

1 MAYO 1975

436987

P.- 60.338

CASE D 468,703-C

Int. Cl.:

D06P 5/02

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION

a nombre de OLIN CORPORATION

entidad norteamericana

con domicilio en 275 Winchester Avenue, New Haven, Connecticut
06504, Estados Unidos de América

por: "UN PROCEDIMIENTO MEJORADO PARA OXIDAR COLORANTES DE TINA
O DE AZUFRE"

21.5.75

- 1 -

FUNDAMENTOS DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a la técnica de la tinción de materiales textiles con colorantes o tintes de tina o sulfurados. Más particularmente, la invención se refiere a una mejora en la fijación de estos tintes de tina o de azufre que están presentes en forma reducida sobre una tela o material textil, para desarrollar y mejorar las características de color del tinte sobre la tela y aumentar la solidez del color de la tela teñida. Más particularmente, la invención comprende poner en contacto el tinte en su forma reducida con una disolución acuosa de bromato o yodato seleccionado y un vanadato de metal alcalino o de amonio.

15

Técnica anterior

Es una práctica convencional el aplicar un tinte de tina o de azufre a una tela y después de ello poner en contacto el tinte, en su forma leuco o reducida, con un agente oxidante adecuado para fijar el mismo sobre la tela. Se han usado o propuesto cierto número de agentes oxidantes en la técnica del teñido, para oxidar, y fijar así, los tintes de tina o de azufre. De los oxidantes que más adelante se discuten, sólo se

25

ha usado ampliamente a escala comercial el cromo y ácido.

El agente oxidante tradicional para los tintes de tina y de azufre es una mezcla de dicromato de sodio y ácido acético, denominada en general cromo y ácido.

5 La desventaja principal de usar cromo y ácido es que produce una contaminación metálica intensa en las corrientes efluentes. A causa del creciente control oficial sobre estos afluentes, los usuarios se han visto forzados a purificar estas corrientes efluentes o a dejar de usar totalmente el cromo y ácido. Como resultado, el dicromato de

10 sodio está perdiendo rápidamente su posición preferida en la industria del teñido.

Aunque el tratamiento con cromo y ácido da en general unas características excelentes de color y solidez de color a los materiales textiles con los que se emplea, de hecho tiene ciertas desventajas además del problema de contaminación citado anteriormente. Los materiales textiles tratados con cromo y ácido no son en general fácilmente rehumectables, y esto requiere el empleo de

15 agentes humectantes en las posteriores operaciones de acabado. Asimismo, el compuesto de cromo residual es difícil de eliminar de los materiales textiles, de modo que se requiere un tratamiento con jabón antes de acabar el tratamiento.

25 Para encontrar agentes adecuados que sus-

tituyan al cromo y ácido, la industria del teñido ha vuel-
to a los oxidantes que contienen halógenos. Por ejemplo,
en la patente de los EE.UU. nº 2.382.188, de Vincent y
otros, se describe y reivindica el uso de clorito de so-
5 dio como oxidante para los tintes de tina y de azufre. Sin
embargo, el clorito de sodio no ha alcanzado aceptación
comercial, fundamentalmente porque se ha puesto de mani-
fiesto que el clorito de sodio no oxida o fija algunos tin-
tes de tina y muchos tintes de azufre en un grado acepta-
10 ble comercialmente.

Se ha sugerido también el bromito de sodio
como oxidante para tintes de tina y de azufre. El bromito
de sodio ha encontrado una aceptación mucho mayor que el
clorito de sodio, porque es sustancialmente más efectivo pa-
15 ra fijar tintes de tina y de azufre que el clorito de so-
dio. No obstante, el bromito de sodio reacciona con la
celulosa, causando un consumo indeseable de oxidante. Ade-
más, el bromito de sodio sólo puede usarse en condiciones
alcalinas, que tienden a causar sangrado de los tintes.

20 También se han sugerido los bromatos y yoda-
tos de metales alcalinos como oxidantes adecuados para
sustituir eventualmente al cromo y ácido. Sin embargo,
ni los bromatos ni los yodatos son efectivos para oxidar
25 todos los tintes de tina y de azufre, y ésto es un incon-
veniente importante en una operación comercial de teñido.

Se ha descubierto ahora en la invención que la efectividad de los bromatos y yodatos se mejora sustancialmente empleando un vanadato de metal alcalino o de amonio en combinación con bromatos o yodatos en una disolución oxidante acuosa.

RESUMEN DE LA INVENCION

De acuerdo con este descubrimiento, se proporciona una mejora en los procedimientos de oxidación de tintes de tina o de azufre presentes en forma reducida sobre fibras textiles de algodón o celulosa regenerada. La mejora comprende poner en contacto dicho tinte con una disolución acuosa de un agente oxidante, que comprende un vanadato de metal alcalino o de amonio y un oxidante seleccionado del grupo que consta de un bromato de metal alcalino o amonio y un yodato de metal alcalino o amonio.

DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

Según las operaciones que se siguen en general cuando se tiñe con un tinte de tina o de azufre, se aplica un tono deseado de colorante a una tela adecuada. El tinte puede tratarse previamente con un agente reductor antes o después de su aplicación a la tela, pero antes de

la operación de oxidación. Esta operación de reducción puede efectuarse por cualquier medio conocido, por ejemplo haciendo pasar el material textil teñido a través de una disolución acuosa de un agente reductor apropiado, tal como hidrosulfito de sodio o sulfuro de sodio. El objeto de la operación de reducción es convertir el tinte en su forma leuco o reducida, y solubilizar así completamente el tinte, para hacer máxima su penetración en el material textil.

Después de la reducción, el material textil se somete en general a uno o más lavados con agua para eliminar el tinte en exceso y el agente reductor que no ha reaccionado. La tela se somete después a una operación de oxidación seguida de varios lavados más, secado, y otras operaciones de acabado que se deseen.

La presente invención se refiere a una mejora en la operación de oxidación del procedimiento descrito antes de manera general. El objeto de la operación de oxidación es por lo menos doble. En primer lugar, la oxidación desarrolla el color del tinte, ya que el color del tinte reducido es frecuentemente muy distinto del color del tinte oxidado. En segundo lugar, se requiere una oxidación completa para maximizar la solidez al lavado de la tela teñida. La eficacia del oxidante en la operación de oxidación es crítica en el proceso de tinción, ya que el color final de la tela dependerá en su mayor parte del grado de oxidación.

Empleando un oxidante adecuado se evitan los costosos ajustes de color.

5 En el procedimiento de la presente invención, como en la técnica anterior, se emplea una disolución acuosa de un agente oxidante como baño oxidante, y la tela teñida, con el tinte en forma reducida sobre sí, se hace pasar a través de la disolución acuosa de agente oxidante, o se pone en contacto con ella de otro modo.

10 Según la presente invención, la disolución acuosa de agente oxidante comprende un vanadato de metal alcalino o de amonio y un oxidante seleccionado del grupo que consta de bromato de metal alcalino o amonio y yodato de metal alcalino o amonio. En el procedimiento de la presente invención, se emplean ventajosamente como oxidantes bromatos o yodatos de metal alcalino, preferiblemente de sodio o 15 de potasio, pero si se desea pueden emplearse también sus sales de amonio. Estos oxidantes se usan en disolución acuosa en concentraciones de desde 0,01 a 10% en peso. Se prefiere usar bajas concentraciones dentro de este intervalo por razones de economía, y por lo tanto la más preferible 20 es de 0,01 a 5%.

Según el procedimiento de la presente invención, también se emplea en la disolución acuosa oxidante un vanadato de metal alcalino o de amonio, preferiblemente 25 vanadato de sodio, potasio o amonio. La sal de vanadato se

emplea preferiblemente en cantidades menores que el oxidante, y puede emplearse una concentración en el intervalo de 0,005 a 5% en peso, preferiblemente de 0,01 a 2%. La cantidad de vanadato puede basarse también, si se desea, en la cantidad de oxidante empleado, y medida de este modo, una proporción en peso adecuada de oxidante a vanadato es la de desde 1:1 a 100:1, y preferiblemente de 1:1 a 25:1. Aunque pueden emplearse proporciones mayores o menores, en general es antieconómico emplear proporciones fuera de estos límites.

El mecanismo de acción de la sal de vanadato sobre las características oxidantes de la disolución oxidante, en lo que se refiere a los tintes de tina o de azufre, no se conoce actualmente. Cualquiera que sea el mecanismo, la presencia del vanadato en la disolución oxidante potencia el efecto oxidante de la disolución sobre los tintes de tina o de azufre, como se muestra en los ejemplos anexos.

Sorprendentemente, sin embargo, este efecto potenciador no aumenta sustancialmente el efecto oxidante de los cloratos en un intervalo de pH adecuado para la mayoría de los procesos de tinción. Así pues, los cloratos siguen siendo inadecuados para uso al menos con los tintes que se han sometido a ensayo. Se ha observado también que el vanadato no potencia el efecto de los bromitos y

cloritos de la técnica anterior en la oxidación de tintes de tina o de azufre.

5 En la práctica de la presente invención, como en la técnica anterior, es deseable que la disolución oxidante sea ligerante ácida. El grado deseado de acidez se aporta preferiblemente empleando una cantidad adecuada de ácido acético en el baño oxidante, como es bien sabido en la técnica. Sin embargo, el ácido acético no tiene por sí mismo un efecto oxidante observable, como se muestra
10 en los ejemplos anexos. Evidentemente, también podrían emplearse otros ácidos débiles y diversos ácidos minerales. No obstante, es deseable evitar una acidez excesiva, porque puede deteriorar la tela. Por ejemplo, no es deseable emplear un pH de menos de aproximadamente 3 ni de más de aproximadamente 6, y se prefiere un pH de 3-4.
15

La disolución acuosa de bromato de sodio puede emplearse a cualquier temperatura que se desee empleada actualmente por los tintoreros. Pueden emplearse como adecuadas las temperaturas comprendidas entre 15,5°C
20 y 96°C, y preferiblemente 24°C a 93°C. Con las telas que son menos susceptibles a la coloración, por ejemplo el nylon, los materiales acrílicos y el acetato de celulosa, se prefiere emplear la disolución de oxidación a una temperatura en la parte superior del intervalo preferido, por ejemplo de 60°C a 93°C.
25

El procedimiento de la presente invención puede emplearse en la fijación de tintes de tina o de azufre que son muy conocidos por los expertos en la técnica. No obstante, y como ilustración, los tintes de tina adecuados incluyen, sin limitarse a ellos, el Anaranjado de Tina 5 15 (C.I. 69025), Verde de Tina 1 (C.I. 59825), Rojo de Tina 1 (C.I. 73360), Violeta de Tina 13 (C.I. 68700), Azul de Tina 20 (C.I. 59800), y Amarillo de Tina 13 (C.I. 65425). De igual modo, los tintes de azufre adecuados incluyen, sin 10 limitarse a ellos, el Amarillo de Azufre 2 (C.I. 53120), Rojo de Azufre 10 (C.I. 53228), Azul de Azufre 7 (C.I. 53440), Verde de Azufre 2 (C.I. 53571), Pardo de Azufre 10 (C.I. 53055), y Negro de Azufre 2 (C.I. 53195). Los 15 códigos de color dados entre paréntesis indican los patrones de color expuestos en el "COLOR INDEX", segunda edición, suplemento 1963, publicado por The Society of Dyers and Colourists, Yorkshire, Inglaterra.

La presente invención puede emplearse en relación con el teñido de todos los materiales textiles 20 que son susceptibles de coloración con tintes de tina o de azufre. Por ejemplo, el algodón y la celulosa regenerada son los principales materiales textiles sobre los que se usan en general los tintes de tina o de azufre. Sin embargo, puede emplearse cualquier tela que tenga algodón 25 o celulosa regenerada en combinación con fibras que no se

5 tiñen fácilmente con tintes de tina o de azufre, si la por-
ción de algodón o de celulosa regenerada de la tela consti-
tuye más que una porción pequeña, por ejemplo, más del
20%, de las fibras presentes en la tela. Las telas de algo-
dón/poliéster, por ejemplo, tienen usualmente alrededor de
10 25 a 50% de algodón, y pueden teñirse adecuadamente con
tintes de tina o de azufre. Ciertas fibras acrílicas, sólo
o en combinación con algodón o celulosa regenerada, pueden
teñirse también con tintes de tina o de azufre, por ejemplo
15 el Acrilon[®] de Chemstrand y el Zephran[®] de Dow. Final-
mente, el nylon o sus combinaciones con otras fibras sus-
ceptibles pueden teñirse con estos tintes. Por lo tanto,
se prefiere emplear materiales textiles de algodón o celu-
losa regenerada, o combinaciones de fibras en las que al
20 algodón o la celulosa regenerada son un constituyente más
que pequeño del material textil.

 La presente invención puede aplicarse a la
tinción de las fibras o combinaciones de fibras antes in-
dicadas, independientemente de la forma. Por ejemplo, se-
25 gún la presente invención pueden emplearse hilos, y te-
las tejidas o no tejidas.

 La presente invención puede emplearse con
resultado igualmente bueno con diversos métodos de tin-
ción. Se recomienda para uso en procedimientos de teñido
25 en bobina, teñido continuo y teñido discontinuo al ancho.

Sin embargo, en el teñido en bobina puede ser necesario ajustar la concentración de oxidante hacia arriba, con respecto a los mínimos preferidos, pero en general no se requiere ningún otro ajuste.

5 Cuando se pone en práctica según los principios descritos anteriormente, el procedimiento de la presente invención proporciona al tintorero un oxidante para tintes de tina y de azufre que tiene características oxidantes inesperadamente mejoradas, no es costoso y es eficaz con
10 tintes de tina o de azufre que eran difíciles de oxidar en un grado aceptable con yodatos o bromatos sólo.

 Una vez descrita así plenamente la presente invención, los ejemplos siguientes ilustrarán su puesta en práctica y sus ventajas. En estos ejemplos se empleó Pardo
15 Líquido SODEYSUL 7RCF como tinte sobre el que demostrar el efecto del vanadato en el baño oxidante. Es uno de los tintes que causa dificultades con cloritos, bromitos, bromatos y yodatos, y experimenta un cambio neto de color durante la oxidación que hace fácil determinar el grado de oxidación
20 por examen visual y/o determinaciones de reflectancia.

EJEMPLO I

 Se preparó una formulación de colorante que
25 contenía 90 g/l de Pardo Líquido SODEYSUL 7RCF, Southern

Dyestuff Co., Division Martin Marietta Corporation (Rojo de Azufre 10, C.I. 53228), y 30 g/l de disolución de sulfuro de sodio SODYEFIDE B (también de Southern Dyestuff Co.), y se aplicó a una muestra de tela de sarga de 100% de algodón, finamente tejido, usando un foulard de laboratorio. La tela se sometió a vapor durante un minuto y después se enjuagó en agua caliente para eliminar el colorante en exceso, y se torció para eliminar el agua en exceso. La tela se sumergió después 10 veces en una disolución acuosa oxidante que contenía 7,5 g/l de dicromato de sodio y 7,5 g/l de ácido acético, se aclaró, y se planchó en seco. La oxidación era esencialmente completa al cabo de 2 inmersiones, según la oxidación visual. Se midió la reflectancia de la tela teñida resultante (al cabo de 10 inmersiones) y se ajustó a un valor de 50 en una escala de 1-100, como patrón para los ejemplos siguientes.

EJEMPLO II

Una segunda tela de muestra que se había teñido como en el Ejemplo I se sumergió 10 veces en un baño de oxidación que comprendía 7,5 g/l de ácido acético. Al cabo de 10 inmersiones se observó visualmente que casi no había cambio de color. Esto se confirmó midiendo la reflectancia de la tela teñida en el reflectómetro

que se había normalizado para el cromo/ácido acético del Ejemplo I. Se obtuvo un valor de 100+, que indicaba que había tenido lugar poca oxidación, o ninguna.

5

EJEMPLO III

Se repitió el Ejemplo II con un agente oxidante acuoso que comprendía 0,1 g/l de vanadato de sodio y 7,5 g/l de ácido acético. La falta de cambio de color al cabo de 10 inmersiones en el baño de oxidación indicó que había habido poca o ninguna oxidación. La reflectancia de la tela teñida era de 95, lo que confirmaba la falta de oxidación.

15

EJEMPLO IV

Se repitió el Ejemplo II empleando una disolución oxidante acuosa que comprendía 0,1 g/l de vanadato de amonio y 7,5 g/l de ácido acético. La oxidación se determinó de nuevo visualmente, mostrando que era incompleta al cabo de 10 inmersiones; la medida de reflectancia era de 87.

25

EJEMPLO V

Se repitió el Ejemplo II empleando una diso-

lución oxidante acuosa que comprendía 0,45 g/l de bromato de sodio y 7,5 g/l de ácido acético. Al cabo de 10 inmersiones, la observación visual mostró poco o ningún cambio de color, lo que indicaba una oxidación incompleta. Se obtuvo un valor de reflectancia de 100+, que confirmaba la observación visual.

EJEMPLO VI

Se repitió el Ejemplo II usando una disolución oxidante acuosa que comprendía 0,45 g/l de bromato de sodio, 0,1 g/l de vanadato de sodio y 7,5 g/l de ácido acético. Al cabo de 3-4 inmersiones la oxidación se mostraba consistentemente completa. Se obtuvo un valor de reflectancia de 52 al cabo de 10 inmersiones, que confirmaba la observación visual.

EJEMPLO VII

Se repitió el Ejemplo VI sustituyendo el vanadato de sodio por vanadato de amonio. La oxidación era también completa al cabo de 3-4 inmersiones, y esto se confirmó al cabo de 10 inmersiones por el valor de reflectancia de 52.

EJEMPLO VIII

5 Se repitió el Ejemplo V usando un agente oxidante acuoso que comprendía 0,45 g/l de clorato de sodio y 7,5 g/l de ácido acético. Al cabo de 10 inmersiones, la oxidación era incompleta. Se obtuvo una lectura de reflectancia de 100+, lo que confirmaba las observaciones visuales.

10

EJEMPLO IX

15 Se repitió el Ejemplo VIII empleando una disolución oxidante acuosa que comprendía 0,45 g/l de clorato de sodio, 0,1 g/l de vanadato de sodio y 7,5 g/l de ácido acético. Al cabo de 7 inmersiones sólo había tenido lugar poca o ninguna oxidación. Al cabo de 10 inmersiones se obtuvo un valor de reflectancia de 87, lo que confirmaba la observación visual.

20

EJEMPLO X

25 Se repitió el ejemplo V empleando una disolución oxidante que comprendía 0,45 g/l de yodato de sodio y 7,5 g/l de ácido acético. Al cabo de 10 inmersiones, la oxidación era sólo parcialmente completa. Se obtuvo un va-

lor de reflectancia de 80, que confirmaba la observación visual.

EJEMPLO XI

5

Se repitió el Ejemplo X usando una disolución oxidante acuosa que comprendía 0,45 g/l de yodato de sodio, 0,1 g/l de vanadato de sodio y 7,5 g/l de ácido acético. Al cabo de 5-6 inmersiones la oxidación se mostraba como sustancialmente completa. Se obtuvo un valor de reflectancia de 60 al cabo de 10 inmersiones, que confirmaba las observaciones visuales.

10

La presente solicitud, que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el 10 de Mayo de 1974, bajo el Nº 468.703, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

15

20

- REIVINDICACIONES -

25

Los puntos de invención propia y nueva

21.5.75

que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

5 1ª.- Un procedimiento mejorado para oxidar colorantes de tina o de azufre presentes en forma reducida sobre fibras textiles de algodón o celulosa regenerada, poniendo en contacto dicho colorante con una disolución acuosa de un agente oxidante que comprende un bromato o yodato de metal alcalino o amonio, caracterizado porque dicha disolución acuosa comprende dicho
10 agente oxidante y 0,005 a 5% en peso de vanadato de metal alcalino o de amonio.

 2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que la proporción en peso de dicho oxidante a dicho vanadato es de 1:1 a 100:1.
15

 3ª.- Un procedimiento según la reivindicación 2ª, en el que dicho colorante es un colorante de azufre.

 4ª.- Un procedimiento según la reivindicación 3ª, en el que dicho vanadato es vanadato de sodio, potasio o amonio.
20

 5ª.- Un procedimiento según la reivindicación 4ª, en el que dicho oxidante es bromato de sodio o potasio.

25 6ª.- Un procedimiento según la reivindi-

cación 4ª, en el que dicho oxidante es yodato de sodio o potasio.

7ª.- Un procedimiento mejorado para oxidar colorantes de tina o de azufre.

5 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de diecinueve hojas escritas a máquina por una sola cara.

10

Madrid,

31 MAYU 1975

P.A.

Oscar de Elzaburu
Per. U. S. A.

15

20

25

21.5.75

- 19 -

EAS.-