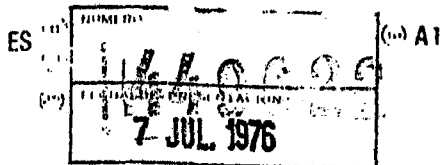


MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA



PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES (31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
P 25 30 349.5	8.7.75	Alemania

(37) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES INVENCIONARIA
	D06P	

(64) TITULO DE LA INVENCION

PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR RESERVAS DE COLOR CON COLORANTES REACTIVOS BAJO COLORANTES REACTIVOS.

(71) SOLICITANTE (S)

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

(72) INVENTOR (ES)

Richard Schwaebel.

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE

GOMEZ-ACEBO.

Ya se conoce la obtención de mordentados en blanco y color sobre teñidos con colorantes reactivos. Para ello se emplean agentes de reducción tales como sulfoxilatos, por ejemplo, sulfoxilato de formaldehído sódico. Este procedimiento, sin embargo, sólo se puede realizar limitada-
5 mente. Si, por ejemplo, para el teñido del fondo se emplean colorantes reactivos antraquinoides y como colorantes de iluminación para el mordentado en color colorantes de tina se forman por la necesaria adición de facilitadores de la
10 disolución, tales como cloruro de dimetil-fenilbencil-amonio, éteres de leucocolorantes de tina. Estos son solubles en agua y son lavados en el tratamiento ulterior.

Por lo tanto, se han empleado principalmente aquéllos procedimientos que evitan esto, empleando la técnica de estampación de reserva. Esta técnica de estampación
15 trabaja con ácidos orgánicos, tales como, por ejemplo, ácido láctico o, preferentemente, ácido tartárico como agente de reserva para los colorantes reactivos. Aquí se neutralizan los donadores de alcali necesarios para la reacción de los
20 colorantes reactivos con las fibras (generalmente son éstos carbonato sódico o bicarbonato sódico), de manera que no se pueda realizar la reacción. En el caso más sencillo se obtienen así reservas en blanco bajo teñidos reactivos, estampando primeramente el material textil con una pasta de estampación,
25 que como agente de reserva contiene ácido tartárico así como una suspensión de fécula de trigo en agua (proporción 1 : 1) y un agente espesador adecuado. A continuación se sobreestampa bien con un colorante reactivo o, después de secar la pasta de estampación de reserva en blanco estampada, se sobreteñe con un colorante reactivo, se seca,
30

se fija por vaporización y se lava.

Para la obtención de efectos de reservas de color con ayuda de ácido tartárico como agente de reserva se emplean colorantes de pigmento en conexión con aglutinantes de pigmento (aglutinantes de dispersión). Una pasta de estampación de reserva de color contiene un colorante de pigmento, aglutinante de pigmento, emulsionante, celulosa hidroxicarboxílica como agente espesador, agua, bencina pesada así como ácido tartárico como agente de reserva. Después de la estampación de una pasta de estampación de reserva de éstas sobre el sustrato textil se sobreestampa o sobreteñe en la forma usual como descrito para la reserva en blanco con un colorante reactivo y se fija. El modo de trabajo descrito tiene la desventaja de que los efectos de reserva con colorantes de pigmento no dan la claridad óptima de la tonalidad de color y en dependencia del sustrato se forman estampaciones con tacto duro, especialmente en los aterciopelados o bien felpas. Asimismo es desventajoso que en la aplicación de reservas de color se emplee bencina pesada en cantidades hasta un 40 % en peso en las pastas de estampación. Los modernos puntos de vista sobre la ecología prohíben el empleo de cantidades altas de bencina pesada. Por otra parte, el empleo de sistemas de estampación de pigmento libres de bencina están ligados a agentes espesadores sintéticos, que no son estables contra las elevadas cantidades de electrolito, tal y como se necesitan en las pastas de estampación de reservas.

Otro procedimiento para la obtención de reservas de color se describe en la publicación alemana DOS 2 326 522, donde como agente de reserva se emplean sulfitos,

tiosulfatos o tioureas.

Se ha descubierto ahora un procedimiento para la obtención de reservas de color con colorantes reactivos bajo colorantes reactivos sobre materiales de celulosa, especialmente estructuras laminares textiles de materiales de fibras de celulosa nativa o regenerada, en caso dado en mezcla con fibras de poliéster, en el que sobre el material se aplica una pasta de estampación, que como agente de reserva contiene un compuesto amino o bien de sus sales y, en caso dado, un colorante reactivo de la serie sulfonilpirimidina, sulfonilbenzotiazol, β -sulfato-etilaminosulfonilo, así como β -sulfonilpropionilo y, en caso dado, agentes de fijación de efecto alcalino así como, en caso dado en forma solapante, se aplica otra pasta de estampación o flota de impregnación, que contiene colorantes reactivos de la serie halógenopirimidina, halógenotriazina, halógenoquinoxalina así como ácido α -halógeno-acrílico, cuya capacidad de reacción con respecto a los grupos hidroxilo de la celulosa está inactivada por reacción con los compuestos amino. A continuación se termina la estampación en forma en sí conocida, por ejemplo, mediante secado del material tratado y fijación de los colorantes por vaporización o tratamiento con aire caliente.

El agente de reserva evita en los lugares que se solapan la fijación del colorante de fondo, mientras el colorante de la pasta de estampación previa no reaccione con el agente de reserva y sea ligado a la fibra.

Para el empleo como medio de reserva en el procedimiento de la presente invención son adecuados los más distintos compuestos amino o bien de sus sales, por ejemplo,

aminas y poliaminas primarias y secundarias, alifáticas y aromáticas, aminas alicíclicas y heterocíclicas, alcoanol-aminas, ácidos aminocarboxílicos y ácidos aminosulfónicos. De entre éstos tienen preferencia aquéllos que son solubles en agua y tienen un punto de ebullición superior a 100°C. Como ejemplos sean mencionados:

- Etilendiamina,
- N,N'-dimetiletilendiamina,
- Bis-(2-amino-etil)-amina,
- 10 N,N'-bis-(2-amino-etil)-etilendiamina,
- 1,11-diamino-3,6,9-triazaundecano,
- 1,14-diamino-3,6,9,12-tetraazatetradecano,
- 1,2-diamino-propano,
- Di-propilen-(1,2)-triamina,
- 15 Tri-propilen-(1,2)-tetramina,
- 3-amino-1-metilamino-propano,
- 3-amino-1-dimetilaminopropano,
- 3-amino-1-dietilaminopropano,
- Bis-(3-aminopropil)-amina,
- 20 Bis-aminopropil-metilamina,
- 1,4-diaminobutano,
- 4-amino-1-dietilaminopentano,
- 1,6-diamino-hexano (hexametilendiamina),
- 1-aminoetanol,
- 25 2-aminoetanol,
- Metil-(2-amino-etil)-éter,
- 2-metilamino-etanol,
- Bis-(2-hidroxi-etil)-amina,
- 2-(2-amino-etilamino)-etanol-(1),
- 30 2- $\sqrt{\text{metil-(3-aminopropil)-amino}}$ -etanol,

- 3-amino-propanol-(1),
Metil-(3-aminopropil)-éter,
Acido aminoacético,
Acido metilamino-acético,
5 Acido aminopropiónico,
Acido 6-aminocaprónico,
Taurina,
N-metil-aurina,
Trietanolamina,
10 Anilina,
N-metil-anilina,
Ciclohexilamina y
Morfolina.

15 La cantidad en agente de reserva depende de la profundidad de grabación de los cilindros estampadores, o bien de la permeabilidad de la gasa de plantilla, o bien de la permeabilidad de las plantillas rotativas.

20 Para la obtención de los efectos de color según la presente invención entran en consideración como cuerpos básicos para los colorantes reactivos utilizables aquéllos de distintas clases de colorantes orgánicos. Como colorantes reactivos deberán contener como mínimo un grupo que reaccione con la celulosa. Los colorantes pueden pertenecer a la clase de los colorantes antraquinónicos, azóicos, disazóicos,
25 metínicos, azoporfínicos, ftalocianínicos, oxazínicos y tiazínicos.

30 Los colorantes reactivos, que no se inactivan bajo las condiciones del procedimiento de la presente invención bajo el compuesto amino agregado, se conocen en gran número. Colorantes adecuados con restos reactivos de sulfo-

nilpirimidina se describen, por ejemplo, en la patente holandesa 6 516 117 y en las patentes belgas 673 572 y 673 573. Han demostrado ser especialmente adecuados los colorantes de 2-metilsulfonil-5-cloro-6-metil-pirimidinil-4. Colorantes sulfonilbenzotiazólicos utilizables con preferencia según la presente invención se encuentran, por ejemplo, en la patente holandesa 6 607 159. Colorantes reactivos utilizables en el procedimiento indicado de la serie β -sulfatoetilaminosulfonilo se conocen, por ejemplo, por la patente belga 569 439. Colorantes reactivos especialmente adecuados para el procedimiento de la serie β -sulfonilpropionilo son, por ejemplo, los colorantes reactivos con restos de 3-metilsulfonil-propionilo y 3-fenil-sulfonil-propionilo.

Aquellos colorantes reactivos, que son inactivados por el agente de reserva, pertenecen a la serie de los colorantes halógenopirimidínicos, halogenotriazínicos, halogenoquinoxalínicos y ácido α -halogenoacrílico. Colorantes de halógenopirimidina utilizables según la presente invención se conocen, por ejemplo, por las patentes belgas 572 973, 703 598 y 712 733. Han demostrado ser especialmente adecuados los colorantes de 2,6-difluor-5-cloropirimidinilo-4. Del gran número de los colorantes halogenotriazínicos disponibles se emplean preferentemente los colorantes mono- o dihalógeno-sym.-triazínicos, tal y como se conocen por las patentes belgas 543 218 y 543 219. Colorantes reactivos a base de halógenoquinoxalinas adecuados son, por ejemplo, conocidos por la patente belga 613 586. Como especialmente adecuados para el procedimiento de la presente invención sean mencionados, por ejemplo, los colorantes, que contienen el resto 2,3-dicloro-quinoxalin-6-carbonilo.

Finalmente se pueden emplear con éxito los derivados de los colorantes del ácido α -halogenoacrílico.

Un desarrollo especial del procedimiento consiste en agregarle a las pastas de estampación una mezcla de

- 5 a) una sal alcalina y/o amónica de un ácido C_8-C_{22} -carboxílico,
- b) un C_5-C_{18} -alcohol alifático,
- c) un hidrocarburo parafínico líquido, ampliamente de cadena recta, y en caso dado
- 10 d) una sal alcalina y/o amónica de un ácido sulfónico.

Las mezclas de esta clase se conocen por la publicación alemana DAS 2 154 998. Se emplean, en caso dado, en cantidades de un 2 a 12 % en peso, preferentemente, sin embargo, de un 4 a 9 % en peso, referido al peso total de la pasta de estampación y favorecen el efecto de reserva.

De las sustancias de efecto alcalino empleadas, en caso dado, como agente de fijación son preferentemente adecuados los bicarbonatos alcalinos, carbonatos alcalinos o las mezclas de los mismos. Frecuentemente tiene también un efecto favorable sobre la calidad de las estampaciones la adición de agentes auxiliares de reserva mecánicos, tales como creta, especialmente carbonato de calcio-magnesio.

Las pastas de estampación empleadas conforme a la presente invención se pueden obtener en medio acuoso, como emulsión de agua en aceite y también como emulsión de aceite en agua. Las pastas de estampación contienen además los agentes auxiliares usuales para la estampación con colorantes reactivos, tales como úreas, agentes de humectación, agentes de oxidación débiles, por ejemplo, la sal sódica del ácido m-nitrobencenosulfónico y agentes espesadores ta-

les como, por ejemplo, alginato sódico.

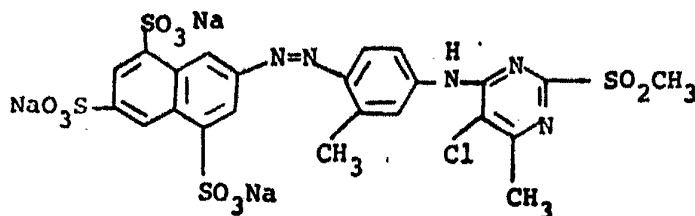
5 El nuevo procedimiento es de gran seguridad técnica y suministra un gran número de efectos de reserva en color en amplios márgenes de variación y con buena reproducibilidad. Las estampaciones de reserva obtenidas según el procedimiento de la presente invención tienen muy buenas propiedades de solidez, tal y como se conocen de los colorantes reactivos. El estado, la claridad y el tacto de los efectos de reserva es excelente. La proporción en bencina pesada en las pastas de estampación es reducida.

10 En las partes empleadas en los ejemplos a continuación se trata, siempre que no se indique otra cosa, de partes en peso.

Ejemplo 1

15 Sobre un tejido de algodón mercerizado se estampa en una máquina de estampación Rouleaux con un cilindro estampador grabador según una plantilla una pasta de estampación compuesta como sigue:

50 partes del colorante reactivo de fórmula



20

100 partes de úrea

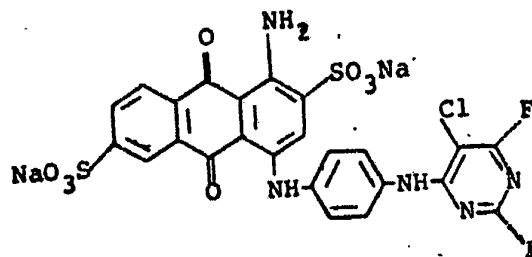
20 partes de bicarbonato sódico

10 partes de sodio ácido m-nitrobenzenosulfónico

- 60 partes de agua
- 420 partes de un espesamiento acuoso al 8 % de alginato
- 70 partes de una solución obtenida de
 - 70 partes de ácido graso de coco (principalmente ácidos C₁₀-C₁₂-grasos)
 - 25 partes de alcohol isooctílico
 - 30 partes de bencina pesada y
 - 5 partes de monoetanclamina
- 50 partes de bis-aminopropilmetilamina
- 10 220 partes de carbonato de calcio-magnesio
- 1000 partes

Sobre ésto se estampa con la misma máquina de estampación de Rouleaux con un cilindro cubridor húmedo-en-húmedo una pasta de estampación, compuesta como sigue:

- 15 60 partes del colorante reactivo de fórmula



- 150 partes de urea
- 20 partes de bicarbonato sódico
- 10 partes de sodio ácido m-nitrobenzenosulfónico
- 20 340 partes de agua
- 420 partes de un espesamiento acuoso al 4 % de alginato
- 1000 partes

Después de secar la estampación se vaporiza durante 8 minutos en vapor saturado y como es usual en las estampaciones reactivas se lava y se termina.

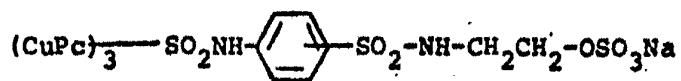
5 Se obtiene en fondo azul un efecto de reserva amarillo.

El mismo resultado se obtiene si en la pasta de estampación previa se emplean 50 partes en peso de 1,2-diaminopropano o bien la misma cantidad de taurina en lugar de bis-aminopropilmetilamina. Empleando en lugar de la 10 bis-aminopropilmetilamina, mencionada en este ejemplo, 1,2-diaminopropano y taurina en la pasta de estampación previa en las mismas cantidades de las aminas mencionadas en las páginas 3 y 4, se obtienen resultados igual de buenos.

Ejemplo 2

15 Sobre un tejido de fibras de celulosa regenerada se estampa mediante una máquina de estampación de películas rotativa con una plantilla rotativa permeable conforme a una muestra una pasta de estampación de la siguiente composición:

20 50 partes del colorante reactivo de fórmula



100 partes de úrea

20 partes de bicarbonato sódico

10 partes de sodio ácido m-nitrobencenosulfónico

25 100 partes de agua

410 partes de un espesamiento acuoso al 8 % de alginato

80 partes de una solución compuesta de

18,0 partes de ácido oléico

4,0 partes de aceite blanco

5 20,0 partes de alcohol isoctílico

34,5 partes de bencina pesada y

3,5 partes de monoetanolamina

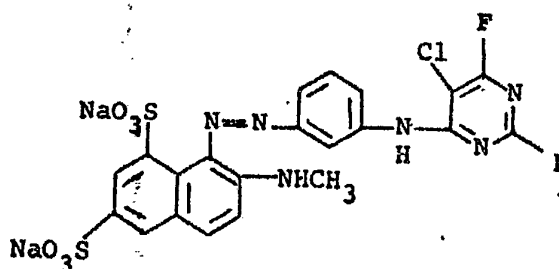
30 partes de bis-aminopropil-metilamina

200 partes de carbonato de calcio-magnesio

10 1000 partes

Sobre ésto se sobresetampa con una plantilla de rotación en la misma máquina de estampación húmedo-sobre-húmedo una pasta de estampación de la siguiente composición:

40 partes del colorante reactivo de fórmula



15

150 partes de úrea

20 partes de bicarbonato sódico

10 partes de sodio ácido m-nitrobencenosulfónico

360 partes de agua

20 420 partes de un espesamiento acuoso al 4 % de alginato

1000 partes

Después de secar se vaporiza durante 8 minutos con vapor saturado, se lava como es usual para las estampa-

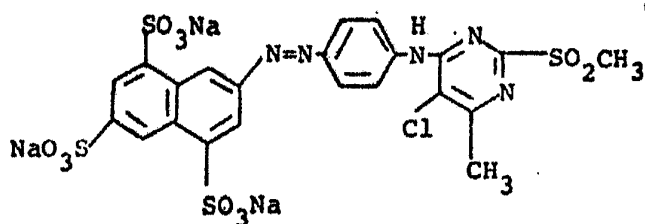
ciones reactivas y se seca.

Se ha formado una estampación, que contiene efectos de reserva de color turquesa en un fondo naranja. Alternativamente se puede emplear también anilina, N-metil-anilina en lugar de bis-aminopropil-metilamina en la pasta de estampación previa. Empleando en lugar de las aminos mencionadas en este ejemplo las mismas cantidades de aminos mencionadas en las páginas 3 y 4, se obtienen resultados igual de buenos.

10 Ejemplo 3

Sobre una máquina de estampación de películas plana con una plantilla plana preparada conforme a un modelo se estampa una pasta de estampación de la siguiente composición sobre tejido de algodón mercerizado:

15 50 partes del colorante reactivo de fórmula

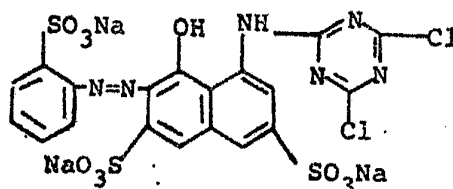


- 100 partes de úrea
- 20 partes de bicarbonato sódico
- 10 partes de sodio ácido m-nitrobenzenosulfónico
- 20 60 partes de agua
- 410 partes de un espesamiento acuoso al 8 % de alginato
- 50 partes de una solución de
 - 15 partes de ácido oléico
 - 20 partes de alcohol isoocílico

- 15 partes de bencina pesada y
15 partes de amoníaco (al 25 %, acuoso)
50 partes de bis-aminopropil-metilamina (ó 50 partes en peso
de N-metilanilina)
5 250 partes de carbonato de calcio-magnesio
1000 partes.

Después de estampar se seca y a continuación se impregna con un preparado de colorante compuesto de la siguiente manera:

- 10 30 partes del colorante reactivo de fórmula



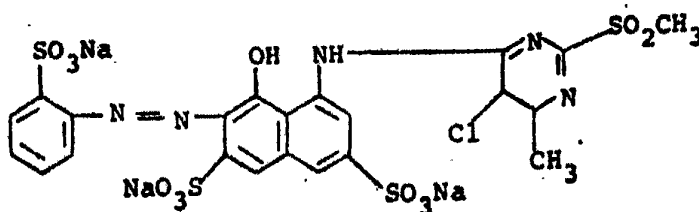
- 150 partes de úrea
20 partes de bicarbonato sódico
10 partes de sodio ácido m-nitrobenzenosulfónico
15 640 partes de agua
150 partes de un espesamiento acuoso al 4 % de alginato
1000 partes

- Después del secado se vaporiza durante 8 minutos el vapor saturado, se lava como es usual para los colorantes reactivos y se termina. Se obtiene un fondo rojo con efectos de reserva amarillos destacados. Empleando en lugar de la bis-aminopropil-metilamina o bien N-metilanilina mencionadas en este ejemplo en la pasta de estampación previa cantidades iguales de las demás aminas mencionadas en las
25 páginas 3 y 4, se obtienen resultados igual de buenos.

Ejemplo 4

Sobre tejido de algodón mercerizado se estampa sobre una máquina de estampación de Rouleaux con un cilindro estampador, grabado conforme a una muestra, una pasta de estampación compuesta como sigue:

50 partes del colorante reactivo de fórmula



140 partes de agua

500 partes de un espesamiento acuoso al 8 % de alginato

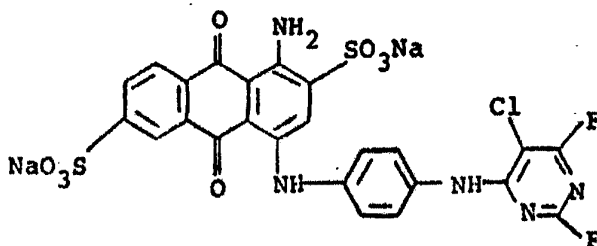
10 60 partes de bis-aminopropil-metilamina

250 partes de carbonato de calcio-magnesio

1000 partes

En la misma máquina de estampación de Rouleaux se estampa ahora con un cilindro cubridor húmedo-sobre-húmedo una pasta de estampación de la siguiente composición sobre la estampación ya efectuada:

60 partes del colorante reactivo de fórmula

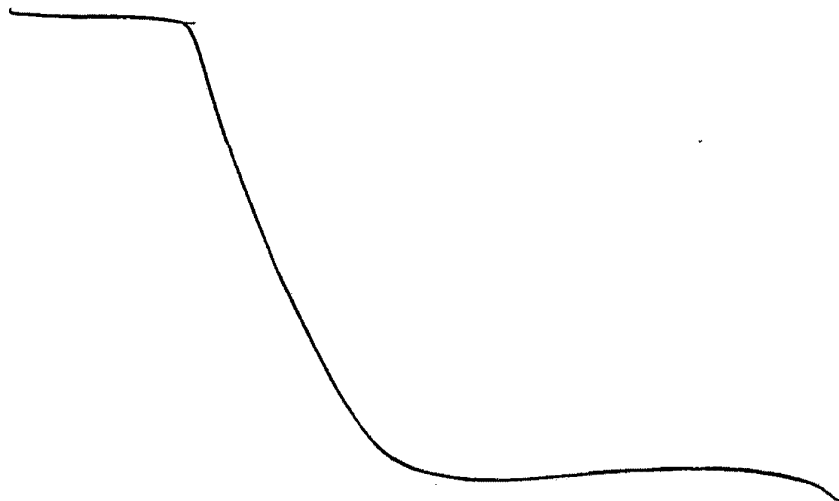


150 partes de úrea
20 partes de bicarbonato sódico
10 partes de sodio ácido m-nitrobenzenosulfónico
340 partes de agua
5 420 partes de un espesamiento acuoso al 8 % de alginato
1000 partes

Después de secar se vaporiza durante 10 minutos en vapor saturado y se lava en la forma usual para las estampaciones reactivas y se seca.

10 Se ha formado una estampación, que tiene efectos de reserva rojos en un fondo azul. Empleando en la pasta de estampación previa en lugar de la bis-aminopropil-metilamina, mencionada en el ejemplo, la misma cantidad de las demás aminas mencionadas en las páginas 3 y 4, se obtienen resultados igual de buenos.
15

Describe sustancialmente 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.
20



REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la obtención de reservas de color con colorantes reactivos bajo colorantes reactivos sobre materiales de celulosa, caracterizado porque se aplica una pasta de estampación o flota de impregnación, que como agente de reserva contiene un compuesto amino o bien de sus sales y, en caso dado, un colorante reactivo de la serie sulfonilpirimidina, sulfonilbenzotiazol, β -sulfato-etilaminosulfonilo o β -sulfonilpropionilo, y, en caso dado, agentes de fijación de efecto alcalino, así como, en caso dado en forma solapante, una ulterior pasta de estampación o flota de impregnación que contiene colorantes reactivos de la serie halógenopirimidina, halógenoquinoxalina, halógenotriazina así como ácido α -halogenoacrílico, cuya capacidad de reacción con respecto a los grupos hidroxilo de la celulosa se inactiva por reacción con los compuestos amino y a continuación se termina la estampación en forma conocida.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque las pastas de estampación empleadas contienen una sal alcalina y/o amónica de un ácido C_8-C_{22} -carboxílico, un C_5-C_{18} -alcohol alifático, un hidrocarburo parafínico líquido, ampliamente de cadena larga y, en caso dado, una sal alcalina y/o amónica de un ácido sulfónico.

3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque como compuesto amino se emplea bis-aminopropil-metilamina.

4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque en la pasta de estampación se emplea un agente de reserva mecánico.

ME

5.- Procedimiento para producir reservas de color con colorantes reactivos bajo colorantes reactivos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 18 hojas escritas a máquina por una sola cara.

5

Madrid, 7 JUL. 1976

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,

DOMEZ ACEBO Y MUEI
Sociedad Financiera L. Gestia Financiera



m/c