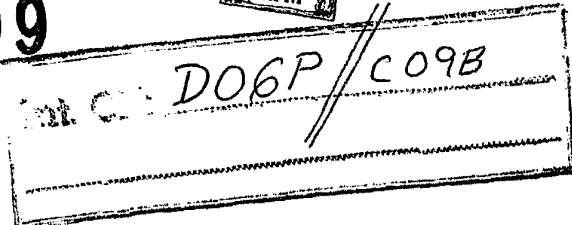


REF.: Brevet 817/JL Teinture solvent/résines C Espagne

410409



NUMERO 410.409

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: GROUPEMENT D'INTERET ECONOMIQUE STX

RESIDENCIA: 5 bis, rue de Berri, PARIS 8e, Francia.-

ENUNCIADO: UN PROCEDIMIENTO Y SU CORRESPONDIENTE

DISPOSITIVO PARA EL TEÑIDO EN PLENO BA

ÑO DE FIBRAS TEXTILES.

Prioridad: Patente francesa nº 7202512 del 26-1-72

l.a.



410409

1

Esta invención se refiere a un nuevo procedimiento para el teñido en pleno baño, por agotamiento, de las fibras y materiales textiles de carácter básico con los colorantes aniónicos en un medio disolvente.

5

Cuando el teñido se realiza con baños puramente acuosos, es habitual agregar un ácido mineral u orgánico al baño de teñido para llevar el colorante a subir sobre las fibras y favorecer el agotamiento del baño.

10

Cuando el teñido se realiza por el contrario en medio disolvente puro, la adición de ácido no permite generalmente obtener un agotamiento completo. Por otra parte, la purificación y el reciclado de los baños que contienen ácido plantean problemas de gran complejidad.

15

La invención tiene por objeto aportar una solución ventajosa a las exigencias relativas al agotamiento de los baños y a la recuperación de estos últimos.

20

El procedimiento de la invención para el teñido de fibras textiles de carácter básico con los colorantes aniónicos en un medio disolvente que contiene eventualmente agua, se caracteriza porque el baño de teñido utilizado es un medio líquido ionizante homogéneo y porque los cationes de este baño son reemplazados por protones H^+ durante el teñido.

25

Un baño de teñido contiene habitualmente cationes de origen muy diverso. Estos son, por ejemplo, los de los colorantes aniónicos, cuyos grupos sulfónicos o carboxílicos están salificados por átomos de metales alcalinos, los de los productos de corte, como sulfato sódico, cloruro sódico, cuando el colorante no se ha suministrado en estado puro, y los de los electrolitos que impregnan las fibras.

30

410409

- 3 -



1 Se ha encontrado que sustituyendo estos cationes
por protones durante la propia operación de teñido, es de-
cir a medida que se produce la subida del colorante anióni-
co, es posible obtener un agotamiento completo de los baños
5 de teñido y, por otra parte, baños agotados directamente
utilizables para una operación posterior.

Esta sustitución puede ser efectuada por medios
diversos tales como: empleo de resinas cambiadoras de ca-
tiones, diálisis, electrodiálisis, electromigración. El em-
10 pleo de resinas permite llegar simplemente, de forma cómo-
da y eficaz, al fin buscado.

Las resinas cambiadoras de cationes, utilizables
para la realización del procedimiento de la invención, pue-
den ser de tipos muy diversos: copolímeros de estireno + di-
15 vinilbenceno sulfonado, ácido m-hidroxibenzosulfónico + for-
maldehído, polimetacrilato, poliacrilato, poliestireno ami-
nodiacetato, polialquilfosfonato o fosfato. Estas resinas
son conocidas en el mercado con los nombres de "Amberlite",
"Dowex", "Duolite", "Lewatit", "Permutite", "Wofatit",
20 "Zéo-Karb".

La gran variedad de resinas catiónicas permite
elegir la resina cargada de protón H^+ que mejor convenga
teniendo en cuenta la naturaleza de la fibra textil de ca-
rácter básico y a la constitución del colorante aniónico a
25 aplicar.

Así, con los colorantes ácidos que necesitan en
medio acuoso la adición de ácido sulfúrico para teñir la la-
na con agotamiento completo, se selecciona de preferencia
para el teñido en medio disolvente homogéneo una resina con
30 un grupo funcional sulfonato cargada de protón H^+ .



410409

1

Con los colorantes ácidos que no necesitan para el teñido de la lana en medio acuoso nada más que una acidez muy débil, se utiliza preferiblemente para el teñido en medio disolvente homogéneo una resina de grupo funcional carboxilato o aminodiacetato, cargada de protones H^+ .

5

10

15

Los baños de teñido del procedimiento de la invención son de forma general los medios orgánicos homogéneos que poseen propiedades ionizantes. Pueden estar constituidos por disolventes polares, por mezclas de disolventes polares y disolventes no polares, por mezclas de agua y de disolventes polares y finalmente por mezclas ternarias de agua, disolvente polar y disolvente no polar. Las proporciones que conviene seleccionar son aquellas para las que los constituyentes son miscibles entre sí. Como disolventes polares podemos citar, en particular, los alcoholes alifáticos de 1 a 7 átomos de carbono. Como disolventes no polares podemos mencionar los hidrocarburos alifáticos halogenados. El teñido puede ser efectuado desde la temperatura ambiente hasta $80^{\circ}C$.

20

25

Por colorantes aniónicos se entiende de una forma general, en el marco de la invención, los colorantes que poseen en su molécula uno o varios grupos ácidos, como los grupos sulfónicos, carboxílicos o fosfónicos, en estado ácido o salificados con un metal alcalino. Es ventajoso utilizar colorantes no cortados, dado que los agentes de corte son insolubles en los disolventes y que, por otra parte, la saturación de las resinas se produce más rápidamente en su presencia.

30

Las fibras textiles de carácter básico susceptibles de ser teñidas según el nuevo procedimiento son, por



MAY 1973

410409

1 ejemplo, las fibras naturales como la lana y la seda, las
fibras sintéticas como las fibras a base de poliamidas, de
poliuretanos y de polialquilenos basificados y las fibras
5 modacrílicas. Pueden presentarse en formas tan diversas como
borra, mecha, hilo, tejido, tricot o no tejidos.

El procedimiento de la invención permite igualmen
te, con mezclas de fibras de afinidad diferenciada (diffe-
rential dyeing = teñido diferencial), realizar efectos de
10 contraste o de reserva muy superiores a los que se obtie-
nen generalmente en el teñido por agotamiento en medio di-
solvente.

El utillaje que permite la utilización del teñido
en las condiciones del procedimiento de la invención com-
prende esencialmente los elementos siguientes: un recinto
15 de teñido para teñir con los disolventes; un circuito para
sacar el baño de teñido en forma continua o por fracciones;
un medio para sustituir los cationes del baño por protones
 H^+ ; un circuito de reciclado que garantice la reintrodu-
ción, en el recinto de teñido, del baño desprovisto de la
20 totalidad o de parte de sus cationes. Accesoriamente, se
pueden agregar dispositivos que permitan regular la tempera-
tura y el caudal del baño retirado del recinto.

El dibujo del apéndice da, a título de ejemplo,
25 un esquema de instalación.

El recinto de teñido (1) está provisto de elemen-
tos de calefacción o de refrigeración así como de aparatos
de control y regulación térmica (2). Es seleccionado tenien-
do en cuenta la materia textil a teñir (máquina de tambores,
30 de paletas, barca, autoclave).



410409

1 Sobre el recinto se fija una canalización para la
retirada del baño de teñido (3). Un diafragma de medida de
caudal (4) y una válvula de regulación (5) y un mando (6)
permiten reglar el caudal retirado, registrarlo y regularlo.
5 Un cambiador térmico (7) permite enfriar eventualmente el
baño de teñido y una alcachofa apropiada conduce el líquido
a la cabeza del dispositivo garantizando el intercambio de
los cationes.

10 Cuando se utilizan resinas cambiadoras de cationes,
el dispositivo puede comprender las columnas clásicas llama-
das de "resina fija" o las columnas llamadas "de resina mó-
vil" que trabajan en contracorriente. También puede consis-
tir en cartuchos intercambiables que es suficiente reempla-
zar cuando la resina está saturada. De forma general, hay
15 que prever para cada tipo de resina una batería de dos co-
lumnas de las que una está en servicio mientras que la otra
está en regeneración. El circuito de reciclado del líquido
que sale del cambiador (8) está constituido por una canali-
zación (11) provista de una bomba (9) y eventualmente de un
20 recalentador (10).

25 Pueden utilizarse variantes del montaje que cons-
tituye el objeto del dibujo, por ejemplo la que comprende
una desviación de caudal regulado, fijadas no sobre el recin-
to de teñido sino sobre el circuito clásico de circulación
del baño, delante o detrás de la bomba o aquella en que el
cambiador de cationes está situado no en derivación sino di-
rectamente sobre el circuito de circulación del baño; la to-
talidad del baño en circulación pasa entonces de forma con-
tinua por el cambiador de cationes. Se opera siguiendo esta
30 variante en casos particulares como teñido a baja tempera-

410409



1973

1 tura o teñido con colorantes que en medio acuoso requieren una gran acidez.

Los ejemplos siguientes donde, salvo indicación en contrario, las partes se entienden en peso, se dan a título
5 no limitativo.

EJEMPLO 1

Se disuelven 0,3 partes del colorante rojo constituido por la sal de sodio del ácido (N-fenil-N-etil-2'-sulfonamido -1-fenilazo-2-amino-8-hidroxi-naftalen-6-sulfónico
10 en 1000 partes de metanol. Este baño se introduce en un autoclave de circulación de baño que contiene 40 partes de poli-
amida 6-6 en forma de hilado de fibras. Un circuito análogo al del diseño permite hacer pasar eventualmente el baño a
15 una columna cilíndrica, que contiene cuatro partes en volumen de copolímero de estireno-divinilbenceno sulfonado, con un grado de puenteo del 8 % y una capacidad de intercambio de 4,24 miliequivalentes por gramo de resina seca en forma H⁺. Esta resina es previamente hinchada en metanol. La altura de relleno de la columna es cinco veces superior a su
20 diámetro interno. El baño llevado a 55°C es impulsado simultáneamente a través de la materia textil y de la columna de resina. Al cabo de una hora de teñido, el 86 % del colorante se ha fijado sobre la fibra.

El teñido efectuado en las mismas condiciones, pero sin hacer pasar el baño por la columna de resina, conduce a fijar solamente 7 % del colorante sobre la materia textil.
25

EJEMPLO 2

Se opera en las condiciones del Ejemplo 1, con un baño que comprende 100 partes en volumen de metanol en el
30 que previamente se ha disuelto el colorante y 900 partes en

410409



1 volumen de percloroetileno. El teñido se realiza a una temperatura constante de 55°C durante 30 minutos.

A lo largo de toda la operación de teñido, se hace pasar el baño por la resina. El grado de fijación del colorante es 98,3 %. El teñido efectuado sin paso sobre la resina conduce a un grado de fijación del 36,4 % solamente.

EJEMPLO 3

En las condiciones indicadas en el Ejemplo 2, se tiñen 40 partes de lana previamente deshidratada. Haciendo pasar el baño por la resina durante todo el periodo de teñido, se obtiene un grado de fijación del 62,2 %. Sin este paso, el grado de fijación es solamente del 5,5 %.

EJEMPLOS 4 a 6

Se tiñen 40 partes de lana previamente deshidratadas; se opera siguiendo el procedimiento del Ejemplo 2 utilizando 0,6 partes del colorante azul constituido por la sal de sodio del ácido 2',4',6'-trimetil-4-fenilamino-1-amino-antraquinon-2-sulfónico. Se efectúan teñidos de una duración de media hora a las tres temperaturas siguientes: 55°, 40°, 25°C. Los grados de fijación (GF) del colorante con y sin paso del baño por la resina se encuentran en la Tabla I.

TABLA I

	Temperaturas		
	55°C	40°C	25°C
25 Sin paso sobre resina, GF	12,2 %	3 %	1,5 %
Con paso por la resina GF	97 %	94 %	92,3 %

Estas cifras indican que el paso del baño por la resina permite reducir sensiblemente la temperatura de teñido, por lo tanto manejar mejor la lana, sin disminución notable del grado de agotamiento, lo que no ocurre cuando se suprime



410409

1 la circulación del baño sobre la resina. Las solideces de los teñidos efectuados a 25, 40 y 55°C en presencia de resinas son, por otra parte, prácticamente idénticas entre sí.

EJEMPLOS 7 a 10

5 Se disuelven 0,6 partes del colorante del Ejemplo 1 en el baño de la composición ponderal siguiente:

metanol	450 partes
agua de condensación	440 partes
cloruro de metileno	110 partes

10 Con el utillaje descrito en el Ejemplo 1, se tñe durante una hora a la temperatura ambiente, con y sin paso sobre resina:

- a - 40 partes de poliamida 6-6 en forma de hilado de fibras
- b - 40 partes de poliamida 6-6 en forma de hilo continuo
- 15 c - 40 partes de poliamida 6-6 en forma de hilado para alfombras
- d - 40 partes de lana.

El grado de fijación (GF) del colorante sobre las fibras al final del teñido está indicado en la Tabla II.

20

TABLA II

		<u>Poliamida 6-6</u>			
		<u>Hilado de fibra</u>	<u>Hilo con tinuo</u>	<u>Hilado pa ra alfombras</u>	<u>lana</u>
Sin paso sobre resina GF	50 %	9,6 %	12,9 %	3,5 %	
25 Con paso sobre resina GF	97,7 %	54,5 %	63 %	78,6 %	

EJEMPLO 12

30 Se utiliza el utillaje descrito en el Ejemplo 1, sustituyendo la resina de copolímero de estireno-divinilbenzeno sulfonado por la cantidad equivalente de resina de poli acrilato con un grupo funcional carboxilato, con una capaci-

410409

30 MAY 1954
RECEIVED
BIBL. CIB

1 dad de intercambio de 9,5 miliequivalentes por gramo de re-
sina seca en forma H^+ . Esta resina es previamente hinchada
en metanol. El baño de teñido está constituido por una mez-
5 cla de 900 partes en volumen de percloroetileno y 100 par-
tes en volumen de metanol, en el que previamente se han di-
suelto 0,15 partes del colorante azul constituido por la
sal disódica de 4,4'-bis(4-amino-3-sulfo-antraquinonilamino)-
3,3',5,5'-tetrametil-difenilmetano.

10 Se hace pasar el baño durante 15 minutos a la tem-
peratura ambiente a través de la resina, se introducen 40
partes de lana en forma de bobina y se eleva la temperatura
a 55°C. Se tiñe durante una hora a esta temperatura sin ce-
sar de hacer circular el baño por la resina. Entonces se
15 fija sobre las fibras el 92,5 % del colorante utilizado. Un
teñido testigo efectuado en condiciones idénticas pero sin
paso del baño por la resina conduce a una fijación del
76,2 % del colorante.

EJEMPLO 13

20 En el procedimiento del Ejemplo 12, se sustituye
la resina carboxílica utilizada por la resina sulfónica del
Ejemplo 1 y se hace pasar el baño por la resina alternati-
vamente: al cabo de 10 minutos de circulación normal del ba-
ño, vienen dos minutos de circulación sobre resina, esto
cuatro veces consecutivas y después 12 minutos de circula-
25 ción normal sin paso sobre resina para terminar el teñido.
Se obtiene un grado de fijación del 92,5 %.

EJEMPLO 14

30 Se disuelven 0,3 partes del colorante azul directo
constituido por la sal disódica de 3,10-bis(4-clorofenilami-
no)-2,9-disulfo-6,13-dicloro-trifenodioxazina en 400 partes

410409



1 en volumen de metanol. Se diluye con 600 partes en volumen
de percloroetileno. El baño se introduce en el aparato auto
clave del Ejemplo 1 provisto del mismo cambiador de iones.
Se introducen 40 partes de poliamida 6-6 en forma de hilado
5 de fibra, se tiñe durante 15 minutos a la temperatura ambien
te, se calienta en 15 minutos hasta 55°C y se mantiene duran
te 30 minutos a esta temperatura, pasando el baño por la re
sina durante todo el periodo de teñido. El grado de fijación
del colorante sobre la fibra es del 95 %. El mismo ensayo
10 efectuado sin paso del baño sobre la resina conduce a un
grado de fijación del colorante del 66 %.

EJEMPLO 15

Se disuelven 0,1 partes del colorante azul ácido
40 C.I. nº 62.125 en 100 partes de metanol que a continuación
15 se diluyen con 900 partes en volumen de percloroetileno. Se
arrollan en enjulio 40 partes de materia constituida por un
tapiz de hilo de poliamida 6-6 de afinidad diferenciada (te
ñible profundo-normal y básico) y el baño se introduce en
el aparato de circulación. Un dispositivo permite hacer pa
20 sar el baño, durante la primera fase de teñido, por una co
lumna de resina con características idénticas a las descri
tas en el Ejemplo 1. Pasando ya el baño por la resina, el
teñido se inicia a 30°C y se prosigue durante 15 minutos a
esta temperatura. A continuación se eleva progresivamente la
25 temperatura hasta 60°C en 25 minutos. En esta fase, se corto
circuita la resina y se prosigue el teñido ascendiendo en 10 mi
nutos a 70°C. Encontrándose entonces bajo presión el recinto
de teñido, se elimina progresivamente el metanol del baño se
gún la técnica descrita en el Ejemplo 1 de la patente france
30 sa nº 2.088.081.



410409

1 A continuación se repite exactamente la misma manipulación pero sin paso del baño por la columna de resina al iniciar el teñido.

5 En ambos casos, el agotamiento final del colorante es total pero mientras que en el primer caso el nylon "teñible básico" es perfectamente mantenido en blanco puro, en el segundo está bastante manchado de azul, disminuyendo muy sensiblemente el efecto de contraste especialmente apreciado para este género de artículo.

10 En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

15 1. Un procedimiento y su correspondiente dispositivo para el teñido en pleno baño de fibras textiles de carácter básico con los colorantes aniónicos en un medio disolvente que contiene eventualmente agua, cuyo procedimiento está caracterizado porque el baño de teñido es un medio líquido ionizante homogéneo y porque los cationes de este baño son reemplazados por protones durante el teñido, efectuándose éste a una temperatura igual o inferior a 80°C.

20 2. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que los cationes son reemplazados por protones mediante una resina cambiadora de cationes.

25 3. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que el medio ionizante homogéneo es un medio anhidro constituido por disolventes polares.

30 4. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que el medio ionizante homogéneo es un medio anhidro constituido por una mezcla de disolventes polares y no polares.

ME

410409



1975

1

5. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que el medio ionizante homogéneo es un medio formado por agua-disolvente polar.

5

6. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que el medio ionizante homogéneo es un medio formado por agua-disolvente polar-disolvente no polar.

10

7. Un procedimiento según la reivindicación 4, en el que el medio ionizante homogéneo anhidro está constituido por una mezcla que comprende de 60 a 99% de percloroetileno y de 40 a 1% de metanol.

15

8. Un procedimiento según la reivindicación 6, en el que el medio ionizante homogéneo está constituido por una mezcla ternaria agua-metanol-cloruro de metileno.

20

9. Un dispositivo para llevar a cabo el procedimiento de la reivindicación 1, caracterizado por comprender un recinto de teñido y, sobre el circuito de circulación del baño que parte de este recinto y vuelve al mismo, un cambiador de cationes, un medio de regulación del caudal y un medio de regulación de la temperatura.

25

10. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la patente de invención que se solicita por:
UN PROCEDIMIENTO Y SU CORRESPONDIENTE DISPOSITIVO PARA EL
TEÑIDO EN PLENO BAÑO DE FIBRAS TEXTILES.

30

ME



410409

1 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la
presente memoria descriptiva que consta de catorce páginas
mecanografiadas.

Madrid, 5 de enero de 1.973

5

BERNARDO UNGRIA

P.P.

10

15

20

25

30