo en la

5. práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modifica-

ciones de detalle en cuanto no alteren su principio

fundamental. También se hace constar que el invento

corresponde a una Solicitud de Patente presentada en

10. Suiza, nº 4994/67 de 7 de abril de 1.967 acogiéndose,

por lo tanto, a los beneficios que conceden los

Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que

constituye la esencia del referido invento y por lo

que se solicita Patente de Invención por 20 años en

15. España: "PROCEDIMIENTO PARA TEÑIR MEZCLAS DE FIBRAS

DE CELULOSA Y DE POLIESTER"; caracterizándose por

lo siguiente:

1ª - Procedimiento para teñir mezclas de

20. fibras de celulosa y de poliéster, con colorantes

reactivos y de dispersión, caracterizado porque pri-

meramente se tiñen las fibras de celulosa con los co-

lorantes reactivos en presencia de una sal neutra co-

15 ABR.



-35-

- mo mínimo, y un máximo de 20 g por litro de flota de teñido de un agente de fijación básico, a temperaturas de 40° hasta 100°C en la zona pH de 8,5 hasta 13, a continuación se reduce el valor pH a 4 hasta 7, se agrega el colorante de dispersión y finalmente se tiñen las fibras de poliéster.
5. 2ª - Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque como agente de fijación básico se añaden 0,2 hasta 1,2 g de hidróxido sódico por litro de flota de teñido.
10. 3ª - Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque como agente de fijación básico se añaden 2 hasta 20 g de carbonato sódico o fosfato trisódico por litro de flota de teñido.
15. 4ª - Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se trabaja con una proporción de flota de 1:4 hasta 1:30.
20. 5ª - Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque las fibras de celulosa se tiñen a 80-95°C.
25. 6ª - Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque al baño de teñido se añaden colorantes reactivos con un radical di- ó trihalopirimidilo.
30. 7ª - Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque al baño de teñido se añaden colorantes reactivos con un radical monohalotriazinílico.
- 8ª - Procedimiento según la reivindicación



ción 1ª, caracterizado porque para reducir el valor pH a 4 hasta 7 se añade un fosfato de fórmula MeH_2PO_4 en la que Me significa un metal alcalino, amonio o un resto alquilamónico de baja molecularidad.

5. 9ª - Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque para reducir el valor pH a 4 hasta 7 se añade ácido acético o ácido fórmico.

10. 10ª - Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la flota de teñido se ajusta a un valor pH de 5 hasta 6,5.

11ª - Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el teñido de las fibras de poliéster se efectúa sin vehículo o carrier a temperaturas de 110º - 140ºC bajo presión.

15. 12ª - Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el teñido de las fibras de poliéster se efectúa con un vehículo o carrier a temperatura de ebullición o poco superior.

20. 13ª - Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque al baño de teñido se añaden los colorantes reactivos con un radical 2,3-dihalo-quinoxalil-6-carbonil-, -6-sulfonil- ó -6-aminocarbonílico.

25. 14ª - Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque al baño de teñido se añaden colorantes reactivos con un radical β -sulfato-etilsulfonílico o vinilsulfonílico.

30. 15ª - Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque al baño de teñido se añaden colorantes reactivos con un radical 4,6-dihalo-

5 ABR.



-37-

10-1,3,5-triazinílico.

- 16^a - Procedimiento para teñir mezclas de fibras de celulosa y de poliéster, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.
- 5.

Esta Memoria consta de treinta y siete hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 15 ABR. 1968

SANDOZ, A.G.

J. GOMEZ ACEBO Y MODEI
o. p. Firmado: F. Hernández Ruiz