

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

⑩ ES	⑪ NUMERO	⑩ A3
	⑫ 455.977	
	⑬ FECHA DE PRESENTACION	
	16-2-77	

PATENTE DE INTRODUCCION

④7 FECHA DE PUBLICIDAD	⑤1 CLASIFICACION INTERNACIONAL C09B;D06P
⑤4 TITULO DE LA INVENCIÓN "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA COMPOSICION PARA TERNER REACTIVAMENTE SUBSTRATOS POLIMERICOS ORGANICOS HIDROXI-SUBSTITUIDOS".	
⑤6 PATENTE EXTRANJERA U OTRA FUENTE DE INFORMACION Italia, 6-6-73 Nº 985.319	
⑦1 SOLICITANTE (S) BURLINGTON INDUSTRIES, INC. (Docket 585 Div.)	
DOMICILIO DEL SOLICITANTE 3330 West Friendly Avenue, Greensboro, Carolina del Norte, Estados Unidos de América.	
⑦2 INVENTOR (ES)	
⑦3 TITULAR (ES)	
⑦4 REPRESENTANTE DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P.- 65.261)	

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

1.- Campo de la invención:

La presente invención se relaciona con la coloración de fibras, y más particularmente se relaciona con fibras coloreadas reactivamente, en las cuales un cromóforo se liga en puntos de la fibra mediante un residuo de condensación.

2.- Descripción del arte anterior:

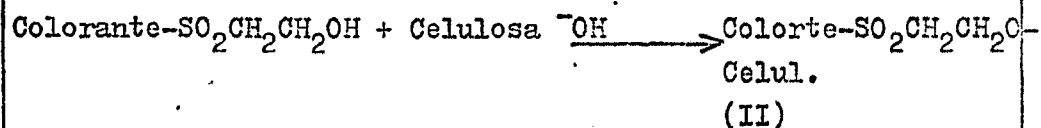
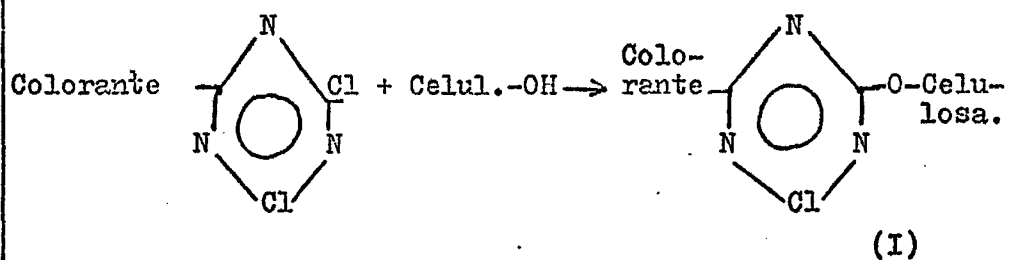
Los colorantes se retienen en las fibras mediante adsorción física, formación de sales ó complejos metálicos, solución, retención mecánica, ó mediante la formación de enlaces químicos covalentes. La adsorción física y la solución, en la cual el colorante se distribuye entre la fibra y la fase acuosa circundante, son reacciones de equilibrio, y sólo mediante una selección muy cuidadosa de los colorantes usados pueden lograrse buenas propiedades de resistencia al lavado. La formación de sales y complejos metálicos son también reacciones de equilibrio, y aunque generalmente la retención del colorante se favorece más que en la adsorción física, la resistencia al lavado puede presentar aún problemas. Los colorantes que se fijan por retención mecánica (azóicos, de tina, y sulfuros) son virtualmente insolubles en agua y muestran excelente resistencia al lavado, pero tienen otras desventajas.

Son por ejemplo difíciles y costosos de aplicar; colorante suelto, que no es fácil de quitar por lavado, puede depositarse en la superficie; dando por resultado baja resistencia al frotamiento (resistencia a la olla) y el tinte final del colorante no puede desarrollarse hasta que se complete el ciclo total de teñido, y después de tra-

1 tamiento.

La unión química del colorante a la fibra para fijación del color, se conoció ya en 1895. Los sistemas colorantes reactivos disponibles actualmente requieren que el colorante contenga un grupo funcional capaz de formar un en
5 lace químico covalente con la fibra.

Los colorantes reactivos a la fibra, se emplean muy ampliamente en el teñido de fibras celulósicas y proteícas. Ellos exhiben naturalmente excelente resistencia al lavado, resistencia a la fricción, capacidad de teñido, facilidad de aplicación, y emparejamiento. Esta última cualidad es una medida de uniformidad, y la más importante para operaciones largas de teñido y para el emparejamiento del color. En tanto se pueda preparar tanto colorantes subs
10 tantivos como no substantivos de fibras, la aplicación directa al estampado de precisión se vuelve una operación realizable y comercialmente funcional. La reacción del colorante con las fibras celulósicas es básicamente una reacción de eterificación y se presenta en forma general como:



30 El grupo reactivo triazina imparte característi-

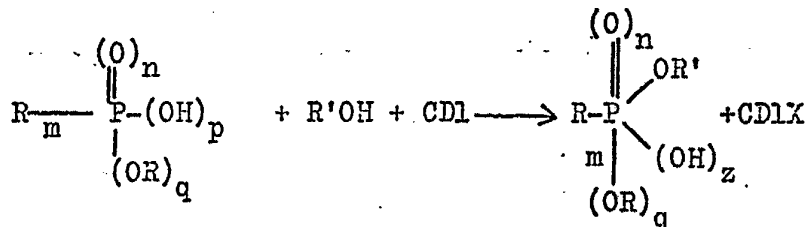
1 cas de solubilidad en aceite al colorante de peso molecular
alto el cual entorpece e interfiere con el grupo solubili-
zante en agua tal como $-SO_3H$. Estos colorantes son inesta-
bles y difíciles de trabajar. La mayoría de los sistemas
5 reactivos colorantes se basan en reacciones químicas que se
efectúan en soluciones alcalinas. No hay en la actualidad
ningún sistema colorante reactivo que opere efectivamente
en un pH ácido. Tal sistema es deseable en el teñido de gé-
neros mezclados, tales como mezclas de algodón y poliéster,
10 lana ó nylon, siendo éstas últimas fibras teñibles por co-
lorantes ácidos. Sin embargo, los colorantes ácidos general-
mente no tienen afinidad con la celulosa y generalmente solo
encuentran uso en el teñido de fibras proteínicas. Además,
dado que el colorante y el substrato fibroso son co-reacti-
vos, el teñido completo del género se producirá a menos que
15 se pongan en práctica precauciones especiales para locali-
zar el colorante en las áreas del género, mediante técnicas
de impresión, estenoil, ú otras técnicas gráficas.

RESUMEN DE LA INVENCION:

20 La presente invención proporciona un sistema de
teñido para el coloreado de substratos hidroxí-substituídos
en el cual puede llevarse a cabo la reacción en soluciones
de ácidas a suavemente alcalinas. El sistema de teñido de
la invención es un sistema reactivo en el cual la función
25 reactiva no está auto-contenida en la molécula del coloran-
te. Dado que el colorante y la fibra requieren la presencia
de un agente de condensación para la reacción, ciertos colo-
rantes, tales como los azo-colorantes, en los cuales el co-
lor se forma por una simple reacción de copulación, pueden
30 formarse a través de un compuesto intermediario sobre el gé-

1 nero, el cual puede desarrollar selectivamente el color en
 puntos separados, para formar un patrón. Las áreas subya-
 cientes pueden fijarse para exponer ó descomponer las áreas
 5 restantes del precursor. El sistema colorante de la inven-
 ción se simplifica aún más, en cuanto que un sólo grupo sir-
 ve tanto como grupo solubilizante en agua, como punto poten-
 cialmente reactivo de copulación, en la fibra, proporcionan-
 do así una síntesis más simplificada y una molécula coloran-
 te menos compleja y más estable, así como un género tejido.

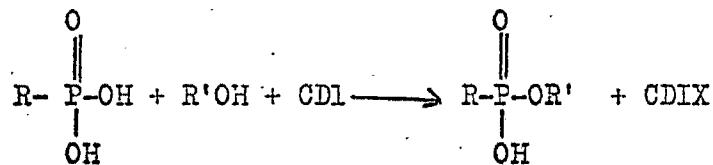
10 El sistema colorante de la invención da por re-
 sultado géneros reactivamente coloreados, mediante la in-
 movilización de un colorante tal como un éster fosforoso
 de celulosa, de acuerdo a la siguiente reacción ilustrati-
 va:



20 en donde R es un cromóforo, R'OH es celulosa, CDL es carboi-
 idimida, CDLX es un residuo ó sub-producto CDL, m es 0,1,
 ó 2, n es 0 ó 1, p es 1 ó 2, q es 0 ó 1 y z = p-1.

25 Así, un agrupamiento cromóforo (R) químicamente
 ligado a un ácido fosforoso tal como ácido fosfónico, fos-
 fonoso, fosfínico ó fosfórico, tiñe reactivamente la celu-
 losa (R'OH) con la ayuda de un agente carbodiimida (CDL) de
 condensación. La cianamida que es una carbodiimida apropia-
 da permite una rápida esterificación de los ácidos fosforosos
 30 con los alcoholes. El sub-producto CDIX es úrea. Así, cuando

1 R es un cromóforo y R'OH es celulosa se forma un compuesto
 colorante que ha reaccionado con la fibra celulósica. Esto
 da por resultado un tejido substancial y resistente al la-
 vado del algodón y otros substratos que contienen grupos
 5 hidroxilo. Los ésteres celulósicos de los colorantes del ácido
 fosfónico prueban ser los más estables a los detergentes al-
 calinos de trabajo pesado. La reacción de los colorantes del
 ácido fosfónico proseguirá como sigue:



15 El género ó el sistema fibroso de la invención,
 procede formando una solución acuosa de un cromóforo ó pre-
 cursor del mismo ligado químicamente a un ácido que contie-
 ne fósforo. La solución contiene generalmente al menos 0,1%
 del colorante y generalmente no más del 10% en peso del co-
 lorante, dependiendo de la intensidad del cromóforo y de la
 20 tonalidad deseada. La concentración de colorante está gene-
 ralmente entre 0,1 y 5% en peso, y la concentración del co-
 lorante que reacciona sobre el género, se cree que está en
 la escala de 0,01 á 0,05 por ciento en peso; 10^{-4} á 10^{-2} mol.
 por ciento.

25 El pH de la solución está generalmente entre 3 y
 4 pero puede variarse desde cerca de 1,5 á 9. Pueden propor-
 cionarse pH más bajos, adicionando al baño de impregnación
 de 1-5% de un ácido que no sea volátil a la temperatura del
 curado, y no produzca degradación indebida del substrato,
 30 tal como ácido fosfórico, ácido alquil-inferior fosfónico
 o ácido cloro-acético. Esto parece mejorar la eficiencia de

1 la inmovilización del colorante, ya que se encuentra menos
colorante en las aguas de lavado después del curado. La can-
tidad de carbodiimida se aumenta usualmente en un baño que
5 contiene ácido adicional. Pueden utilizarse baños con pH
más altos que contengan sales que se conviertan a la forma
ácida durante el curado, tales como sales aminoras fugitivas,
ó sales de amonio, del cromóforo de ácido fosforoso. Pueden
ser necesarios baños de pH más altos en ciertas situaciones
10 que presenten problemas de corrosión, sistemas de fibras
mezcladas ó fibras que se degradarían excesivamente a pH ba-
jo.

Generalmente, la relación equivalente en el baño
entre la diimida y la función fosfono, es al menos cerca
de 2:1. El curado se conduce generalmente a una temperatu-
15 ra de al menos 200°F (93°C), y generalmente por debajo de
400°F (204°C). Opcionalmente, el género puede secarse pre-
liminariamente a una temperatura por debajo de 200°F (93°C)
antes del curado. El tiempo de curado puede variar desde el
orden de segundos hasta horas, dependiendo de la temperatu-
20 ra, la concentración del colorante, y de la fibra que se esté
coloreando.

El sistema colorante reactivo de la invención se
aplica generalmente a substratos que contengan grupos hidro-
xilos disponibles, tales como la celulosa, particularmente
25 el algodón, y puede practicarse sobre fibras, películas, hi-
lazas, cordones, hilos, papel, género, tejidos ó nó tejidos,
tejidos de punto; ú otros tipos incluyendo géneros peludos,
terciopelos, géneros de punto, entramados acordonados ó en-
tramados formados por entretejidos azoroso.

30 El agente de condensación soluble en agua ayuda en

1 la formación de uniones éster entre el cromóforo, R y el sub-
trato celulósico R'OH. El agente es preferiblemente una car-
bodiimida soluble en agua tal como cianamida ó dicianidamina.

5 El baño de impregnación puede contener también can-
tidades menores de aditivos convencionales ó coadyuvantes,
tales como agentes anti-migratorios tales como sal de Glau-
ber, ó agentes humectantes. Pueden también estar presentes
espesadores compatibles.

10 Los colorantes que pueden utilizarse en el proce-
so de inmovilización de la invención pueden ser de tipos y
estructuras diversas. El colorante puede ser del tipo de
una antroquinona, una ftalocianina, moro-azo, poliazo, ben-
zatrone, pirazolona, naftoquinona, triaril-metano ó cianino
que se modifica para contener un grupo ácido fosforoso que
15 imparta solubilidad en agua y proporcione una posición reac-
tiva para unirse a los átomos hidroxilos sobre el substrato.
Los colorantes pueden contener otros grupos solubilizantes
en agua, tales como sulfonato, y pueden contener otros subs-
tituyentes que no interfieran con las características de so-
lubilidad en agua ó con la reacción de esterificación inmo-
vilizadora del colorante.

20 Muchos de los colorantes substituídos con ácidos
fosforosos utilizados en el proceso de la invención son ma-
teriales conocidos fácilmente suministrables en el arte, y
se han usado para teñir directamente lana ú otras fibras
25 proteínicas. Los análogos de los colorantes sulfonados pue-
den sintetizarse fácilmente en la forma fósforo substituyen-
do el análogo fosforo por el compuesto que contenga sulfono
durante la síntesis.

30 El proceso de la invención puede adaptarse fácil-

1 mente de modo que pueda llevarse a cabo en maquinaria comer-
cialmente disponible, usada para los procesos de teñido ó
5 impresión de textiles, y para las variaciones continuas y
no continuas de tales procesos. El material fibroso ó lami-
nar puede impregnarse con la solución del material coloran-
te y someterse luego a curado calentando por ejemplo en un
10 secador de flujo caliente, una estufa ó un estentor. La im-
pregnación puede llevarse a cabo por ejemplo con material
de almohadilla con una solución acuosa que contenga el ma-
terial colorante, y el agente de curado. El tratamiento de
15 tejido puede también llevarse a cabo por métodos de impre-
sión de textiles, por ejemplo tratando localmente el textil
con una solución que contenga el colorante y el agente de
condensación, y sometiendo posteriormente el material de im-
presión a una temperatura elevada, para el curado. Alterna-
tivamente puede copularse un agente primario fosfono-sub-
tituido a la celulosa, y posteriormente copularse con un
componente azo-cromóforo.

20 La invención se entenderá ahora mejor al hacer
referencia a la siguiente descripción detallada cuando se
considere en relación a los ejemplos específicos de la prác-
tica. Ha de entenderse que estos ejemplos se presentan só-
lamente con fines ilustrativos, y no con fines limitativos,
y pueden substituirse fácilmente materiales alternos sin
25 apartarse por ello ni del espíritu ni del alcance de la in-
vención.

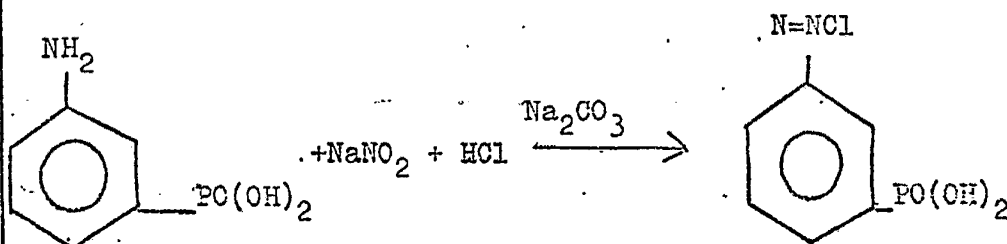
DESCRIPCION DE LAS REALIZACIONES PREFERIDAS

30 Los siguientes ejemplos ilustran la síntesis de
un análogo fosfonoso del Amarillo No.1, un colorante de pi-
razolona:

EJEMPLO 1

Se añadieron 8,7 gramos de ácido 3-fosfanílico y 5,3 gramos de Na_2CO_3 a 100 ml de H_2O y se enfrió a 15°C . Se añadieron 3,7 gramos de NaNO_2 en 10 ml. de agua, para producir una solución parduzca que se vertió lentamente con agitación, sobre 21 ml. de HCl concentrado que contenía 60 gramos de hielo. Se agitó la mezcla durante quince minutos y dió una respuesta positiva al ensayo al almidón-KI.

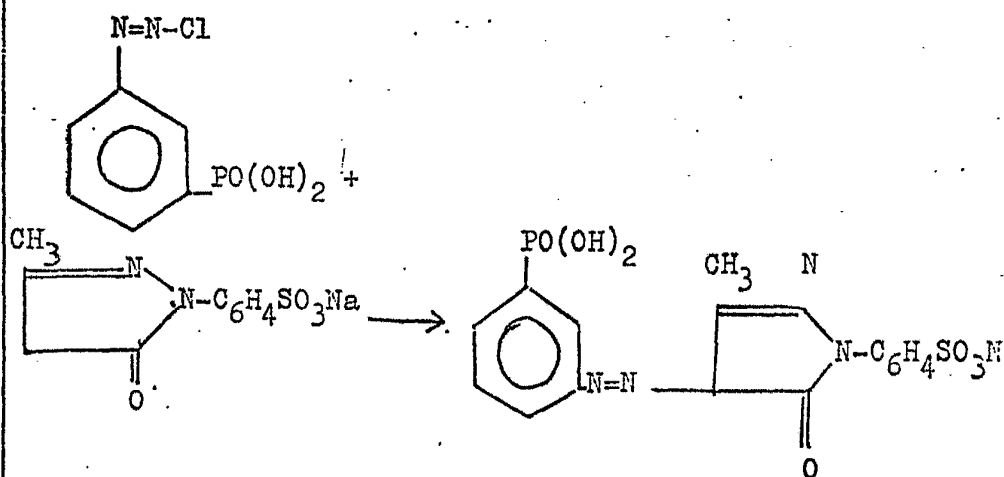
El método de diazotización se basó en Vogel, "Practical Organic Chemistry" (1951), p.596, cuya descripción se incluye aquí como referencia, y siguiendo la siguiente secuencia de reacciones:



(III)

La solución que contiene el compuesto intermedio (III) se añadió a una solución que contenía 12,7 gramos (1/20 moles) de 3-metil-1-(p-sulfofenil)-2-pirazolin-5-ona y 10 gramos de acetato de sodio en 100 ml. de H_2O . El pH de la segunda solución se ha ajustado desde 5,3 hasta 7,0 con NaOH . Después de agitar durante quince minutos el pH fué de 2,0 y no hubo evidencias de precipitación. Al adicionarse isopropanol, se precipitó un polvo amarillo que después de separarlo y secarlo en una estufa al vacío, produjo

1 13 gramos. La copulación continuó de acuerdo a la siguiente
reacción:



15 Los siguientes ejemplos ilustran la síntesis de un
colorante bis-fosfono: bis-azo.

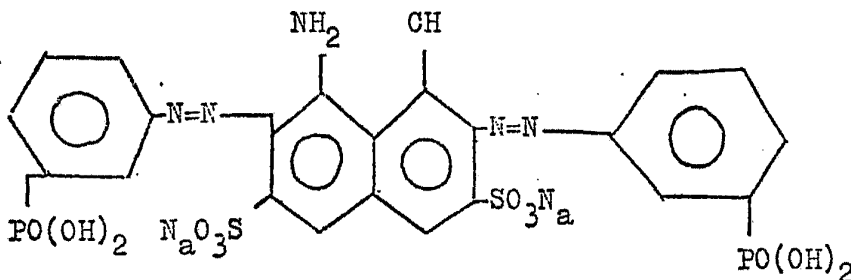
EJEMPLO 2

20 Se diazotó el ácido 3-fosfanílico de acuerdo al
procedimiento del ejemplo 1 usando 13 ml. de HCl concentra-
do. Se suspendieron 18,0 gramos (1/20 mol) de la sal mono-
sódica del ácido 8-amino-1-naftol-3,6-disulfónico, en 50 ml.
de H₂O y el pH se ajustó de 2,3 á 7 con NaOH. Se añadió es-
ta solución al diazotato para formar una solución roja os-
cura que tenía un pH de 2,5.

25 Se practicó la copulación alcalina de acuerdo a
Vogel según la referencia anterior. Página 597 cuya exposi-
ción se incorpora aquí por referencia.

30 La solución roja precipitó al dejarse en reposo,
y se ajustó a un pH7 con NaOH. Se añadieron entonces 40 ml.
de solución de NaOH al 10%, y se enfrió a 5°C. Se añadió

1 entonces una segunda preparación de diazotato para formar
 una solución azul que tenía un pH de 7. Después de quince
 minutos se ajustó el pH a un pH de 2 con HCl. El colorante
 se precipitó con isopropanol para dar 40 gramos de polvo
 5 negro que tenía la fórmula:



15 El colorante amarillo de pirazolona del Ejemplo 1 se usó para teñir telas de algodón de acuerdo al procedimiento siguiente.

EJEMPLO 3

20 Se preparó un baño para almohadilla que contenía 5% del colorante amarillo de pirazolona, tres equivalentes de cianamida (1,33 por ciento en peso) y 0,1% de Triton x 100 (Rohm & Haas-octil-fenoxi-polietoxi-etanol- agente humectante no iónico). El baño tenía un pH de 2,9. Se impregnaron a almohadilla muestras de un género tejido de impresión, a 40 lbs/pgda² (2,81 kilos/cm²), y se secaron luego a la estufa durante cinco minutos a 150°F (66°C), excepto una muestra del género que se secó al aire a temperatura ambiente. Se curó una muestra del género durante cinco minutos a 320°F (160°C). Se cortó por la mitad una muestra del género secado a la estufa para comparación del color. Todos, a excepción de uno de los géneros secados a la estufa se lavó du-

25

30

1 rante ocho minutos con una detergente de trabajo pesado, se
secó y luego se planchó. El género secado al aire era inco-
2 loro, el género secado en la estufa fué incoloro, en tanto
que el género curado tenía un color amarillo limón brillan-
5 te con algún desvaimiento al compararse con el género sin
lavar. Los géneros coloreados se hirvieron durante una hora
en R_2CO_3 al 3%, con alguna pérdida de color. El color final
fué un tinte amarillo pastel del color amarillo brillante
original.

10 Dado que el género sometido a secado por aire per-
dió todo su color al lavado, es evidente que el colorante
no era substantivo. Es completamente inesperado que el en-
lace éster del colorante fijado sea estable a un medio alcali-
no detergente caliente, ya que sería de esperarse que la
15 mitad éster fosforoso se hidrolizase y rompiera la unión co-
lorante.

El colorante azul del Ejemplo 2 se utilizó para
colorear géneros de algodón de acuerdo al siguiente proce-
dimiento:

20 EJEMPLO 4

Se preparó un baño para almohadilla que contenía
5% del colorante azul más 6 equivalentes de cianamida (1,73%)
y 0,1% de Triton x 100. El pH del baño fué de 2,6. Se trata-
ron muestras del género de algodón, se secaron y curaron co-
25 mo en el Ejemplo 3. Después de lavado el género secado al
aire estaba casi incoloro. El género secado a la estufa te-
nía un azul muy pálido en tanto que el género curado tenía
un azul marino muy oscuro. Hubo algún ligero desvaimiento
en comparación con el género sin lavar. El encogimiento de
30 la urdimbre fué de -3,75% en tanto que el encogimiento de

1 relleno fué de + 0,75%. Después de hervirse el género duran-
te una hora en K_2CO_3 al 3%, el color final fué un púrpura
oscuro.

5 Se trató luego de fijar el colorante del Ejemplo
1, sobre un género, usando calor sin la presencia de una
carbodiimida.

EJEMPLO 5

10 Se preparó un baño que contenía 5% en peso del co-
lorante amarillo de pirazolona del Ejemplo 1, más 0,1% de
Tritón X 100. El pH del baño fué de 2,9. El baño no conte-
nía ninguna carbodiimida ó material equivalente.

15 Se empaparon a la almohadilla muestras del género
de algodón a 40 libras/pgda² (2,81 kgrmos/cm²), se seca-
ron durante cinco minutos a 150°F (66°C) y se curaron du-
rante cinco minutos más a 320°F (160°C), se lavaron con un
detergente de trabajo pesado, y se plancharon. Los géneros
contenían sólo una traza de color amarillo. Una etapa de
teñido y calentamiento a temperatura de curado no es capaz
de fijar el colorante sobre el género.

20 Se trató luego de fijar sobre un género el colo-
rante del Ejemplo 1 por medio de un baño a la almohadilla
que contenía úrea.

EJEMPLO 6

25 Se preparó un baño consistente en 5% en peso del
colorante amarillo de pirazolona del Ejemplo 1, 0,1% de
Triton X 100 y 1,9% de úrea (3 equivalentes). El pH del ba-
ño fué de 2,9.

30 Se trataron muestras del género de algodón como
en el Ejemplo 5, y las muestras no retuvieron más color
que las del Ejemplo 5 mostrando que no ocurría inmovilación

1 del colorante por este procedimiento.

Se trató luego de fijar el colorante del Ejemplo 2 sobre el género usando calor ó úrea, en ausencia de una carbodiimida.

5 EJEMPLO 7

Se prepararon dos baños que contenían, el uno 5% del colorante azul del Ejemplo 2 más 0,1% de Triton X 100, y el otro que llevaba adicionalmente 2,5% de úrea (6 equivalentes).

10 El pH del primer baño fué de 2,65 y el del segundo baño con úrea fué de 2,70. Se empararon a la almohadilla muestras del género de algodón, a 40 libras/pgda² (2,81 kgrmos./centros²), se secaron durante cinco minutos a 150°F (66°C) se curaron durante cinco minutos a 320°F (160°C), se
15 lavaron en detergente de trabajo pesado, y se plancharon. Sólomente permaneció una traza del color azul en los géneros. Los colores eran todos aproximadamente iguales.

Los siguientes ejemplos muestran el uso de un alcohol polivinilo y ácido fosfórico como coadyuvantes para
20 el coloramiento del baño;

EJEMPLO 8

Se preparó un baño a la almohadilla, que contenía 1% en peso del colorante azul del del Ejemplo 2, 1% de H₃PO₄, 1,6% de cianamida y 6 mililitros de alcohol polivinílico al 4%. No se añadió agente humectante. El baño a la almohadilla
25 se usó para tratar telas de algodón 100% y telas de algodón-poliéster 50-50, de acuerdo al procedimiento del Ejemplo 3. Las telas mostraron buena retención del color y estabilidad, con muy poco desvaimiento y muy buena resistencia a la ebullición en K₂CO₃. Un baño similar que contenía 4% de Cello-
30

size en lugar de alcohol polivinílico dió un resultado similar y también impartió algún color azul a tela de vidrio.

El siguiente ejemplo ilustra el uso de dicianidamina en lugar de cianamida.

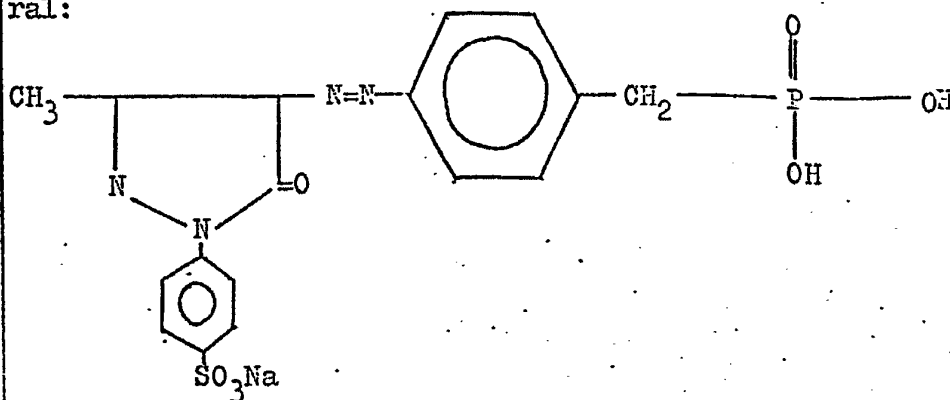
EJEMPLO 9

Se preparó un baño para almohadilla que contenía 1,5% en peso del colorante amarillo del Ejemplo 1, y 1% de dicianidamina. (el 0,8% sería una relación de 1:3). Se trataron muestras de tela de acuerdo al procedimiento del Ejemplo 3. Después del lavado, la inmovilización del colorante fué esencialmente la misma que la de los géneros tratados con cianamida del Ejemplo 3.

El siguiente ejemplo ilustra la preparación de los análogos bencil-fosfónicos del colorante del Ejemplo 1.

EJEMPLO 10

Se copuló el ácido p-aminobencil-fosfónico con la sulfenil-pirazolona utilizada en el Ejemplo 1, utilizando 9,4 gramos de ácido bencílico (0,1 mol) en lugar de 8,7 gramos del ácido fenílico. Se ajustó finalmente el pH a 3,0 con HCl y el sólido precipitó con isopropanol, presumiblemente como la sal monosódica que tenía la fórmula estructural:



1 El colorante exhibió un comportamiento similar cuando se utilizó para colorear muestras de género de algodón de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 3.

5 Los siguientes experimentos ilustran la preparación y uso de la sal de amonio del colorante del Ejemplo 1 á pH mayores.

EJEMPLO 11

10 Se preparó una sal de amonio del colorante amarillo del Ejemplo 1, disolviendo el colorante en NH_4OH en solución acuosa, y evaporando la solución a sequedad.

15 Se preparó un baño a la almohadilla que contenía 1% del colorante de sal amónica, 0,3% de cianamida y 0,25% de Alipal CO 436 (nonil-fenoxi-polietoxi-etanol-sulfatado, sal NH_4^+). El pH del baño fué de 5,8. El baño se aplicó al género y se curó como en el Ejemplo 3. La inmovilización del colorante fué substancialmente la misma que en el Ejemplo 3.

EJEMPLO 12

20 Se preparó un baño ácido para almohadilla que contenía 1% de la sal sódica del colorante fenilo del Ejemplo 1, 0,25% de Alipal y 3% de H_3PO_4 y 4,5% de cianamida que representó una relación equivalente de (1-3) del cianamida al colorante y al ácido. El pH del baño a la almohadilla fué de 1,8.

25 Muestras del género textil impregnadas, curadas y lavadas de acuerdo al procedimiento del Ejemplo 3, mostraron muy poco desvaimiento. El análisis U.V. de la tela indicó cerca del 75% de fijación, del color.

EJEMPLO 13

30 Se substituyó el H_3PO_4 del Ejemplo 12 por ácido metilfosfónico (MPA), se redujo el contenido de cianamida

1 en 1,3%, para ajustar la relación equivalente de MPA/ciana-
mida a 1:2. El pH del baño fué de 1,8. Muestras del género,
impregnadas, curadas y lavadas de acuerdo al procedimiento
5 del Ejemplo 3, mostraron de nuevo muy poco desvaimiento. Una
muestra del género que se secó al aire antes del curado pa-
ra minimizar la migración, mostró alguna mejora en la reten-
ción del color.

El siguiente experimento muestra la necesidad de
un grupo ácido fosforoso en la molécula del colorante.

10 EJEMPLO 14

Se preparó un colorante de pirazolona utilizando
ácido m-sulfanílico en lugar del ácido m-fosfanílico del
Ejemplo 1. Se preparó un baño que contenía 1% de colorante
sulfonado, 3% de H_3PO_4 , 0,25% de Alipal y 4,5% de cianamida.
15 El pH de el baño fué de 1,75.

Muestras del género impregnadas, curadas y lavadas
de acuerdo al procedimiento del Ejemplo 3, mostraron extre-
mado desvaimiento, demostrando que se fijó poco o nada de
colorante.

20 La fijación e inmovilización del colorante por for-
mación de un enlace fosforoso-éster fué además confirmada
por el siguiente experimento.

EJEMPLO 15

25 Se utilizó una solución al 5% de ácido m-fosfaní-
lico que contenía 3 equivalentes de cianamida, para impreg-
nar géneros de algodón. El género se curó a 320°F (160°C)
durante cinco minutos para copular la base amina a la celu-
losa a través del enlace fosfono.

30 La base celulosa-copulada con la amina se sometió
entonces a diazotización con la solución $NaNO_2$ -HCl del Ejem-

1 plo 1, para formar una sal de diazonio, una porción del gé-
nero se expuso a la luz para descomponer la sal de diazonio.
Se sumergió entonces el género en una solución de sulfonil-
5 -pirazolona utilizada en el Ejemplo 1 y se secó y lavó. El
color solo se retuvo en las áreas no expuestas, confirman-
do el enlace fosfono-éster como el mecanismo inmovilizante.

EJEMPLO 16

10 Una ftalocianina de cobre substituída con grupos
ácido fosfónico y ácido sulfónico, se preparó calentando
una mezcla íntima de ácido triamonio-4-sulfosftálico (11
grms.), 4-fosfonoftalato monopotásico (11 gramos), úrea
(20 gramos), cloruro cúprico dihidratado (3 gramos) y mo-
libdato de amonio (0,25 gramos), a 250°C. El producto se
purificó por lavado con ácido clorhídrico y se secó en una
15 estufa al vacío a 60°C.

Se preparó un baño que contenía 1% de este pro-
ducto, 1% de H_3PO_4 , 4,4% de cianamida y 0,25% de Alipal.
El pH del baño se ajustó a 2,5 con trietanolamina. Se im-
pregnaron curaron y lavaron muestras de género, de acuerdo
20 al procedimiento del ejemplo 3 que se colorearon de azul
verdoso.

La presente invención proporciona un sistema no-
vedoso ácido para el teñido rápido de fibras con grupos hi-
droxilos. Las fibras teñidas reactivamente exhiben buen co-
25 lor y son estables a un medio básico caliente. El sistema
colorante de la presente invención proporciona una ulterior
ventaja, ya que el colorante puede recuperarse del baño pre-
cipitándolo sobre un substrato cálcico, tal como caliza,
 $CaCO_3$, ó marmol, y puede regenerarse con ácido.

30 Ha de entenderse que sólo se han descrito realiza-

1 ciones preferidas de la invención y que son posibles nume-
rosas alternativas, substituciones y modificaciones, sin
apartarse del espíritu ó alcance de la invención, tal como
se define en las reivindicaciones adjuntas.

5

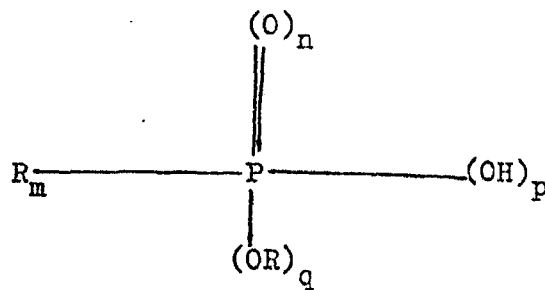
- REIVINDICACIONES -

10

Los puntos de invención propia, no nueva, pero no
15 establecida, practicada ni divulgada en España, que se pre-
sentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente
de Introducción, por DIEZ años, son los que se recogen en
las reivindicaciones siguientes:

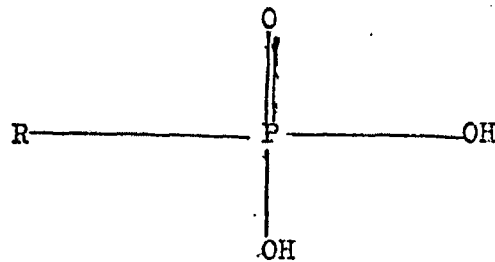
1^a.- Un procedimiento para preparar una composi-
20 ción para teñir reactivamente substratos poliméricos orgáni-
cos hidroxí-substituídos, que comprende formar una solución
acuosa de al menos 0,1% en peso de una substancia seleccio-
nada de ácidos fosforosos cromóforo-substituídos y amina o
sales de amonio de la misma, y una carbodiimida soluble en
25 agua, en la cual la relación equivalente de la carbodiimida
al ácido, es al menos cerca de 2:1.

2^a.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindi-
cación 1^a, en el cual el ácido es un material de la fórmu-
la:



en donde R es un cromóforo, m es 0, 1 o 2, n es 0 o 1, p es 1 o 2, y q es 0 o 1.

3a.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2a, en el cual el ácido es un ácido fosfónico de la fórmula:



4a.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3a, en el que se incorpora además a la solución acuosa de 1 a 5% en peso de un ácido seleccionado de un ácido fosfórico, un ácido alquil-fosfónico, y ácido cloroacético.

5a.- UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA COMPOSICION PARA TERNIR REACTIVAMENTE SUBSTRATOS POLIMERICOS ORGANICOS HIDROXI-SUBSTITUIDOS.

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

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

Madrid, 22. OCT. 1977

P.A.

Alberto de Elizaburu
For Feder.

