



10 ES 11 1451377 12 A1
21
22 FECHA DE PRESENTACION

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
37069/75	9 de septiembre de 1.975	Inglaterra

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C09B;D06P	42 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	---	--------------------------------------

54 TITULO DE LA INVENCION
Procedimiento para la coloración de sustratos poliméricos orgánicos, hidroxí sustituidos.

71 SOLICITANTE (S)
IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Thames House North, Millbank, London, Inglaterra.

72 INVENTOR (ES)

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
GOMEZ-ACEBO.

POOR
QUALITY

La presente invención se refiere a procedimientos de teñido y composiciones para su uso.

5 La publicación alemana de patente N° 2.324.809 describe un procedimiento para colorear materiales textiles cuyos colorantes llevan uno o más grupos de ácido fosfórico, es decir grupos acídicos que contienen un átomo de fósforo, en particular grupos de ácido fosfónico. El procedimiento se refiere a fibras textiles particularmente celulosa que pueden estar químicamente ligadas a colorantes de ácido fosfórico por calentamiento en presencia de una carbodiimida a una temperatura de por lo menos 93°C. Se considera que el procedimiento da como resultado que el colorante forme una ligadura de éster de ácido fosfórico con los grupos OH en el substrato textil. El procedimiento se lleva a cabo en un ácido a pH levemente alcalino que por consiguiente ofrece ventajas con relación a los sistemas de colorantes reactivos previamente asequibles que necesitaban distintos pH alcalinos para asegurar la fijación.

10 Los colorantes usados en el procedimiento reivindicado en la publicación de patente alemana 2.324.809 se usaron con el grupo de ácido fosfórico en su forma de ácido libre aunque cualquier grupo de ácido sulfónico también presente en el colorante podía estar en la forma de sales tal como sodio, es decir como SO_3Na . La publicación de patente alemana 2.324.809 describe además el uso de colorantes en los cuales los grupos de ácido fosfórico estaban presentes como sales con amoníaco o una amina fugitiva, es decir volátil. Tales sales se obtuvieron haciendo reaccionar el colorante con un grupo de ácido fosfórico libre con amoníaco o una amina.

25 Para preparar los colorantes con grupos de ácido fosfórico libre, es decir con grupos de ácido fosfónico libre es

necesario aislar el colorante del medio en que se produjo a un pH fuertemente ácido por ejemplo 2-3. En escala comercial de fabricación el uso de tales medios acídicos da lugar a considerables problemas, por ejemplo en corrosión de la planta metálica. Los colorantes que contienen grupos ácidos se aíslan más convenientemente en forma de sales por ejemplo sales de metales alcalinos tales como sodio a partir de medios esencialmente neutros o alcalinos. Los colorantes reactivos de celulosa solubles en agua convencionales son casi invariablemente aislados y vendidos en forma de sales de sodio.

La aislación de los colorantes que llevan grupos de ácido fosfórico por métodos convencionales a partir de medios esencialmente neutros por ejemplo a pH de 5 a 8 proporciona colorantes en los cuales el grupo de ácido fosfórico está en la forma de una sal por ejemplo típicamente una sal de sodio. En el caso de grupos de ácido fosfónico, éstas serán como mono y/o disales, las cantidades de tales grupos dependen de la naturaleza exacta del colorante y del pH usado en su aislación.

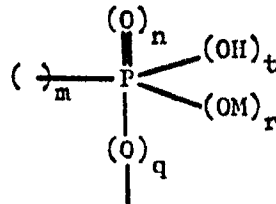
Se ha observado que si los colorantes que tienen grupos de ácido fosfónico presentes como sales de sodio se usan en el procedimiento de la publicación de patente alemana 2.324.809, la fijación se ve adversamente afectada lo cual conduce a niveles de teñido inaceptablemente bajos.

Sin embargo se ha hallado, de manera sorprendente, que se obtienen niveles de fijación buenos, a menudo realizados, si tales sales metalizadas de los colorantes se usan en conjunción con una sal de amonio o una sal de amina volátil.

De acuerdo con la presente invención se provee un procedimiento para la coloración de un sustrato polimérico orgánico de hidroxilo substituido por calentamiento a por lo me-

nos 93°C con un colorante soluble en agua que contiene uno o más grupos de la fórmula:

5



donde M es un metal

10

$$n = 0 \text{ ó } 1$$

$$q = 0 \text{ ó } 1$$

$$m = 0, 1 \text{ ó } 2$$

$$r = 1 \text{ ó } 2$$

$$t = 0 \text{ ó } 1$$

15

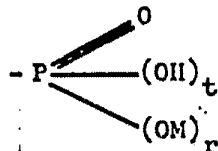
y r + t no es mayor que 2 y cuando n = 1, m+t+r+q no es mayor que 3, en presencia de una carbodiimida y una sal de amoníaco o una amina volátil.

Este procedimiento es particularmente adecuado para substratos textiles, por ejemplo fibras y telas especialmente aquellas que contienen celulosa.

20

Una realización preferida de la invención es aquella en la que se usa colorantes que contienen uno o más grupos de la fórmula:

25



donde M, t, R y t+r tienen los significados antes indicados. Se prefiere además que los colorantes tengan 1 ó 2 de tales grupos.

30

El metal M puede ser cualquier metal consistente que

esté de acuerdo con el requisito de que el colorante sea soluble en agua, por ejemplo puede usarse magnesio en algunos casos, pero usualmente se prefiere que sea un metal alcalino, por ejemplo litio, potasio o especialmente sodio.

5 El colorante puede contener otros grupos ácidos particularmente grupos de ácido sulfónico y usualmente éstos estarán en la forma de sales del metal M, es decir como SO_3M .

10 Por amina volátil se entiende cualquier amina que sea parcial o completamente desplazada del substrato textil teñido durante el procedimiento de calentamiento a por lo menos $93^\circ C$. Como ejemplos de tales aminas volátiles pueden mencionarse metilamina, dimetilamina, trimetilamina, etilamina, dietilamina, trietilamina.

15 Usualmente se prefiere usar sales de amonio en el procedimiento de la presente invención.

20 Como sales de amoniaco o aminas volátiles pueden mencionarse sulfatos, sulfatos de hidrógeno, fosfatos de hidrógeno y dihidrógeno, bromuro, tartratos, citratos, acetatos, formiatos, bencensulfonatos, adipatos y se prefiere particularmente usar cloruros, en particular cloruro de amonio.

25 La cantidad de sal de amoniaco o amina volátil empleada puede variar ampliamente pero usualmente se prefiere tener una cantidad equivalente a los grupos de ácido fosfórico presentes en el colorante por ejemplo por lo menos un equivalente de amoniaco o amina en forma de sal para cada grupo OH u OM adherido a un átomo fosfórico en el colorante, aunque pueden lograrse algunas veces efectos útiles con una cantidad tan pequeña como 0,5 equivalentes.

30 A menudo se ha hallado que es conveniente usar hasta aproximadamente 10 equivalentes, más particularmente 2-5,

especialmente 2-3 equivalentes de amonio o sal de amina para cada grupo OH u OM adherido al átomo fosfórico en el colorante.

5 Estas cantidades superiores de sales de amonio o amina se asocian a menudo con una fijación realzada del colorante. En altas concentraciones de estas sales sin embargo el substrato textil teñido puede mostrar una apariencia opaca que usualmente no es deseable y altas concentraciones de sales de amonio o amina dan como resultado un debilitamiento de las fibras.

10 La presencia de sales metalizadas distintas de las del colorante en el procedimiento de la presente invención es a menudo perjudicial porque reduce el nivel de fijación. Esto puede contrarrestarse por un uso aumentado de sal de amonio o amina pero generalmente no es deseable. Los colorantes aislados como sales metalizadas contienen a menudo sales metalizadas libres, por ejemplo cloruro de sodio ya sea como un concomitante inevitable del procedimiento de aislación, por ejemplo separación por salificación, o como adición deliberada para ajustar la firmeza de la composición colorante a un nivel
15
20 standard.

Para uso en el procedimiento de la presente invención tal sal metalizada debe generalmente evitarse hasta donde sea posible. Con colorantes usados como sales sódicas se prefiere usualmente emplear materiales que contienen menos de un 5% de
25 sal metalizada libre tal como cloruro de sodio.

Las carbodiimidias y las condiciones generales para uso en el procedimiento de la presente invención son las indicadas en la publicación de patente alemana 2.324.809.

Las carbodiimidias más convenientes para este procedimiento en base a la economía y eficacia son la cianamida y
30

diciandiamida. Normalmente cualquiera de ellas se usa en una concentración de por lo menos 10 g/lit en el baño de teñido y el máximo usual es 100 g/lit de cianamida o el valor de saturación de diciandiamida, por ejemplo 30 g/lit a temperatura ambiente. Estas cantidades se dan como una gama típica para guía solamente y se refieren a la concentración más usual de colorante, por ejemplo alrededor de $1 - 3 \times 10^{-2}$ equivalentes por litro de baño de teñido. Pueden usarse mezclas de carbodiimidas, por ejemplo cianamida diciandiamida.

5

El baño de teñido deberá usualmente usarse a un pH de alrededor de 5 a 6 que a menudo aumenta naturalmente por los constituyentes utilizados. Sin embargo pH de aproximadamente 2 a 7 pueden emplearse y aún de hasta pH 8 en algunos casos. Cualquier ajuste necesario de pH puede hacerse usando ácido fosfórico o amoníaco.

10

15

El calentamiento para fijar el colorante puede variar desde 100°C para 15-20 min a 225°C para 15-60 seg. Temperaturas más elevadas probablemente perjudicarían térmicamente la tela. El tiempo de calentamiento se ajusta de acuerdo al grosor y el peso de la tela que se tiñe. Si la tela contiene fibras de poliéster que se colorean simultáneamente con colorantes dispersados el calentamiento se confinará en una gama adecuada para estos colorantes, por ejemplo a temperaturas de 170 a 225°C.

20

25

Si se desea colorear los substratos por técnicas de impresión el colorante se aplicará a partir de una pasta de impresión que contiene los ingredientes antes mencionados, formulados convencionalmente en el oficio de impresión, por ejemplo se incorporarán agentes espesantes.

30

Las sales metalizadas de colorantes portadores de

grupos de ácido fosfórico usados en el procedimiento de la presente invención pueden promezclarse con la sal de amoníaco o una amina volátil y/o la carbodiimida y tales mezclas son características adicionales de la presente invención.

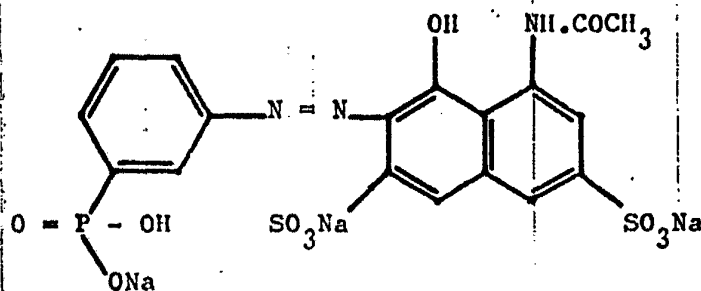
5 El procedimiento de la presente invención puede utilizarse en el procedimiento para la coloración de materiales textiles adecuados, por ejemplo por teñido o impresión. Es útil para colorear todas las formas de celulosa natural o regenerada, por ejemplo algodón o rayón y es particularmente útil para colorear uniones de fibras especialmente uniones de poliéster/celulosa cuando se usan en conjunción con un colorante dispersado. Las mezclas de colorantes dispersados y colorantes que llevan grupos de ácido fosfórico en forma de sales metalizadas con la sal de amoníaco o la amina volátil y/o una carbodiimida son características adicionales de la presente invención.

10 Una mayor ventaja para la presente invención es que permite todos los beneficios del procedimiento de la patente publicación alemana 2.324.809 logrados con los colorantes preparados por procedimientos convencionales convenientes en vez de un procedimiento especial menos conveniente.

15 Ejemplo 1

A. Teñido comparativo sin sal de amoníaco o amina

(a) Se considera que el colorante tiene la fórmula:



el cual se aplica a material celulósico en forma de una cubierta lisa no mercerizada tal como sigue:

5 El material celulósico es estampado a través de una solución acuosa que contiene 16,0 g/lit de colorante y 30,0 g/lit de dicianidamida a una expresión de 75%, y luego se seca durante 2 min a 110°C antes de someterlo a cocción durante 1 min a 210°C. Se elimina el colorante suelto por enjuague en agua fría, y luego caliente (60°C), enjabonamiento durante 15 min con hervor en agua que contiene 0,5 g/lit de Synperonic BD 100 antes de enjuagar nuevamente en agua fría para eliminar el detergente.

10 El material se tinte en una tonalidad roja con un rendimiento tintórico bajo y tiene una fijación pobre.

15 (b) La solución de teñido indicada antes que contiene en adición cloruro de sodio (4,0%) se aplica tal como se indica antes y proporciona un material de una tonalidad roja pero con una fuerza tintórea inferior (y aún menor fijación) que la obtenida por el teñido descrito en (a) anterior.

20 (c) La solución de teñido indicada en (a) antes que contiene en adición 30% de cloruro de sodio proporcionó un material de una tonalidad roja cuando se aplicó en la misma forma que en (a). Esta tuvo un rendimiento tintórico todavía inferior y comercialmente inaceptable (y fijación) que cualquiera de los teñidos descritos en (a) y (b) antes mencionados.

25 B. Procedimiento de la invención.

30 Cuando se agregan 20 g/lit de NH_4Cl a los licores de teñido preparados tal como en (a), (b) y (c) anteriores, los rendimientos (y fijaciones) del material de teñido se aumentaron considerablemente al aplicarse tal como se describe en (a).

Ejemplo 2

5 Cuando se repitió el Ejemplo 1 parte B usando 5 g/lt en vez de 20 g/lt de cloruro de amonio nuevamente se obtuvo mejor fijación que en el Ejemplo 1 parte A aunque levemente inferior a la del Ejemplo 1 parte B. Sin embargo en este caso hubo mucho menos debilitamiento de la fibra y opacidad de la tonalidad que la que se observó en el Ejemplo 1 parte B.

Ejemplos 3 y 4

10 Las cantidades de cloruro de amonio usadas en los Ejemplos 1B y 2 corresponden a 10 y 2 1/2 equivalentes de cloruro de amonio por OH/ONa del grupo de ácido fosfónico en el colorante respectivamente. Los teñidos conducidos tal como en el Ejemplo 1A(a) con la adición de 2 g/lt, por ejemplo 1 equivalente, de cloruro de amonio (Ejemplo 3), 1 g/lt, por ejemplo 15 1/2 equivalente, de cloruro de amonio (Ejemplo 4) dieron una fijación significativa del colorante en comparación con el Ejemplo 1A(a) aunque inferior a la del Ejemplo 2.

Ejemplos 5 - 7

20 Los licores de teñido de los ejemplos previos tenían todos un pH que estaba en el ámbito de 5-6. Repitiendo el teñido descrito en el Ejemplo 1B(a) usando un licor de teñido ajustado a pH 2 con ácido fosfórico (Ejemplo 5) o a pH 7 con amoníaco (Ejemplo 6) se obtuvieron resultados similares.

25 Con un licor de teñido ajustado a pH 8 con amoníaco (Ejemplo 7) el teñido fue levemente inferior aunque mostró todavía una fijación significativa en comparación con la obtenida en el ejemplo 1A(a).

Ejemplos 8 - 11

30 El procedimiento del Ejemplo 1B(a) se repitió usando las siguientes condiciones de cocción en lugar de 1 min a

210°C.

Ejemplo 8	30 seg. a 225°C
" 9	3 min. a 170°C
" 10	4 min. a 150°C
" 11	15 min. a 100°C

y se obtuvieron en cada caso teñidos similares.

5

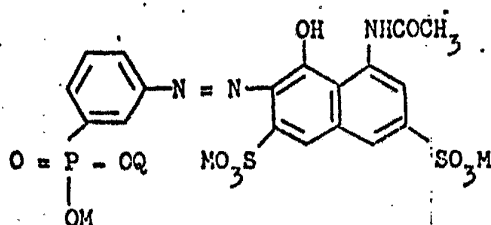
Ejemplos 12 - 33

Usando el procedimiento del Ejemplo 1B(a) reemplazando el colorante con una cantidad equivalente de los siguientes colorantes, y ajustando el pH a 5,5 si el baño de teñido fuera por otro lado significativamente diferente de este valor, se obtienen teñidos de las tonalidades indicadas.

10

Ejemplo Colorante Tonalidad

15



12

M = Na Q = Na

Rojo

13

M = K Q = H

"

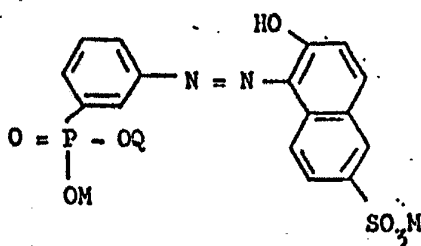
14

M = K Q = K

"

20

25



15

M = Na Q = H

Amarillo-anaranjado

16

M = Na Q = Na

"

17

M = K Q = H

"

30

18

M = K Q = K

"

19

M = Li Q = H

"

20

M = $\frac{Mg}{2}$ Q = H

"

**POOR
QUALITY**

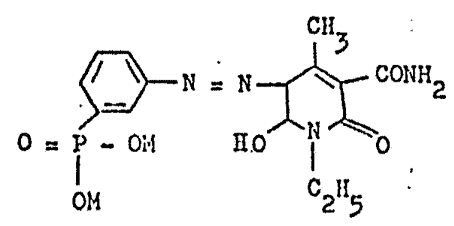
5

Ejemplo

Colorante

Tonalidad

10



21

M = Na

Amarillo-verdoso

22

M = K

"

15

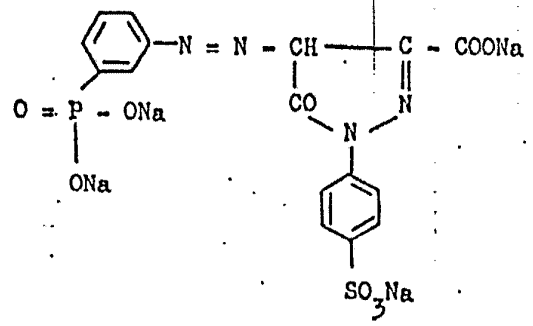
23

M = Li

"

20

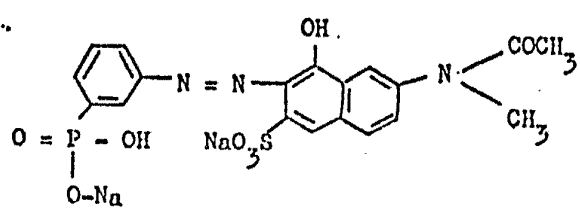
24



"

25

25



Naranja-rojizo

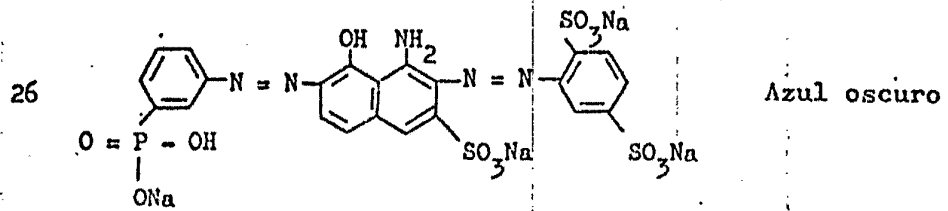
30

Ejemplo

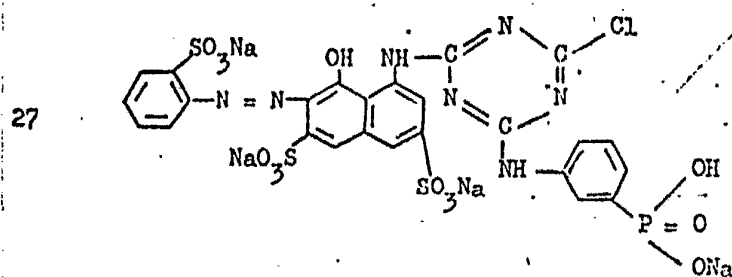
Colorante

Tonalidad

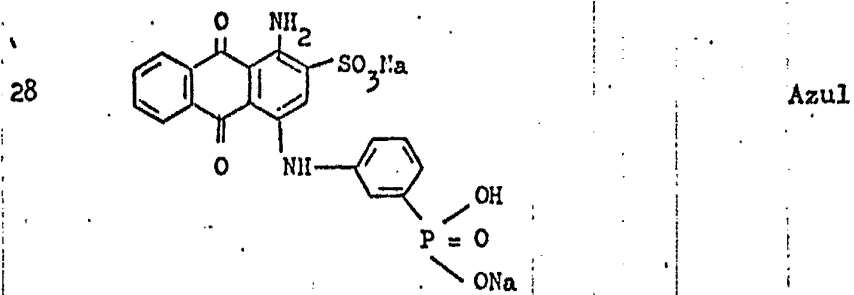
5



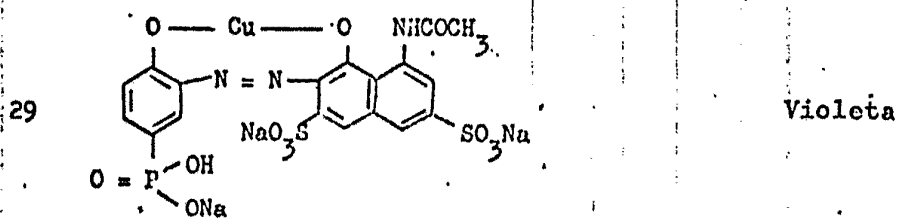
10



15

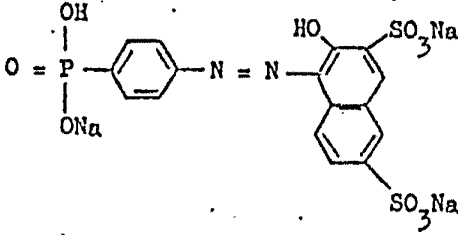
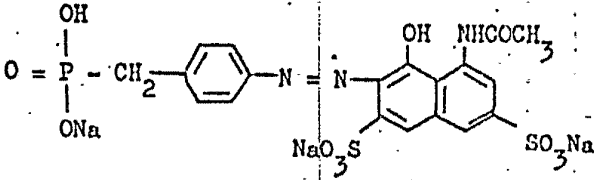
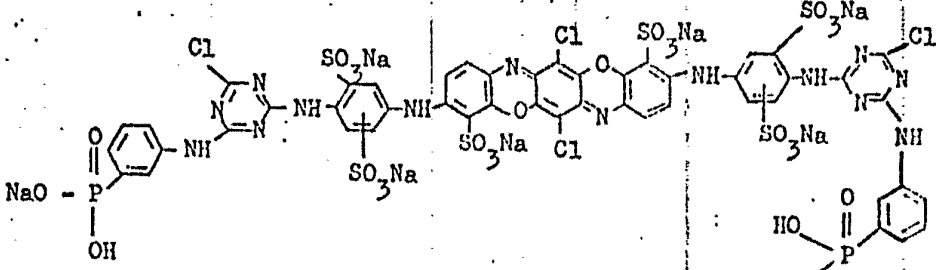
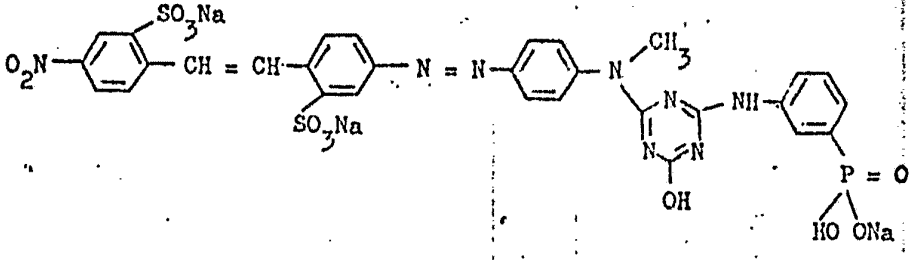


20



25

30

<u>Ejemplo</u>	<u>Colorante</u>	<u>Tonalidad</u>
5		
30		Naranja
10		
31		Roja
15		
32		Azul
20		
33		Amarilla
30		

Los colorantes anteriores pueden disolverse separadamente en el baño de teñido o pueden premezclarse con cloruro de amonio y/o la dicianidamida y luego almacenar la mezcla usada para preparar el baño de teñido.

5 Ejemplos 34-38

Usando el procedimiento del Ejemplo 1B(a) reemplazando el cloruro de amonio por un peso igual de las siguientes sales de amonio se obtuvieron teñidos similares.

	Ejemplo 34	Sulfato de amonio
10	" 35	Sulfato ácido de amonio
	" 36	Fosfato diácido de amonio
	" 37	Fosfato ácido de diamonio
	" 38	Bromuro de amonio

Ejemplos 39-44

15 Usando el procedimiento del Ejemplo 24 reemplazando el cloruro de amonio por un peso igual de las siguientes sales de amonio se obtuvieron similares teñidos.

	Ejemplo 39	Tartrato de amonio
	" 40	Acetato de amonio
20	" 41	Citratato de amonio
	" 42	Formiato de amonio
	" 43	Bencensulfonato de amonio
	" 44	Adipato de amonio

Ejemplo 45

25 Se siguió el procedimiento del Ejemplo 1B(a) excepto que en lugar de 20 g/lit de cloruro de amonio, se agregaron 20 g/lit de ácido ortofosfórico al baño de teñido seguido por ajuste del pH a 6,0 con solución de amoníaco acuosa (d = 0,88) formándose por consiguiente fosfatos de amonio in situ. Se obtuvieron teñidos similares a los del Ejemplo 1B(a).

30

Ejemplos 46-48

5 Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1B(a) reemplazando 30 g/lt de dicianamida con 100 g/lt de cianamida obteniéndose resultados similares. Se usaron tintes similares en 10 g/lt de cianamida (Ejemplo 47) o de dicianamida (Ejemplo 48) lo cual dió una fijación de tinte un poco inferior a la obtenida en el Ejemplo 1B(a) pero en un nivel todavía significativo.

Ejemplo 49

10 Al baño de teñido del Ejemplo 1B(a) se agregaron 20 g/lt de Dispersol Red D-2G (C.I. Disperse Red N° 282). Se estampó una tela de algodón/poliéster 50:50 en este baño de teñido con una expresión del 55%. Se secó la tela y se sometió a cocción tal como se describe en el Ejemplo 1B(a) y se lavó para eliminar el colorante suelto pasando la tela a través de un tren
15 de lavado continuo proveyéndose 30 seg. de cada uno de enjuague frío, enjuague caliente (60°C), hervor en 0,2% de NaOH que contiene 0,2% de Synperonic BD, enjuague frío, 2% de ácido acético y enjuague frío final. Ambos tipos de fibra de la tela
20 se tiñieron de rojo.

Ejemplo 50

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 49 reemplazando el Dispersol Red D-2G por 4-nitro-2'-acetilamino-4'- \sqrt{N} :N-di(beta-metoxicarboniletíl)amino/azobenceno. La tela se tiñe
25 nuevamente de color rojo en ambos tipos de fibras presentes.

Ejemplo 51

Se elaboraron dos pastas de impresión a partir de los siguientes componentes:

Una solución acuosa al 10% del colorante del Ejemplo 22	8	8
Cianamida (solución acuosa al 50%)	6	6

POOR
QUALITY

	Dicianamida	2	2
	Indalca PA-3R (espesante de éter de mannogalactano)	50	50
	Cloruro de amonio	-	1
5	Agua	34	33
		<u>100</u>	<u>100</u>

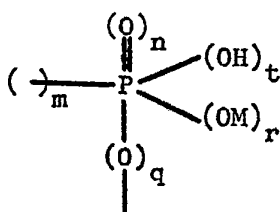
Se ajustó el pH de las pastas anteriores a 5,3 por adición de ácido fosfórico. Las pastas de impresión resultantes se imprimieron por rodillos en algodón mercerizado y se efectuó la fijación ya sea por (a) calentando durante 1 min a 200°C o (b) a vapor a alta temperatura durante 6 min a 180°C. Los estampados se enjuagaron en agua fría, se lavaron durante 5 min a 80°C en una solución que contenga 2 g/lit de Synperonic BD y 6 g/lit de soda cáustica (70° Tw) y finalmente se enjuagaron en agua fría hasta neutralidad, seguido por secado.

Los estampados obtenidos a partir de la pasta que contenían cloruro de amonio proporcionaron un rendimiento considerablemente superior en color visual que los correspondientes estampados sin cloruro de amonio.

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

1.- Procedimiento para la coloración de sustra-
tos poliméricos orgánicos, hidroxí sustituidos, caracte-
rizado porque se hacen reaccionar dichos sustratos polimé-
ricos orgánicos, hidroxí sustituidos con un colorante so-
5 luble en agua que contienen uno o más grupos de la fórmu-
la:



10 donde M es un metal, preferentemente litio, sodio, potasio
o magnesio; n es 0 ó 1; q es 0 ó 1; m es 0, 1 ó 2; r = 1
ó 2; t = 0 ó 1; y r + t no es mayor que 2 y cuando n = 1,
m + t + r + q no es mayor que 3; en presencia de una car-
bodiimida elegida entre cianamida y dicianamida y una sal
de amoníaco tal como cloruro amónico o una amida volátil,
15 a una temperatura comprendida entre 93 y 225°C durante un
tiempo comprendido entre 15 segundos y 20 minutos.

2.- Procedimiento para la coloración de sustra-
tos poliméricos orgánicos, hidroxí sustituidos, tal y como
queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

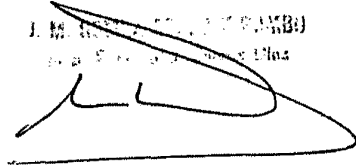
Esta Memoria consta de 18 hojas escritas a
máquina por una sola cara.

5 DIC. 1977

Madrid,

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED
SINGAPORE

A large, stylized handwritten signature in black ink, written over the typed name of the company.A small, handwritten mark or signature in the bottom left corner of the page.