



ES	11	NUMERO	AI
	21		
	22	FECHA DE PRESENTACION	

PATENTE DE INVENCION

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
	31	NUMERO			
		680.198	26 de Abril de 1.976		EE.UU. de A.

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C09B; D06F		

44	TITULO DE LA INVENCION
	PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE PRODUCTOS TEXTILES CELULOSICOS TEÑIDOS.

71	SOLICITANTE (S)
	ROYCE CHEMICAL COMPANY, entidad norteamericana

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE

73	INVENTOR (ES)
	ANDREW FONO, RAY F. PATTON

72	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
	D. JAIME GOMEZ-ACEBO Y MODET

En el pasado, la ditionita sódica, conocida también como hidrosulfito sódico e hidro, se ha empleado como agente reductor para teñir géneros textiles celulósicos con tintes de tina y al azufre (patente Estadounidense N° 3.798.172, que se incorpora en la presente a título de referencia). Un agente reductor se utiliza en procesos de teñido textil para convertir el tinte en su estado reducido soluble que es necesario para que penetre en los géneros textiles celulósicos. No obstante, la ditionita sódica se descompone rápidamente en presencia o ausencia de aire. Por lo tanto, se ha necesitado un gran exceso de este compuesto para reducir todo el tinte y para mantener el tinte en su forma soluble en todo el proceso de teñido.

Se han realizado numerosos intentos para estabilizar la ditionita sódica contra la descomposición y reducir, por lo tanto, la cantidad de agente reductor necesaria para teñir géneros textiles celulósicos (patentes Estadounidenses N° 3.645.665, N° 3.798.172, y N° 3.804.944; Etters, Textiles Chemist and Colorist, 4, 83 (1.972); Etters, Textile Chemist Colorist, 7, 209 (1.975); y Shah, Textile Chemist and Colorist, 4, 268 (1.972)).

El hidroximetanosulfonato sódico, conocido también como sulfoxilato de formaldehído sódico, y otros derivados de ácidos sulfinico se han utilizado como agente reductor para tintes de tina al azufre (patente Estadounidense N° 3.265.459 y patente Británica N° 873.940 y N° 829.177, que se incorpora en la presente a título de referencia). No obstante, para muchas aplicaciones industriales, estos compuestos, por sí solos, reaccionan con demasiada lentitud como agente reductores con los tintes de tina y al azufre.

Se ha descubierto ahora que la combinación de ditionita sódica con una cantidad crítica de hidroximetanosulfonato sódico mejora notablemente la calidad y apariencia del géne-

ro textil celulósico tejido, y reduce la cantidad de ditionita
sódica requerida para reducir los tintes de tina y al azufre.
La composición del agente reductor del presente invento compren-
de en peso aproximadamente 85-99% ditionita sódica y aproximada-
mente 1-15% hidroximetanosulfinato sódico. En una modalidad de
5 preferencia, la composición de agente reductor comprende en pe-
so aproximadamente 90-95% ditionita sódica y aproximadamente 5-10%
hidroximetanosulfinato sódico.

Según se define en la presente memoria, un
10 tinte de tina y al azufre es un tinte que es soluble en su es-
tado reducido en solución acuosa alcalina, v.g., tintes de indi-
go y tintes de quinona. Estos tintes son bien conocidos en la
tecnología (Hackh Chemical Dictionay (Diccionario Químico Hackh
227 (4ª edición 1.969) que se incorpora en la presente a título
15 de referencia).

El término "género textil celulósico", según
se define en la presente memoria, comprenden, sin limitación,
todas las telas e hilados totalmente de algodón, o las telas e
hilados que contienen algodón mezclado con fibras sintéticas u
20 otras fibras tales como rayón, poliéster, y poliacrilonitrilo, y
abarca cualquier hilado, materia prima de dichas fibras o cual-
quier tela tanto de tejido normal como de tejido de punto. Es-
tos géneros textiles son también muy conocidos en la presente a
título de referencia).

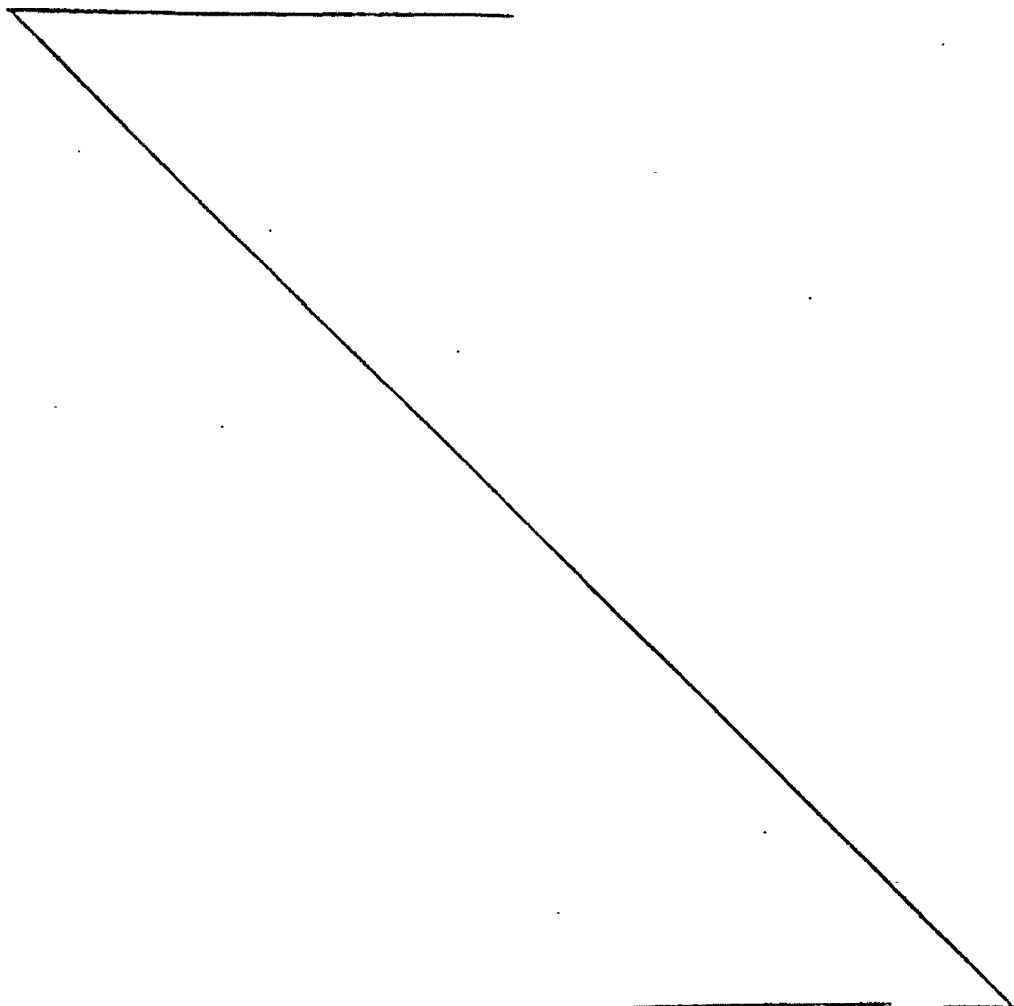
La composición de agente reductor del pre-
sente invento se puede preparar para utilizarse en proceso de
teñido de géneros textiles bien como una composición sólida seca
o como una solución acuosa. En forma sólida, la composición de
agente reductor suele contener aproximadamente 5-15% de un agente
25 antiaglutinante, como es el carbonato sódico. En solución acuosa,
30 se puede utilizar una concentración de aproximadamente 1-15% de

de composición de agente reductor.

Para muchos procesos de teñido, se puede añadir un retardador de la oxidación a la composición de agente reductor como medio adicional para controlar el régimen de descomposición del agente reductor. Los retardadores de la oxidación apropiados comprenden, sin limitación, los productos de adición de disulfito de aldehído, como es el producto de adición de disulfito de acetaldehído, descrito en la patente Estadounidense Nº 3.645.665 y Nº 3.798.172, que se incorporan en la presente a título de referencia. Cuando se emplea, la cantidad de retardador de la oxidación es de aproximadamente 10-70% del peso de la composición del agente reductor.

5

10



La presente invención comprende un procedimiento para la obtención de productos textiles celulósicos teñidos, caracterizado porque comprende las etapas de primeramente hacer reaccionar químicamente un tinte de tina y al azufre con una composición de agente reductor que comprende aproximadamente 85-99% en peso de ditionita sódica y aproximadamente 1-15% en peso de hidroximetanosulfinato sódico, y a continuación aplicar el producto resultante de la primera etapa a un producto textil celulósico.

Dependiendo del procedimiento de teñido empleado, se pueden añadir otros ingredientes discretionales a la composición de agente reductor para facilitar el teñido. Por ejemplo, se puede añadir un agente tensioactivo o detergente, por ejemplo Nekal NF, para reducir la tensión superficial y humedecer el género textil celulósico. Un agente de quelación, como el ácido etilendiaminatetracético y sus sales, se puede añadir a hierro complejo y otros iones metálicos pesados. Asimismo, se puede añadir cloruro sódico para aumentar la afinidad del tinte hacia el género textil celulósico. Finalmente, un agente espesador, como puede ser el material polímero descrito en Etters Textile Chemist Coloirst, 7, 209 (1.975), que se incorpora en la presente a título de referencia se puede añadir cuando es conveniente aumentar la viscosidad de la solución de la composición de agente reductor.

La composición de agente reductor del invento se puede emplear en una amplia variedad de procedimientos de teñido conocidos en tina y al azufre incluyendo sin limitación los procedimientos discontinuos y continuos, como son los procedimientos de teñido en foaluard, teñido por lotes por foulardeage, teñido en devanador, teñido en enjullo, teñido en baño

5 largo y tejido en tina y en máquina de teñir al ancho. La composición de agente reductor del invento se puede aplicar a género textil celulósico simultáneamente con el tinte, o se puede añadir al tinte después de haberse añadido dicho tinte. La cantidad total de composición de agente reductor necesaria se puede determinar por simple experimentación, y dependerá del procedimiento, tinte y género textil celulósico particulares empleados.

10 El pH de la composición de agente reductor durante el tejido deberá mantenerse en general dentro de los límites de aproximadamente 10-13. Para conseguirlo, se puede añadir cualquier material alcalino conocido, que no perturbe el proceso de tejido, a la solución de composición de agente reductor. Entre aquellos compuestos apropiados para la mayoría de los procesos de tejido se encuentran el hidróxido sódico, carbóna
15 sódico, hidróxido cálcico, silicato sódico y mezclas de los mismos. Se puede emplear cualquier cantidad de material alcalino que mantenga el pH del baño de tinte dentro de los límites de aproximadamente 10-13, por ejemplo aproximadamente 50-200% de la composición de agente reductor.

20 Se puede utilizar cualquier temperatura apropiada o el tiempo necesario para efectuar el tejido. En general, las temperaturas oscilarán aproximadamente entre 25°C y 110°C. Los tiempos normales para el proceso de tejidos son del orden de aproximadamente 15 segundos a aproximadamente 2 horas.

25 Empleando la composición de agente reductor del invento, el producto final obtenido es un género textil celulósico seco que tiene propiedades de fijación o solidez en húmedo mejoradas, por ejemplo solidez al lavado y solidez al frote en húmedo. Dependiendo del procedimiento y las condiciones empleadas, el redimiento relativo del color que determinan visualmente
30 los exporteos en la industria, puede aumentar en una cantidad

5 hasta el 50% empleando la composición de agente reductor del invento. Además, el empleo de la composición del agente reductor puede dar también por resultado un ahorro posible de tinte en una cantidad que puede alcanzar hasta el 25%. Además se controla con más facilidad la tonalidad, y se reduce el tiempo para el teñido. Asimismo, también se puede reducir la cantidad de dionita sódica necesaria para un teñido óptimo, en una cantidad que puede alcanzar hasta 20-40%.

10 Los ejemplos que siguen se exponen para ilustrar pero no para limitar el invento. A menos que se indique lo contrario, todas las partes y porcentajes en la memoria descriptiva y reivindicaciones se basan en el peso.

EJEMPLO 1

15 La criticalidad de la cantidad de hidroximetanosulfinato sódico se demostró en laboratorio comparando el color de un género textil teñido utilizando una serie de composiciones de agente reductor que comprendían ditionita sódica y hidroximetanosulfinato sódico. Se tiñó algodón con indigo a bajas temperaturas según el método del baño largo o baño de gran volumen de líquido con relación a las telas a teñir. Se prepararon 6 composiciones separadas de agente reductor que contenían ditionita sódica y 0% (testigo), 5%, 10%, 15%, 20% y 25% de hidroximetanosulfinato sódico en peso, respectivamente. Se realizaron los teñidos con cada composición de agente reductor a 35°C, 45°C, 25 55°C y 65°C. Por cada temperatura, el rendimiento de color obtenido con la composición de agente reductor que contenía 5%, 10% y 15% de hidroximetanosulfinato sódico fué mayor que el rendimiento de color de la muestra testigo. En todas las muestras que tenían la composición que contenía 20% y 25% de hidroximetanosulfinato sódico, el rendimiento de color fué menor que el rendimiento de color de la muestra testigo.

30

El experimento de laboratorio anterior se repitió empleando el procedimiento de teñido en foulard en lugar de emplear el método del baño largo. El mayor rendimiento de color se obtuvo con la composición de agente reductor que contenía 5% y 10% de hidroximetanosulfonato sódico. Además, el aumentar la cantidad total de la composición de agente reductor no daba por resultado ningún aumento adicional en el rendimiento de color, indicando que en todos los casos había presente suficiente cantidad de agente reductor.

EJEMPLO 2

Se preparó una composición de agente reductor sólida del invento para utilizarse a escala industrial, empleando las cantidades de ingredientes indicados a continuación: 3.624 Kg de ditionita sódica, 362 Kg de hidroximetanosulfonato sódico cristalino comercial (90% puro), 362 Kg de carbonato sódico y 181 Kg de cloruro sódico. Los géneros textiles teñidos con esta composición de agente reductor se compararon con un testigo consistente en ditionita sódica de grado comercial (90% pura), siendo el resto carbonato sódico y cloruro sódico.

La composición de agente reductor anterior se empleó para teñir hilado de algodón en un proceso de teñido en foulard por lotes. Se añadieron 8,15 Kg de Anthraquinona Vat Blue N° 6) y 453 gm de agente humectante Nekal NF a 1.134 litros de agua a 60°C. La solución resultante se circuló por espacio de 20 minutos en una máquina de teñir hilado por foulard por lotes, que contenía 134 Kg de hilado. Se añadieron 8,15 Kg de hidróxido sódico y 8,15 Kg de composición de agente reductor y se puso en circulación durante otros 40 minutos. Los resultados obtenidos empleando la composición de agente reductor del invento se compararon con los obtenidos con el testigo de ditionita sódica. Se obtuvieron los resultados siguientes:

T A B L A 1

	Agente reductor		
	Invento	Testigo	
5	Calificación de la prueba AATCC de frote en humedo	5	3-4
	Calificación de la prueba AATCC de solidez al lavado N° 4	5	3-4

10 Los resultados anteriores indican la superioridad de la composición de agente reductor del invento si se compara con el testigo de ditonita sódica. Además, el rendimiento de color relativo aumentó el 5%, la tonalidad fué más luminosa, y la solidez en humedo era superior con la composición del agente reductor del invento.

15 Se puede obtener resultados de solidez en húmedo comparables empleando la composición de agente reductor del invento en los procedimientos de teñido indicados anteriormente de foulard por lotes y en enjullo, empleandose los tintes indicados a continuación y mezclas de los mismos: Vat Green
20 NI, N°3; Vat Blakc N° 25, N° 27; Vat Blue N° 14, N° 18, N° 20; Vat Orange N° 2, N° 7, N° 15; Vat Brown N° 1, N° 3, N° 11; Vat Red N° 1, N° 15, y Vat Violet N° 2, N° 3, N° 9.

EJEMPLO 3

25 Composición de agente reductor descrit en el ejemplo 2 se empleó en un procedimiento de teñido continuo en foulard al vapor de agua para teñir tela esponjosa de algodón y sarga en un proceso de húmedo sobre seco.

5 Para teñir ambas telas, se añadieron los materiales siguientes a un foulard de tinte de 189 litros: 47,93 gm/litro de Vat Orange N° 7 y 1,87 gm/litro de agente humectante Nekal NF. Los materiales siguientes se añadieron al foulard de tinte químico: 40,44 gm/litro de composición de agente reductor según se ha descrito en el ejemplo 2, 40,44 gm/litro de hidróxido sódico, y 22,47 gm/litro de una solución al 35% de producto de adición de disulfito de acetal dehidro.

10 A los géneros textiles se tiñeron a temperaturas del vaporizador de aproximadamente 110°C. Los géneros textiles se hicieron pasar a través de un campo de tinte continuo a una velocidad de 91,4 m/minuto con 30 segundos de tiempo de despumación.

15 Los tejidos anteriores se repitieron empleando en el foulard químico 40,44 gm/litro de ditionita sódica y 40,44 gm/litro de hidróxido sódico, como testigos, y se obtuvieron los resultados siguientes:

T A B L A 2

	Agente reductor	
	Invento	Testigo
20 A. <u>Tela esponjosa</u>		
Calificación de la prueba AATCC de frote en húmedo	4-5	3-4
25 Calificación de la prueba AATCC de solidez al lavado N° 4	4-5	3-4

<p>B. <u>Mezcla de pana y sarga</u></p> <p>Calificación de la prueba AATCC de frote en húmedo</p> <p>Calificación de la prueba AATCC de solidez al lavado N° 4</p>	<p>4-5</p> <p>4-5</p>	<p>3-4</p> <p>3-4</p>
--	-----------------------	-----------------------

5

10

15

20

25

Los resultados indican la superioridad de la composición de agente reductor del invento si se compara con el testigo. Además, el redimiento de color aumentó aproximadamente del 20 al 25% con el invento, comparado con el testigo de ditio-nita sódica.

Los tintes siguientes se pueden utilizar para obtener resultados similares en las condiciones específicas anteriormente: Vat Blue N° 6; Vat Green N° 1, N° 3; Vat Black N° 25, N° 27; Vat Brown N° 1, N° 3, N° 11; Vat Yellow N° 2, y Vat Orange N° 2, N° 15.

EJEMPLO 4

Se utilizó la composición de agente reductor preparada como en el ejemplo 2 para teñir algodón con tintes índigo según el procedimiento de teñido en tina. Se añadieron los materiales siguientes a 5 depósitos de 2.268 litros: 2,99 gm/litro de polvo índigo, 18,72 gm/litro de hidróxido sódico, 2,99 gm/litro de la composición de agente reductor y 2,99 gm/litro de una solución al 35% de producto de adición de disulfito de acetaldehído. La muestra de algodón se tiñó de una forma continua en una proporción de 31,99 m/minuto con un tiempo de parada momentánea de 30 segundos y un tiempo de despumación de 90 segundos por

cada depósito. Los géneros teñidos con la composición de agente reductor del invento se compararon con los géneros en los que se había utilizado el testigo de ditionita sódica.

5 El aumento de rendimiento de color con el invento fué 35-50% superior que con el testigo de ditionita sódica.

EJEMPLO 5

10 La estabilidad de la composición de agente reductor del invento se determinó por el experimento siguiente. En un vaso de laboratorio de 50 cc provisto de termómetro, se añadieron los compuestos siguientes de una forma sucesiva: Agente reductor sólido (20 gm) agua (1 gm), y agente reductor sólido (20 gm). Se probaron tres agentes reductores: ditionita sódica (90% pura) como testigo, ditionita sódica (70% pura) como testigo, y una composición de agente reductor del invento que comprendía ditionita sódica (70% pura) y 7% de hidroximetanosulfonato sódico cristalino. La ditionita sódica empleada en los tres casos contenía carbonato sódico y cloruro sódico. Se tomaron lecturas de la temperatura después de la segunda adición de agente reductor y al cabo de 10 y 20 minutos. La tabla 3 indica las mediciones de temperatura de los tres agentes reductores probados.

T A B L A 3

Agente reductor	Temperatura al cabo de		
	0 min.	10 min.	20 min.
Ditionita sódica 90% (testigo)	25°C	47°C	84°C
Ditionita sódica 70% (testigo)	25°C	38°C	78°C
Invento	25°C	29°C	43°C

Los aumentos de temperatura de los testigos de ditionita sódica indican su descomposición rápida con relación a la composición de agente reductor del invento que contiene el componente adicional, hidroximetanosulfinato sódico.

5

EJEMPLO 6

10

Se realizó un proceso de teñido de algodón en baño largo, de laboratorio, para ilustrar el aumento de rendimiento de color con la adición de hidroximetanosulfinato sódico a la ditionita sódica dentro de la gama crítica. Se tiñó una madeja de algodón de 5 gm con índigo en 100 cc de solución de tinte a 35°C por espacio de 30 minutos. Se añadieron los materiales siguientes al baño de tinte: 0,45 gm índigo, 2,5 gm ditionita sódica y 2,5 gm hidróxido sódico. La cantidad de hidroximetanosulfinato sódico añadida varió desde cero (testigo) hasta 0,25 gm, que representaba 0 a 10% en peso, respectivamente, de la ditionita sódica.

15

T A B L A 4

20

25

Cantidad de hidroximetanosulfinato sódico	Aumento de rendimiento de color
Cero (testigo)	-
0,05 gm (2%)	4%
0,10 gm (4%)	8%
0,15 gm (6%)	12%
0,20 gm (8%)	16%
0,25 gm (10%)	20%

Según se ilustra en la tabla 4, el rendimiento de color aumentó 4, 8, 12, 16 y 20%, respectivamente, con la adición de hidroximetanosulfinato sódico.

Se repitió el procedimiento anterior para ilustrar el efecto del producto de adición de disulfito de acetaldehído. Una composición de agente reductor que comprendía 2,5 gm de ditionita sódica y 0,15 gm de hidroximetanosulfinato sódico (6%) se preparó para experimento. Se añadieron a los baños de tinte 1, 2 y 3 gm, respectivamente, de una solución al 35% de producto de adición de disulfito de acetaldehído. El rendimiento de color observado se comparó con el rendimiento obtenido empleando el testigo de ditionita sódica y los resultados se indican en la tabla 5.

T A B L A 5

Agente reductor	Aumento de rendimiento de color
Testigo de ditionita sódica Composición de agente reductor del invento con producto de adición de disulfito de acetaldehído como sigue: 1 gm 2 gm 3 gm	- 20% 35% 35%

También se demostró el efecto del producto de adición de disulfito de acetaldehído con el proceso de teñido en foulard al vapor de agua para teñir tela esponjosa con Vat Blue N° 6. Una composición de agente reductor del invento, que contenía 6% de hidroximetanosulfinato sódico y 40% de producto de

adición de disulfito de acetaldehído, dió por resultado un aumento en el rendimiento de color del 25%, si se compara con el testigo de ditionita sódica.

5 Habiendo expuesto la naturaleza general y modalidades específicas del presente invento, el verdadero alcance del invento se indica ahora de un modo particular en las reivindicaciones adjuntas.

10 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental

REIVINDICACIONES

=====

5 1. Procedimiento para la obtención de productos textiles celulósicos teñidos, caracterizado porque comprende de las etapas de primeramente hacer reaccionar químicamente un tinte de tina y al azufre con una composición de agente reductor que comprende aproximadamente 85-99% en peso de ditionita sódica y aproximadamente 1-15% en peso de hidroximetanosulfinato sódico, y a continuación aplicar el producto resultante de la primera etapa a un producto textil celulósico.

10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la composición de agente reductor preferentemente comprende aproximadamente 90-95% en peso de ditionita sódica y aproximadamente 5-10% en peso de hidroximetanosulfinato sódico.

15 3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la composición de agente reductor comprende aproximadamente 5-15% de carbonato sódico basado en el peso de la composición.

20 4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la composición de agente reductor comprende una cantidad suficiente de agua para proporcionar una solución acuosa en aproximadamente 1-15% de la composición de agente reductor.

25 5. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la composición de agente reductor comprende aproximadamente 10-70% de un producto de adición de disulfinato de aldehído basado en el peso de la composición.

6. Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque la composición de agente reductor compren-

de el producto de adición de disulfito de acetaldhido.

7. Procedimiento para la obtención de productos textiles celulósicos teñidos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

5

Esta Memoria consta de 16 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 8 DIC. 1976

ROYCE CHEMICAL COMPANY,

SOMEZ ACEBO Y MUDEY

s. Firmado: L. Gaeta Fernández

