



ESPAÑA

(10) ES	(11) NUMERO	(12) A7
(21)	465950	
(22)	FECHA DE PRESENTACION	
	13 ENE. 1978	

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

**PATENTE DE INVENCION** 20 JUL 1978

(30) PRIORIDADES: (31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
1488/77	14 de enero de 1.977	Inglaterra

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	DO6P	

(64) TITULO DE LA INVENCION
Procedimiento para la coloración continua de materiales textiles de poliéster aromático o de triacetato de celulosa.

(71) SOLICITANTE (S)
IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Imperial Chemical House, Millbank, Londres S.W.1., Inglaterra.

(72) INVENTOR (ES)
VIOLET BOYD, BRIAN RIBBONS FISHWICK, BRIAN GLOVER, STEWARD REID KORN, SUSAN MARGARET BOSTOCK.

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE
GOMEZ-ACEBO.

Esta invención se refiere a un procedimiento mejorado para la coloración continua de materiales textiles de poliéster aromático o triacetato de celulosa y a uniones de poliéster aromático con celulosa.

5           En los procedimientos conocidos para colorear materiales textiles de poliéster aromático o triacetato de celulosa con colorantes dispersados, se aplica una dispersión acuosa de uno o más de tales colorantes a un material textil mediante un procedimiento de teñido, estampado o impresión, fijándose el colorante por un tratamiento por calor simultáneo  
10           o subsiguiente. Para que el material textil coloreado resultante tenga las máximas propiedades de firmeza es necesario que cualquier colorante no fijado presente en el material textil se elimine de la superficie de las fibras, y esto usualmente  
15           se logra por un tratamiento de lavado en medio reductor (por ejemplo, un tratamiento en una solución alcalina acuosa caliente de hidrosulfito de sodio). Sin embargo, la eliminación de los licores del tratamiento de lavado en medio reductor causa  
20           problemas ecológicos debido a la presencia del agente reductor.

          Es bien conocido que las uniones de poliéster aromático/celulosa pueden colorearse con mezclas de colorantes dispersados y reactivos, pero los procedimientos conocidos sufren la desventaja de que los colorantes dispersados, además  
25           de colorear la parte de poliéster aromático de la unión, también manchan la parte de celulosa de la unión. Para que la unión coloreada tenga las máximas propiedades de firmeza es esencial eliminar estas manchas, pero en la práctica es difícil eliminar las manchas, por ejemplo mediante un tratamiento  
30           de lavado en medio reductor o de lavado en medio oxidante, sin

destruir simultáneamente el colorante reactivo que está adherido a la parte celulósica de la unión. Además, en ausencia de tal tratamiento, cualquier colorante que se elimine por, por ejemplo, un tratamiento de lavado común, puede dar lugar, particularmente en el caso de impresiones, a un manchado del envés que resulta en el manchado de otras áreas de la impresión, o en tonos opacos. Se ha hallado ahora que las dificultades anteriores con respecto a la coloración continua de poliéster aromático, triacetato de celulosa y uniones de poliéster aromático/celulosa pueden salvarse usando, como colorante dispersado, ciertos colorantes azoicos dispersados que contienen un grupo de éster carboxílico. Cualquier mancha de la celulosa causada por tales colorantes puede eliminarse rápidamente mediante un simple tratamiento alcalino (por ejemplo que no contenga un agente reductor) que no tenga efecto adverso sobre el colorante reactivo usado para teñir la celulosa. Además este tratamiento elimina cualquier colorante dispersado no fijado de las fibras de poliéster, y hay poca o ninguna tendencia a que el colorante así separado manche el envés de la unión.

De acuerdo con la presente invención se proporciona un procedimiento mejorado para la coloración continua de materiales textiles de poliéster aromático o triacetato de celulosa que comprende aplicar continuamente a dichos materiales textiles mediante un procedimiento de impresión o estampado acuoso y fijar mediante un tratamiento por calor un colorante azoico dispersado, libre de grupos de ácido carboxílico y ácido sulfónico representado por la fórmula:



donde A es el residuo de una amina aromática diazoable  $A-NH_2$  y E es el residuo de un componente de copulación que es una

amina heterocíclica o aromático, un compuesto hidroxil aromático, una pirazolona o un compuesto alifático activo de metileno, conteniendo cada colorante un solo grupo de éster carboxílico y por lo menos dos grupos ciano, y subsiguientemente aplicar al material textil coloreado un tratamiento en un baño alcalino acuoso a un pH superior a 8 y a una temperatura entre 50° y 85°C.

El procedimiento de la invención puede llevarse a cabo de manera conveniente estampando sobre un material textil sintético una dispersión acuosa de un colorante azoico dispersado tal como se ha definido en lo que antecede, fijándose luego el colorante sobre el material textil por tratamiento con calor durante cortos períodos a una temperatura comprendida entre 100° y 180°C o secándolo en horno a temperaturas comprendidas entre 160° y 220°C. La dispersión acuosa del colorante azoico puede establecerse, si se desea, mediante agentes dispersantes, por ejemplo, agentes dispersantes no iónicos, agentes dispersantes catiónicos y agentes dispersantes aniónicos o una mezcla compatible de dos o más de tales agentes dispersantes. Si se desea el licor de estampado puede contener los aditivos convencionales, por ejemplo, agentes dispersantes, espesantes, inhibidores de migración o urea.

Como método alternativo de aplicación una pasta de impresión espesa que contiene el colorante azoico dispersado en forma dispersada puede aplicarse a la superficie de los materiales textiles sintéticos por cualquiera de los métodos usados convencionalmente para aplicar pastas de impresión a materiales textiles sintéticos, por ejemplo por impresión en bloque, plantilla o rodillo. El material textil imprimido, opcionalmente después de secarse, se somete a vapor durante

cortos períodos a temperaturas comprendidas entre 100° y 180°C, o se seca en horno a temperaturas comprendidas entre 160°C y 220°C. Agentes espesantes adecuados presentes en la pasta de impresión incluyen goma tragacanto, goma arábiga, alginatos, por ejemplo, alginatos de sodio o amonio, emulsiones de aceite en agua o agua en aceite o agentes espesantes de origen sintético basados en copolímeros de etileno/anhídrido maleico o ácidos poliacrílicos. Las pastas de impresión pueden contener también aditivos convencionales tales como urea, sodio m-nitro-bencensulfonato, diimidaz, ácidos o álcalis para ayudar a llevar a cabo la fijación de los varios colorantes.

Después que el procedimiento de estampado o impresión ha sido llevado a cabo, el material textil coloreado se enjuaga opcionalmente con agua y se le da un tratamiento en solución alcalina acuosa caliente que tiene un pH de por lo menos 8,0 y de preferencia un pH de 10,0 a 11,5.

La temperatura de dicha solución alcalina es de preferencia 60° a 80°C, usándose generalmente temperaturas más elevadas en el pH inferior y viceversa, y el tiempo de tratamiento varía con la profundidad del color que se ha aplicado a la unión y el tipo de equipo que se usa, sin embargo, los tiempos están usualmente dentro de la gama de 30 segundos a 30 minutos. Si se desea la solución alcalina puede contener también una pequeña cantidad (por ejemplo 0,2 a 1,0% en peso basado en el peso de la solución) de un detergente sintético. Después del tratamiento alcalino el material textil se enjuaga con agua, que contiene opcionalmente un detergente sintético, y luego se seca.

Dichas soluciones alcalinas se preparan a partir de agentes alcalinos tales como amoníaco o sales de amonio o

aminas orgánicas tales como trietanolamina, pero los agentes; alcalinos preferidos son carbonatos o hidróxidos de metales alcalinos tales como litio, potasio y sodio.

5 Aunque la invención se describe con referencia al uso de un único colorante azoico dispersado, tal como se ha definido antes, en muchos casos para obtener las tonalidades requeridas, es necesario usar una mezcla de dichos colorantes azoicos dispersados. Además para obtener una amplia variedad de tonalidades es frecuentemente necesario aplicar dicho colorante  
10 azoico dispersado conjuntamente con otros colorantes dispersados que pueden aplicarse por un procedimiento similar. Los colorantes dispersados que pueden aplicarse de manera similar son aquellos colorantes dispersados, de preferencia de la serie aminoazobenzoica, que contienen por lo menos dos grupos de éster  
15 de ácido carboxílico.

Los colorantes azoicos dispersados que se usan en el procedimiento de la invención pueden obtenerse por copulación de un componente diazótico derivado de una amina de la fórmula  $A-NH_2$  con un componente de copulación, donde A tiene los significados previamente definidos, estando la amina y el componente de copulación libres de grupos de ácido carboxílico y ácido sulfónico. El único grupo de éster carboxílico y por lo menos dos grupos ciano que son características esenciales de los colorantes azoicos dispersados usados en el procedimiento de la invención pueden estar presentes en el componente diazoico o el  
20 componente de copulación, o pueden distribuirse entre el componente diazoico y el componente de copulación.

Además del único grupo de éster carboxílico y por lo menos los dos grupos ciano los colorantes azoicos pueden también contener como otros substituyentes, uno o más grupos  
30

grupos seleccionados entre nitro, halógeno, alquilo, alcoxi, acilamino, tiocianato y trifluorometilo.

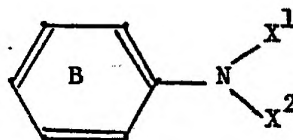
Como ejemplos de aminas de la fórmula  $A-NH_2$  pueden mencionarse anilina, o-, m- o p-toluidina, o-, m- o p-anisidina, o-, m- o p-cloroanilina, o-, m- o p-bromoanilina, o-, m- o p-nitroanilina, 2:5-dicloroanilina, 2:4-dinitroanilina, 2:4-dinitro-6-(cloro o bromo)anilina, 4-aminobenzotrifluoruro, 4- ó 5-nitro-2-toluidina, 4- ó 5-nitro-2-anisidina, 4- ó 5-cloro-2-anisidina, 4- ó 6-cloro-2-toluidina, 4- ó 5-bromo-2-anisidina, 2:6-di(cloro- o bromo)-4-nitroanilina, 2:4:6-trinitroanilina, 2:4-dinitro-6-carbometoxianilina, 2-amino-5-nitrobenzotrifluoruro, 2-(cloro- o bromo)-4-nitroanilina, metil-antranilato, 4- ó 5-nitrometil-antranilato, 2:5-di(cloro- o bromo)-4:6-dinitro-anilina, 2-amino-3:5-dinitrobenzotrifluoruro, 3-amino-2-(cloro- o bromo)-4:6-dinitro-(tolueno o anisol), 3-amino-4-(cloro- o bromo)-2:6-dinitro-(tolueno o anisol), 2- ó 4-cianoanilina, 4-nitro-2-cianoanilina, 2:4-dinitro-6-cianoanilina, 2-nitro-4-cianoanilina, 2-cloro-4-cianoanilina, 3,5-dicianoanilina, 2,4-dicianoanilina, 3,4-dicianoanilina, 3-amino-2:4:6-trinitrotolueno, metil 2-amino-3-(cloro- o bromo)-5-nitrobenzoato 3-(cloro- o bromo)-4-tiocianatoanilina, 2,4-di(cloro- o bromo)-6-metoxicarbonilanilina, 2-metoxicarbonil-4-nitro-6-cloroanilina, 2-metoxicarbonil-4-nitroanilina 2,4-di(cloro- o bromo)-6-metoxianilina, 2-amino-3,5-diciano-4-metiltiofeno 4-aminoazobenceno, 4-metoxicarbonil-(ó 4-ciano)-4'-aminoazobenceno y 3-bromo( o ciano)-4-aminoazobenceno.

El componente de copulación puede ser un componente libre de grupos de ácido sulfónico y ácido carboxílico siempre que el colorante azoico que resulta de esta copulación con la sal de diazonio derivada de la amina  $A-NH_2$  contenga un único

grupo de éster carboxílico y por lo menos dos grupos ciano.

Como ejemplos específicos de los componentes de copulación pueden mencionarse fenoles tales como el fenol en sí mismo y o-, m- y p-cresol y 3-acetilaminofenol; naftoles tales como 1- ó 2-naftol, 6-bromo-2-naftol, 4-metoxil-naftol; acilacetoarilamidas tales como acetoacetanilida, acetoacet-2-cloroanilida y acetoacet-2-, 3- ó 4-(metil o metoxi)anilida; 5-aminopirazoles tales como 1-fenil-3-metil-5-aminopirazol; 5-pirazolonas tales como 1,3-dimetil-5-pirazolona, 1-fenil-3-(carboalcoxi, o metil)-5-pirazolona y 1- $\sqrt{2}$ '-, 3'- ó 4'-(nitro, amino, cloro, bromo, metil o metoxi)fenil-3-metil-5-pirazolona; aminas primarias, secundarias o terciarias de la serie aromática tales como 1-naftilamina y más particularmente aminas de la fórmula:

15



donde el anillo benceno B puede contener substituyentes y  $X^1$  y  $X^2$  cada uno independientemente representan hidrógeno o radicales alquilo inferior opcionalmente sustituidos. Como ejemplos específicos de tales componentes de copulación pueden mencionarse:

- 20
- N,N-dimetilanilina,
- N-( $\gamma$ -metoxipropil)-3-acetilaminoanilina,
- 25 difenilamina,
- N-etil-N-( $\beta$ -cianoetil)anilina,
- 2-metoxi-5-acetilamino-N- $\sqrt{\beta}$ -( $\beta'$ -metoxietoxicarbonil)etil/anilina,
- N-( $\beta$ -cianoetil)-N- $\sqrt{\beta}$ -( $\beta'$ -metoxietoxicarbonil)etil-3-acetilaminoanilina
- 30

N- $\beta$ -( $\beta$ -metoxicarbonil)etil-3-acetilamino anilina

N-( $\beta$ -metoxicarbonil)etil-2,5-dimetoxianilina

N- $\beta$ -cianoetil-N- $\beta$ -metoxicarboniletilanilina

N,N-( $\beta$ -cianoetil)-3-metilanilina

5 N,N-bis( $\beta$ -cianoetil)anilina

N,N-bis( $\beta$ -cianoetil)-3-metoxianilina

El componente de copulación puede ser alternativamente un componente de copulación que contiene un grupo solubilizante en agua tal como un grupo de ácido sulfónico siempre que este grupo se pierda durante el procedimiento de copulación o pueda eliminarse rápidamente después del procedimiento de copulación para proporcionar un colorante azoico libre de un grupo solubilizable en agua. Como ejemplos de tales componentes de copulación pueden mencionarse los derivados de ácido N-metil- $\omega$ -sulfónico derivados de anilina, N-monoalquilanilinas y derivados simples de éstas en los que la función del grupo de ácido N-metil- $\omega$ -sulfónico es dirigir la copulación dentro del núcleo para dar compuestos azoicos en vez de compuestos azoamino derivados del ataque del átomo de nitrógeno. Cuando se usan tales componentes de copulación los colorantes azoicos formados en la reacción de copulación se calientan con álcali acuoso para eliminar el grupo de ácido sulfónico.

10

15

20

El procedimiento de la presente invención puede aplicarse también a la coloración continua de uniones que contienen fibras de poliéster aromático y fibras de celulosa, aplicándose el colorante azoico dispersado, tal como se ha definido en lo que antecede, conjuntamente con un material colorante no reactivo adecuado para las fibras de celulosa.

25

De acuerdo con otra característica de la presente invención se proporciona un procedimiento mejorado para la colo-

30

ración continua de uniones de poliéster aromático/celulosa que comprende aplicar continuamente a dichas uniones un pigmento o colorante no reactivo y un colorante azoico dispersado tal como se han definido en lo que antecede, fijar los colorantes en la unión y a continuación someter la unión coloreada a un tratamiento en un baño alcalino acuoso a un pH superior a 8,0 y a una temperatura comprendida entre 50° y 85°C.

Este otro procedimiento de la invención puede llevarse a cabo por métodos conocidos para usarse en la aplicación continua de mezclas de pigmentos o colorantes no reactivos y colorantes dispersados a uniones de poliéster aromático/celulosa, residiendo la única diferencia entre el procedimiento presente y los procedimientos conocidos en el tratamiento de la unión en dicho baño alcalino acuoso, para eliminar cualquier colorante dispersado no fijado. Dicho tratamiento se lleva a cabo de preferencia una vez que ambos tipos de colorante han sido fijados a la unión, pero en aquellos casos en los que los dos tipos de materia colorante se aplica separadamente y el colorante dispersado se fija antes de la aplicación del colorante (o pigmento) para las fibras de celulosa, dicho tratamiento en el baño alcalino acuoso puede, si se desea, llevarse a cabo inmediatamente después que el colorante dispersado ha sido fijado sobre las fibras de poliéster aromático.

Como ejemplos de clases de pigmentos o colorantes no reactivos que se han usado para colorear las fibras de celulosa presentes en las uniones pueden mencionarse colorantes directos, colorantes Vat, colorantes de azufre, pigmentos y materias colorantes azoicas (basándose éstas en una mezcla de un componente diazo azoico y un componente de copulación azoico de modo que el colorante azoico se produzca in situ); los colorantes o

pigmentos que entran dentro de las clases anteriores se describen en, por ejemplo, la tercera edición del Índice de Color que se publicó en 1971.

5 Dichos colorantes dispersados y el pigmento o colorante no reactivo pueden aplicarse en etapas separadas en cualquier orden, o cuando se crea apropiado pueden aplicarse conjuntamente.

10 Aunque la invención se describe con referencia al uso de un pigmento o colorante dispersado, en muchos casos, para obtener las tonalidades requeridas, es necesario usar una mezcla de dichos colorantes dispersados y/o mezcla de pigmentos o colorantes no reactivos, y el uso de tales mezclas está dentro del alcance de la invención. De preferencia el colorante dispersado, o sus mezclas, y el pigmento o colorante no reactivo, o sus mezclas, se eligen de modo que las fibras de poliéster y las fibras de celulosa presentes en la unión estén coloreadas sustancialmente en la misma tonalidad.

20 Los métodos para llevar a cabo el otro procedimiento de la invención se describen bajo los siguientes encabezamientos que se refieren a la clase de colorante usado para colorear las fibras de celulosa presentes en la unión.

1. Colorantes Directos

25 Esto puede llevarse a cabo de manera conveniente, por ejemplo, estampando o imprimiendo la unión de poliéster aromático/celulosa con un licor de estampado o pasta de impresión que contenga dicho colorante dispersado, secar la unión y luego someterla a un tratamiento por calor o vapor para fijar el colorante dispersado. En esta etapa se enjuaga la unión en agua y se le aplica un tratamiento de lavado en dicho baño  
30 alcalino acuoso para eliminar cualquier colorante dispersado

no fijado una vez que ha sido enjuagado en agua y secado. Luego se estampa o imprime la unión con un licor de estampado o pasta de impresión que contenga el colorante directo, y el colorante directo se fija sobre las fibras de celulosa presentes en la unión de manera convencional.

Alternativamente, la unión de poliéster aromático/celulosa puede estamparse o imprimirse con un licor de estampado o pasta de impresión que contenga los dos tipos de colorante, secando la unión y luego sometiéndola a la acción de calor o vapor para fijar simultáneamente los colorantes. Luego se aplica a la unión un tratamiento en dicho baño alcalino acuoso, se enjuaga en agua, y finalmente se seca.

## 2. Colorantes Vat

Esto puede llevarse a cabo de manera conveniente, por ejemplo, por estampado o impresión de la unión de poliéster aromático/celulosa con un licor de estampado o pasta de impresión que contenga dicho colorante dispersado y el colorante Vat, se seca la unión y se la somete a un tratamiento por calor o vapor. La unión se trata luego con una solución acuosa de un agente reductor para reducir el colorante Vat a la forma leuco y éste se fija luego sobre las fibras de celulosa presentes en la unión mediante una operación de vapor. La oxidación se lleva luego a cabo al aire o en una solución acuosa de un agente oxidante para convertir el colorante leuco nuevamente al colorante Vat, y luego se le da a la unión un tratamiento en un baño alcalino acuoso.

Alternativamente, los dos tipos de colorante pueden aplicarse por separado a la unión de poliéster aromático/celulosa.

Alternativamente, el colorante Vat puede usarse en

forma solubilizada, y una vez que ha sido aplicado a la unión se desarrolla por tratamiento en solución acuosa de nitrito de sodio y ácido sulfúrico.

3. Colorantes de azufre

5            Esto puede llevarse a cabo de manera conveniente, por ejemplo, por estampado o impresión de la unión de poliéster aromático/celulosa con un licor de estampado o pasta de impresión que contenga dicho colorante dispersado, se seca la unión y luego se la somete a la acción de calor o vapor. Luego se  
10            estampa la unión o se imprime con un licor de estampado o pasta de impresión que contenga el colorante de azufre y un agente reductor y se fija el colorante de azufre por acción de vapor. Luego se aplica a la unión un tratamiento en un baño oxidante y luego un tratamiento en un baño alcalino acuoso.

15            Alternativamente, los colorantes pueden aplicarse conjuntamente.

4. Materias Colorantes Azoicas

             Esto puede llevarse a cabo de manera conveniente, por ejemplo, estampando o imprimiendo la unión de poliéster aromá-  
20            tico/celulosa con un licor de estampado o pasta de impresión que contenga dicho colorante dispersado, secando la unión y luego sometiéndola a la acción de calor o vapor. Luego se estampa o imprime la unión con un licor de estampado o pasta de impresión que contenga un componente de copulación azoico y un álcali,  
25            y se trata la unión con una solución de un compuesto diazoico que es de preferencia un compuesto diazoico estabilizado. Una vez que ha ocurrido la copulación, se enjuaga la unión en solución acuosa diluida de un ácido, luego con agua, y se le da un tratamiento en un baño alcalino acuoso.

30            Alternativamente, el procedimiento puede llevarse a

cabo mediante los siguientes métodos:

- (a) Se estampa o imprime la unión con un licor de estampado o pasta de impresión que contenga un componente de copulación azoico y opcionalmente se seca. Luego se estampa la unión o se  
5 imprime con un licor de estampado o pasta de impresión que contenga un compuesto diazoico, de preferencia en forma estabilizada, y dicho colorante dispersado. La unión se seca opcionalmente y luego se la somete a la acción de calor o vapor. Se trata la unión en una solución acuosa de un ácido, se enjuaga con agua  
10 y luego se le aplica el tratamiento en la solución alcalina acuosa, después de lo cual se enjuaga con agua y se seca.
- (b) Tal como en (a) excepto que el componente de copulación azoico y la mezcla del compuesto diazoico y el colorante dispersado se aplican en orden inverso.
- (c) Los tres componentes se aplican conjuntamente y una vez  
15 que se han desarrollado los colorantes y fijado sobre la unión, se trata la unión en solución alcalina acuosa.

#### 5. Pigmentos

Esto puede llevarse a cabo de manera conveniente, por  
20 ejemplo, estampando o imprimiendo la unión de poliéster aromático/celulosa con un licor de estampado o pasta de impresión que contenga dicho colorante dispersado, un pigmento y un ligante, secando la unión y luego sometiéndola a la acción de calor o vapor. Luego se da a la unión un tratamiento en baño alcalino acuoso.  
25

Alternativamente, el pigmento y colorante dispersado puede aplicarse por separado a la unión y el tratamiento en el baño alcalino acuoso puede aplicarse ya sea una vez que se han fijado las dos materias colorantes en la unión o inmediatamente  
30 después que el colorante dispersado ha sido fijado a la unión,

En otro procedimiento de la invención el tratamiento de la unión coloreada de poliéster aromático/celulosa en el baño alcalino acuoso se lleva a cabo tal como se ha descrito en lo precedente para el tratamiento de materiales textiles de poliéster aromático o triacetato de celulosa que han sido coloreados con colorante azoico dispersado como única materia colorante.

En aquellos casos en los que se fija un colorante no reactivo mediante un tratamiento alcalino, y éste ocurre una vez que el colorante dispersado se ha fijado, la subsiguiente eliminación del álcali usado en este tratamiento mediante enjuague da como resultado la formación de una solución alcalina acuosa que puede eliminar simultáneamente cualquier colorante dispersado no fijado. Cuando el colorante dispersado no fijado es eliminado de esta manera no es necesario someter la unión a otro tratamiento en solución alcalina acuosa.

Los licores de estampado o pastas de impresión usadas para aplicar dichos colorantes dispersados y/o los pigmentos o colorantes no reactivos pueden contener cualquiera de los coadyuvantes convencionalmente empleados en tales licores o pastas, por ejemplo, agentes espesantes, inhibidores de migración, agentes dispersantes catiónicos, aniónicos o no-iónicos, urea, humectantes, agentes solubilizantes, bactericidas, agentes sequestrantes, agentes humectantes, emulsionantes, agentes oxidantes tales como clorato de sodio o sodio-m-nitrobencensulfonato, aceleradores de fijación tales como difenilo y sus derivados, o aductos de polietilen óxido conocidos como portadores o aceleradores de fijación, o agentes antiespumantes tales como derivados orgánicos de silicona.

El tratamiento por calor usado para fijar los coloran-

tes en el procedimiento de la invención pueden comprender un tratamiento de secado en horno en aire caliente a temperaturas dentro del ámbito de 150° a 230°C o puede llevarse a cabo haciendo pasar la unión sobre una superficie calentada, por ejemplo sobre una calandria a temperaturas de 150° a 230°C. El tratamiento por vapor puede llevarse a cabo usando vapor supercalentado a temperaturas de hasta 200°C, o usando vapor saturado ya sea a presión atmosférica o bajo presión.

Las uniones de poliéster aromático/celulosa usadas en el procedimiento de la invención pueden ser cualquier material textil que sean mezclas de fibras de poliéster aromático y fibras de celulosa. Tales uniones están usualmente en forma de telas tejidas, o de preferencia hiladas. El porcentaje de fibras de poliéster aromático está usualmente dentro de la gama de 20 a 95%, y de preferencia 30 a 85%, en peso sobre el peso de la unión. Las fibras de poliéster aromático son de preferencia fibras de tereftalato de polietileno, y las fibras de celulosa son de preferencia algodón, lino, rayon viscosa o fibras de rayon polinósico.

En lugar de usar un pigmento o colorante no reactivo para la coloración de la parte celulósica de una unión de poliéster aromático/celulosa, la celulosa puede colorearse mediante un colorante reactivo.

De acuerdo con otra característica de la presente invención se provee un procedimiento mejorado para la coloración continua de uniones de poliéster aromático/celulosa que comprende aplicar continuamente a dichas uniones un colorante reactivo y un colorante dispersado azoico tal como se ha definido en lo que antecede, fijar los colorantes sobre la unión, y a continuación someter la unión coloreada a un tratamiento en un baño al-

calino acuoso a un pH superior a 8,0 y a una temperatura comprendida entre 50° y 85°C.

5 Dicho colorante dispersado y colorante reactivo pueden aplicarse en etapas separadas en cualquier orden pero de preferencia se aplican conjuntamente.

10 Por lo tanto el procedimiento de la invención puede llevarse a cabo de manera conveniente estampando o imprimiendo continuamente la unión con un licor de estampado o pasta de impresión que contiene dicho colorante dispersado, un colorante reactivo y un agente alcalino. La unión estampada o imprimida de preferencia se seca y luego se somete a un tratamiento por calor para fijar los colorantes sobre la unión. Este tratamiento por calor puede, por ejemplo, comprender el tratamiento con vapor supercalentado o en vapor ya sea a presión atmosférica o  
15 bajo presión, o un tratamiento de secado en horno en aire caliente a temperaturas dentro del ámbito de 150° a 230°C, o haciendo pasar la unión sobre una superficie calentada, por ejemplo sobre una calandria a temperaturas de 150° a 230°C. Al finalizar el tratamiento por calor la unión se enjuaga opcionalmente con agua y se le da un tratamiento en solución alcalina acuosa caliente bajo las condiciones antes descritas para el  
20 tratamiento de los materiales textiles de poliéster aromático o triacetato de celulosa que han sido coloreados con el colorante azoico dispersado como única materia colorante.

25 El licor de estampado o pasta de impresión pueden contener cualquiera de los coadyuvantes que se emplean convencionalmente en tales licores o pastas, por ejemplo, aquellos coadyuvantes que se han mencionado previamente. En el presente caso cuando se aplican colorantes dispersados y colorantes  
30 reactivos a una unión de poliéster aromático/celulosa los licores

de estampado o pastas de impresión pueden ser levemente ácidos o neutros pero son de preferencia levemente alcalinos y puede lograrse incorporando a los mismos una pequeña cantidad, hasta un 2% en peso, de un agente alcalino tal como bicarbonato de sodio o carbonato de sodio.

Alternativamente las pastas de impresión o licores de estampado pueden contener una sustancia tal como tricloroacetato de sodio, que al calentarse o someterse a vapor liberan un agente alcalino.

Cuando dichos licores de estampado o pastas de impresión son levemente ácidos o neutros es usualmente necesario tratar subsiguientemente la unión estampada o imprimida con un álcali para obtener una fijación satisfactoria del colorante reactivo. Este tratamiento con un álcali puede llevarse a cabo antes, pero de preferencia se lleva a cabo después de la fijación del colorante dispersado. Sin embargo en el caso de ciertas clases de colorantes reactivos, por ejemplo los que contienen un grupo 4-cloro-6-hidroxi-1:3:5-triazin-2-ilamino, la fijación de tales colorantes a continuación de la aplicación de un medio ácido o neutral puede efectuarse mediante un tratamiento por calor sin usar álcali.

Cuando dichos licores de estampado o pastas de impresión son levemente ácidas o neutras es usualmente necesario tratar subsiguientemente la unión estampada o imprimida con un álcali para obtener una fijación satisfactoria del colorante reactivo. Este tratamiento con un álcali puede llevarse a cabo antes, pero de preferencia se lleva a cabo después de la fijación del colorante dispersado. Sin embargo, en el caso de ciertas clases de colorantes reactivos, por ejemplo los que contienen un grupo 4-cloro-6-hidroxi-1:3:5-triazin-2-ilamino, la fija-

ción de tales colorantes a continuación de la aplicación de un medio neutro o ácido puede efectuarse mediante un tratamiento por calor sin uso de álcali.

5 Cuando los colorantes se aplican separadamente el procedimiento de la invención puede, por ejemplo, llevarse a cabo de manera conveniente estampando o imprimiendo dicha unión con un licor de estampado o pasta de impresión que contiene el colorante dispersado, secando, calentando o sometiendo a vapor la unión para efectuar la fijación del colorante dispersado,  
 10 estampando o imprimiendo la unión con un licor de estampado o pasta de impresión que contiene un colorante reactivo y un álcali, fijando el colorante reactivo por calentamiento o por vapor o, en el caso de colorantes altamente reactivos, cargando la unión en estado de humedad. La unión luego se enjuaga opcionalmente con agua, se le da un tratamiento en una solución acuosa  
 15 caliente de un agente alcalino a un pH superior a 8,0. Si se desea en este método de llevar a cabo el procedimiento de la invención los colorantes pueden aplicarse en orden inverso.

20 Cuando el colorante reactivo se fija mediante un tratamiento de shock alcalino que involucra el uso de una elevada concentración de un álcali como última etapa para aplicar ambos colorantes a la unión, luego cuando la unión es subsiguientemente enjuagada en agua para eliminar el exceso de álcali la solución alcalina resultante puede actuar por sí misma como baño  
 25 alcalino acuoso tal como se ha definido en lo que antecede, de modo que no hace falta un tratamiento por separado en tal baño.

30 Aunque la invención se describe con referencia al licor de estampado o pasta de impresión que contiene un colorante dispersado y un colorante reactivo, en muchos casos, para obtener las tonalidades requeridas, es necesario usar una mezcla de

dichos colorantes dispersados y/o una mezcla de colorantes reactivos, y el uso de tales mezclas está dentro del alcance de la invención. De preferencia el colorante dispersado, o mezclas del mismo, y el colorante reactivo, o mezclas del mismo, se eligen de modo que las fibras de poliéster y las fibras de celulosa presentes en la unión queden coloreadas substancialmente en la misma tonalidad.

Los colorantes reactivos usados en el procedimiento de la invención pueden ser cualquier colorante soluble en agua que contenga por lo menos un grupo reactivo en la fibra, definiéndose éste como grupo cuya presencia en la molécula del colorante torna al colorante capaz de combinarse químicamente con grupos hidroxilo presentes en los materiales textiles de celulosa de modo que la molécula de colorante queda adherida a la molécula de celulosa a través de un enlace o enlaces químicos covalentes. Cada grupo reactivo en la fibra está adherido a un átomo de carbono presente en la molécula de colorante y de preferencia a un átomo de carbono de un anillo aromático, preferiblemente un anillo benceno, presente en la molécula de colorante. Dichos colorantes son de preferencia colorantes de la serie azoica, que incluye colorantes monoazoicos y poliazoicos y azoicos metalizados, antraquinona, formazano, trifendioxazina, nitro y ftalocianina que contienen por lo menos un grupo reactivo en la fibra.

Como ejemplos de grupos reactivos en la fibra pueden mencionarse radicales acilamino derivados de ácidos carboxílicos alifáticos olefinicamente insaturados tales como acriloilamino y crotonilamino, o de ácidos carboxílicos alifáticos halógeno-sustituídos tales como  $\beta$ -cloropropionilamino,  $\beta$ -bromopropionilamino,  $\beta$ : $\gamma$ : $\gamma$ -triclorocrotonilamino y tetrafluorociclobutilacriloilamino. Alternativamente el grupo reactivo en la

fibra puede ser vinilsulfona,  $\beta$ -cloroetilsulfona,  $\beta$ -sulfato-etilsulfonil,  $\beta$ -cloroetilsulfonamida o un grupo  $\beta$ -aminoetilsulfonilo opcionalmente N-substituído.

5 El grupo reactivo en la fibra es de preferencia un radical heterocíclico que tiene dos o tres átomos de nitrógeno en el anillo heterocíclico y por lo menos un substituyente lábil adherido a un átomo de carbono del anillo heterocíclico. Como ejemplos de substituyentes lábiles pueden mencionarse cloro, bromo, fluoro, grupos de amonio cuaternario, tiociano, ácido sulfónico, grupos de hidrocarbilsulfonilo, grupos de la  
10 fórmula  $-SC - N$  donde el átomo de nitrógeno lleva radicales heterocíclicos o hidrocarbonados opcionalmente substituídos, y grupos de la fórmula:



donde la línea punteada indica los átomos necesarios para formar un anillo opcionalmente substituído o fusionado.

20 Como ejemplos específicos de tales radicales heterocíclicos reactivos en la fibra pueden mencionarse: 3:6-dicloropiridazina-4-carbonilamino, 2:3-dicloroquinoxalina-5- ó 6-(sulfonil o carbonil)amino, 2:4-dicloroquinazolina-6- ó 7-sulfonilamino, 2:4:6-tricloroquinazolina-7- ú 8-sulfonilamino, 2:4:7-  
25 ó 2:4:8-tricloroquinazolina-6-sulfonilamino, 2:4-dicloroquinazolina-6-carbonilamino, 1:4-dicloroftalazina-6-carbonilamino, 4:5-dicloropiridazon-1-ilamino, 2:4-dicloropirimid-5-il-carbonilamino, 1-(fenil-4'-carbonilamino)-4,5-dicloropiridazona, 2:4- y/o 2:6-dicloro- o bromo-pirid-6-(y/o -4)ilamino, difluorocloropirimidilamino, tricloropirimidilamino, tribromopirimidilami-  
30 no, dicloro-5-(ciano, nitro, metil o carbometoxi)pirimidilamino,





El grupo Q, tal como se ha definido previamente, incluye dentro de su alcance grupos que contienen un sistema cromóforo adherido al átomo de carbono del anillo de triazina a través de -NH- u -O-.

5            Tales colorantes reactivos pueden obtenerse de manera convencional por ejemplo haciendo reaccionar un colorante soluble en agua que contiene un grupo amino primario o secundario con un compuesto que contiene dicho grupo reactivo en la fibra. Como ejemplos de tales compuestos pueden mencionarse cloruro  
10 de acrilóilo, cloruro cianúrico, 2:4:6-tricloropirimidina, 2:4:6-tricloro-5-(ciano- o cloro-)pirimidina y 6-metoxi-2:4-dicloro-1:3:5-triazina.

Otros colorantes reactivos preferidos son aquéllos que contienen uno o más grupos de ácido fosforoso, particularmente grupos de ácido fosfónico, que se aplican a materiales  
15 textiles celulósicos mediante los métodos descritos en la patente británica N° 1.411.306.

Mediante el procedimiento de la invención las uniones de poliéster aromático/celulosa se colorean en una variedad de  
20 tonalidades que tienen excelente firmeza a los ensayos comunmente aplicados a tales materiales textiles, y hay una excelente reserva de las porciones no estampadas blancas en tales materiales textiles.

La invención se ilustra pero no se limita mediante  
25 los siguientes ejemplos en los cuales las partes y porcentajes se dan en peso.

#### EJEMPLO 1

Una dispersión de dos partes de 4- $\overline{N}$ ,N-bis( $\beta$ -ciano-  
30 etil)amino-2'-metoxycarbonil-4'-nitroazobenceno en 7 partes de agua que contiene 1 parte de la sal disódica de bis(2-sulfo-

naft-1-il)metano se agrega a una mezcla que comprende:

	10% solución acuosa de alginato de sodio	48,4 partes
	Emulsión acuosa de aceite de ballena sulfonado	2 "
	y aceite de pino	
5	Urea	10 "
	Bicarbonato de sodio	1 "
	Sodio- <u>m</u> -nitrobencensulfonato	1 "
	Hexametáfosfato de sodio	0,6 "
10	Sal trisódica de 2-ureido-4-(4'-cloro-6'-amino-1',3',5'-triazin-2'-ilamino)-1-(3",6",8"-trisulfo-naft-2"-ilazo)benceno	2,5 "
	Agua hasta	100 "

y la pasta de impresión resultante se imprime sobre un material textil tejido de Terylene/algodón 67:33 ("Terylene" es una marca registrada), y se seca el material textil. Luego el material textil se somete a vapor durante 6 minutos a 170°C a presión atmosférica. Luego se enjuaga el material textil en agua, se trata durante 10 minutos a 85°C en solución acuosa que contiene 0,2% de carbonato sódico y 0,2% de detergente no-iónico en una relación de licor de 50:1, se enjuaga nuevamente en agua y finalmente se seca.

A continuación se estampa el material textil en una tonalidad amarillo dorada que tiene una excelente reserva en las porciones blancas no estampadas, y la impresión tiene una excelente firmeza a los tratamientos en húmedo.

En lugar del 0,2% de carbonato de sodio usado en el licor de lavado se usa 0,2% de hidróxido de sodio obteniéndose un resultado similar.

En lugar de 1 parte de bicarbonato de sodio usada en el ejemplo anterior se usan 3 partes de tricloroacetato de sodio.

obteniéndose un resultado similar.

En lugar de someter a vapor el material textil imprimido durante 6 minutos a 170°C, el material textil imprimido se seca en horno durante 1 minuto a 200°C.

5

EJEMPLO 2

Una dispersión de 2 partes de 4- $\overline{N}$ ,N-bis( $\beta$ -cianoetil)7 amino-2'-metoxicarbonil-4'-nitroazobenceno en 7 partes de agua que contiene una parte de sal disódica de bis(2-sulfonaft-1-il). metano se agrega a una mezcla que comprende

10	10% de solución acuosa de alginato de sodio	48,4 partes
	Emulsión acuosa de aceite de ballena sulfonado y aceite de pino	2 "
	Urea	10 "
	Sodio- <u>m</u> -nitrobencensulfonato	1 "
15	Hexametafosfato de sodio	0,6 "
	Sal trisódica de 2-ureido-4-(4'-cloro-6'-amino-1',3',5'-triazin-2'-ilamino-1-(3",6",8"-trisulfonaft-2"-ilazo)benceno	2,5 "
	Agua hasta	100 "

20 y la pasta de impresión resultante se imprime sobre un material textil tejido de Terylene/algodón 67:33, y se seca el material textil. El material textil luego se seca en horno durante 1 minuto a 200°C. El material textil imprimido luego se sumerge durante 10 segundos en solución acuosa a 98°C que contiene 1,9%

25 de hidróxido de sodio, 15% de carbonato de sodio, 5% de carbonato de potasio y 10% de cloruro de sodio. Luego se enjuaga con agua el estampado, se trata durante 10 minutos a 85°C en solución acuosa que contiene 0,2% de hidróxido de sodio y 0,2%

30 de un detergente no-iónico (L.R. 50:1), se enjuaga nuevamente con agua y finalmente se seca.

La impresión amarillo dorada resultante es de tonalidad sólida y tiene excelentes propiedades de firmeza y también tiene excelente reserva de las porciones blancas no estampadas.

5 En lugar del material textil de Terylene/algodón usado en este ejemplo se usa un material textil de tereftalato de polietileno/rayon viscosa obteniéndose resultado similar.

### EJEMPLO 3

10 En lugar del material textil de Terylene/algodón usado en el Ejemplo 1 se usa un material textil de tereftalato de polietileno/viscosa polinósica 67:33 ("Vincel" - una marca registrada) obteniéndose resultado similar.

### EJEMPLO 4

15 En lugar del colorante dispersado usado en el Ejemplo 1 se usan 2 partes de 4- $\overline{N}$ -( $\beta$ -cianoetil)-N-( $\beta$ -metoxicarbonil-  
etil)amino]-2'-ciano-4'-nitroazobenceno y en lugar de colorante reactivo usado en el Ejemplo 1 se usan 2 partes de ácido 7-(4'-  
20 metoxi-2'-sulfofenilazo)-2-N-(2''4''-dicloro-1'',3'',5''-triazin-6-il)-N-metilamino-8-naftol-6-sulfónico obteniéndose una impresión roja que tiene excelente reserva de las áreas blancas no impresas.  
midas.

### EJEMPLO 5

25 La pasta de impresión descrita en el Ejemplo 1 se imprime sobre un material textil tejido de Terylene/algodón 67:33, y se seca el material textil. El material textil se coloca entre dos piezas de papel poroso y el sandwich resultante se hace pasar continuamente a través de una calandria de impresión por transferencia (que comprende un cilindro de metal giratorio calentado contra el cual el sandwich queda firmemente  
30 mantenido en contacto mediante un fieltro de soporte), siendo la temperatura del cilindro de 200°C y el tiempo de contacto

del sandwich con la superficie del cilindro de 30 segundos.

El material textil se enjuaga con agua, se trata durante 10 minutos con solución acuosa a 85°C que contiene 0,2% de carbonato de sodio y 0,2% de un detergente no-iónico en una relación de licor a tela de 50:1, se enjuaga nuevamente en agua, y finalmente se seca.

El material textil se imprime en una tonalidad amarillo dorada que tiene excelente reserva de las porciones blancas no estampadas, y la impresión tiene excelente firmeza a los tratamientos en húmedo.

En lugar del 0,2% de carbonato de sodio usado en el licor de lavado anterior se usa 0,2% de hidróxido de sodio o 0,2% de hidróxido de litio obteniéndose resultado similar.

En lugar de 1 parte de bicarbonato de sodio usado en la pasta de impresión se usan 3 partes de tricloroacetato obteniéndose un resultado similar.

#### EJEMPLO 6

En lugar de la unión de Terylene/algodón usada en el Ejemplo 1 se usa un material textil tejido de Terylene/algodón de 50:50 obteniéndose un resultado similar.

#### EJEMPLO 7

El procedimiento descrito en el Ejemplo 2 se repite excepto que después del tratamiento de secado en horno (1 minuto a 200°C) el material textil imprimido se estampa con una solución acuosa al 10% de silicato de sodio y el material luego se carga (por ejemplo se recoge en un rodillo) en estado húmedo durante 4 horas a 20°C para efectuar la fijación del colorante reactivo. El material textil se enjuaga con agua y luego se le da un enjuague alcalino tal como se describe en el Ejemplo 2. Se obtiene un estampado amarillo dorado similar.

EJEMPLO 8

5 Se repite el procedimiento del Ejemplo 1 excepto que el tratamiento en solución acuosa que contiene 0,2% de carbonato de sodio y 0,2% de detergente no-iónico se reemplaza por un tratamiento de 10 minutos en solución acuosa al 0,2% de hidróxido de sodio a 80°C. Se obtiene un resultado similar.

EJEMPLO 9

10 Una dispersión de 1 parte de 4- $\sqrt{N}$ ,N-bis( $\beta$ -cianoetil) amino-7-2'-metoxicarbonil-4'-nitroazobenceno en 7 partes de agua que contiene 1 parte de una sal disódica de bis(2-sulfonaft-1-il)metano se agrega a una mezcla de:

15	Bicarbonato sódico	1 parte
	Urea	5 "
	Solución acuosa al 2% de la sal sódica	1 "
	de poliacrilonitrilo parcialmente hidrolizado	
	Sal sódica de ácido isopropilnaftalensulfónica	0,05 "
	Sal trisódica de 2-ureido-4-(4'-cloro-6'-amino-1',3',5'-triazin-2'-ilamino)-1-(3'',6'',8''-trisulfonaft-2''-ilazo)benceno	2,5 "
20	Agua hasta	91 "

El licor resultante se estampa continuamente sobre un material textil tejido de Terylene/algodón 50:50, se seca el material textil y se pasa por horno durante 60 segundos a 220°C.

25 El material textil se enjuaga con agua, se trata durante 5 minutos a 80°C en una solución acuosa al 0,2% de carbonato de sodio y 0,2% de un detergente no-iónico y a una relación de licor a materiales de 50:1, se enjuaga nuevamente con agua, y finalmente se seca.

30 El material textil se colorea uniformemente en una

tonalidad amarillo dorada que tiene excelente firmeza a los tratamientos en húmedo.

En lugar de 1 parte de bicarbonato de sodio usado en el licor de estampado anterior se usan 3 partes de tricloroacetato de sodio obteniéndose un resultado similar.

EJEMPLO 10

Una dispersión de 1 parte de 4-(N,N-bis(β-cianoetil)amino-2'-metoxicarbonil-4'-nitroazobenceno en 7 partes de agua que contiene una parte de sal disódica de bis(2-sulfonaft-1-il)metano se agrega a una mezcla de

Solución acuosa al 2% de sal disódica de poliacrilonitrilo parcialmente hidrolizado	1 parte
Sal trisódica de 2-ureido-4-(4'-cloro-6'-amino-1',3',5'-triazin-2'-ilamino)-1-(3",6",8"-trisulfonaft-2"-ilazo)benceno	2,5 "
Agua	91 "

El licor resultante se estampa continuamente sobre un material textil tejido de Terylene/algodón 50:50, se seca el material y luego se pasa por horno durante 60 segundos a 220°C. Luego el material se estampa cuidadosamente con una solución acuosa de hidróxido de sodio al 1% y cloruro de sodio al 20% a 20°C, y se hace pasar el material a través de un vaporizador a 102°C, siendo el tiempo de contacto de 40 segundos. Se enjuaga el material durante 30 segundos en agua fría, luego durante 30 segundos en agua a 50°C, se lava durante 30 segundos a 80°C en solución acuosa al 0,2% de hidróxido de sodio (todas estas operaciones se llevan a cabo en una relación de licor a materiales de 100:1), se enjuaga nuevamente en agua y finalmente se seca.

El material textil queda por lo tanto coloreado unifor-

memente en una tonalidad amarillo dorada que posee excelente firmeza a los tratamientos en húmedo.

#### EJEMPLO 11

5 Se prepara un licor tal como en el Ejemplo 10 y se  
estampa continuamente el licor sobre un material textil tejido  
de Terylene/rayon viscosa 50:50. Se seca el material y luego se  
pasa por horno durante 1 minuto a 220°C. Se estampa el material  
a través de una solución acuosa de hidróxido de sodio al 1% y  
cloruro de sodio al 20% a 20°C, y luego se carga durante 3 horas  
10 a 20°C. El material se enjuaga luego y se lava tal como se des-  
cribe en el Ejemplo 10. Se obtiene una coloración amarillo dora-  
da que tiene excelentes propiedades de firmeza a los tratamien-  
tos en húmedo.

15 Se obtienen resultados similares cuando el material  
textil usado en el Ejemplo anterior se reemplaza por material  
textil de polietilentereftalato/viscosa polinósica 67:33 o por  
material textil de polietilentereftalato/lino 50:50.

#### EJEMPLO 12

20 En lugar de la solución acuosa de 0,2% de hidróxido  
de sodio usada para el tratamiento de lavado en el Ejemplo 10  
se usa solución acuosa al 0,2% de cada uno de los siguientes  
compuestos obteniéndose resultados similares:

- (a) hidróxido de litio
- (b) hidróxido de potasio
- 25 (c) carbonato de potasio
- (d) hidróxido de trimetilfenilamonio

#### EJEMPLO 13

10 partes de una dispersión acuosa al 10% de 4-  
30  $\sqrt{N,N\text{-bis}(\beta\text{-cianoetil})\text{amino-2'-metoxicarbonil-4'-nitroazoben-}}$   
ceno se agregan a una mezcla de 2 partes de una emulsión

acuosa de aceite de ballena sulfonado y aceite de pino, 10 partes de urea, 1 parte de sodio-m-nitrobencensulfonato, 0,6 partes de hexametafosfato de sodio, 48,4 partes de una solución acuosa al 10% de alginato de sodio y 28 partes de agua, y la pasta de impresión resultante se imprime sobre un material textil de poliéster aromático tejido. El material textil se seca y luego se somete a vapor durante 6 minutos en vapor supercalentado a 170°C. Luego el material se enjuaga en agua, se trata durante 5 minutos en solución acuosa al 0,2% de hidróxido de sodio a 80°C (siendo la relación de licor a materiales de 50:1), se enjuaga nuevamente en agua, y finalmente se seca.

Se obtiene una impresión amarillo dorada que tiene excelente firmeza a los tratamientos en húmedo y que no muestra manchas en las áreas no estampadas.

En lugar de someter a vapor el material imprimido para fijar el colorante, el material imprimido se seca en horno durante 1 minuto a 200°C. Se obtiene un resultado similar.

#### EJEMPLO 14

En lugar de 10 partes de dispersión de colorante acuosa al 10% usada en el Ejemplo 13 se usan 10 partes de 4- $\sqrt{N}$ -( $\beta$ -cianoetil)-N-( $\beta$ -metoxicarboniletíl)-2'-ciano-4'-nitroazobenceno con lo que se obtiene una impresión en color rojo.

Se obtienen resultados similares cuando el material textil de poliéster aromático se reemplaza por un material textil de triacetato de celulosa.

#### EJEMPLO 15

Un licor de estampado que comprende una mezcla de 5 partes de una dispersión acuosa al 10% de 2-acetilamino-4- $\sqrt{N}$ -( $\beta$ -cianoetil)-N- $\beta$ -( $\beta'$ -metoxietoxicarbonil)etil/amino-3',4'-dicianoazobenceno, 1 parte de una solución acuosa al 25% de

sal de sodio de poliacrilonitrilo parcialmente hidrolizado y 94 partes de agua se estampan continuamente sobre un material textil de poliéster aromático tejido, y después de secar el material se hace pasar continuamente a través de un horno secador que opera a 220°C, siendo el tiempo de contacto 1 minuto. Luego el material se enjuaga con agua, se trata durante 5 minutos a 80°C en solución acuosa que contiene 0,2% de hidróxido de sodio y 0,2% de un detergente no-iónico, se enjuaga nuevamente con agua y finalmente se seca.

10 El material textil se colorea todo en una tonalidad escarlata que posee excelente firmeza a los tratamientos en húmedo.

En lugar del material textil de poliéster aromático usado en este Ejemplo se usa una unión de poliéster aromático/celulosa tejida 67:33 con lo cual las fibras de poliéster aromático se colorean en una tonalidad escarlata y las fibras de celulosa quedan sin colorear.

#### EJEMPLO 16

Una dispersión de 15 partes de 2-metil-4- $\overline{N}$ ,N-bis (8-cianoetil)-2'-metoxycarbonil-4'-nitro-6'-cloroazobenceno en una mezcla de 5 partes de un ligninsulfonato de sodio y 67,8 partes de agua se agrega a una mezcla de 5 partes de una pasta acuosa al 20% de I.C. Vat Marrón 3 (I.C 69015), 0,6 partes de hexametafosfato de sodio, 40 partes de una solución acuosa al 10% de un espesante de éter de almidón, 25 partes de una solución acuosa al 4% de alginato de sodio y 29,4 partes de agua. La pasta de impresión resultante se imprime sobre un material textil de Terylene/algodón tejido 50:50 ("Terylene" es una marca registrada) y se seca la impresión. Luego la impresión se pasa a través de un horno secador que opera a 200°C, siendo el

tiempo de contacto 1 minuto. La impresión se hace pasar a través de una mezcla de 200 partes de una solución acuosa al 8% de goma tragacanto, 25 partes de carbonato de sodio, 75 partes de una solución acuosa al 32% de hidróxido de sodio, 50 partes de hidrosulfito de sodio y 600 partes de agua a 20°C, con una carga de 70%. La impresión se somete a vapor durante 20 segundos a 110°C, y se enjuaga cuidadosamente en agua fría (durante cuya etapa ocurre la oxidación del colorante vat). La impresión se trata durante 5 minutos en solución acuosa a 85°C que contiene 0,2% de un carbonato de sodio y 0,2% de un detergente no iónico. Finalmente se enjuaga la impresión en agua y se seca.

Se obtiene una impresión marrón amarillo que tiene excelentes propiedades de firmeza a los tratamientos en húmedo, y que no muestra manchas de las áreas no impresas.

Se obtiene un resultado similar cuando el licor de lavado contiene 0,2% de hidróxido de sodio en lugar de 0,2% de carbonato de sodio.

#### EJEMPLO 17

10 partes de una solución acuosa al 10% de 2-acetil-amino-4- $\sqrt{N}$ -( $\beta$ -cianoetil)-N- $\beta$ -( $\beta'$ -metoxietoxicarbonil)etil/ami-no-3',5'-dicianoazobenceno, y 3 partes de una combinación azoica estabilizada que comprende proporciones equimolares de

(a) m-cloroanilina diazoada que se estabiliza en forma de una triazina con ácido 5-sulfo-2-etilamino benzoico, y

(b) la o-fenetidida de ácido 2-hidroxi-3-naftoico, se mezclan con 5 partes de  $\beta$ -etoxietanol, 5,5 partes de N:N-diethyl-N- $\beta$ -hidroxietilamina y 76,5 partes de agua.

La pasta de impresión resultante se imprime sobre una

tela de Terylene/algodón 50:50, se seca la impresión, y luego se la somete a vapor durante 8 minutos con vapor supercalentado a 165°C. La impresión se trata durante 5 minutos en solución acuosa a 85°C que contiene 0,2% de hidróxido de sodio y 0,2% de un detergente no-iónico.

Se obtiene una impresión de color naranja que posee excelentes propiedades de firmeza a los tratamientos en húmedo y que no muestra manchas de las áreas no marcadas.

EJEMPLO 18

Se prepara un licor de estampado que comprende una mezcla de 50 partes de una dispersión acuosa al 10% de 2-acetilamino-4- $\overline{N}$ -( $\beta$ -cianoetil)-N- $\beta$ ( $\beta'$ -metoxietoxicarbonil)etil $\overline{N}$ amino-3',5'-dicianoazobenceno, 3 partes de un líquido de I.C. Vat Naranja 15 (I.C. 69025), 0,4 parte de un líquido de I.C. Vat Rojo 10 (I.C. 67000), 1 parte de una solución acuosa de poliacrilonitrilo parcialmente hidrolizado, 0,1 parte de dihidrógeno fosfato de sodio y 45,5 partes de agua.

Un material textil tejido de poliéster/algodón mercerizado 67:30 se estampa con el licor anterior y subsiguientemente se pasa por calandria para darle una carga del 55% del licor (basado en el peso del material textil). Se seca el material y luego se pasa por horno durante 1 minuto a 220°C. El material se enfría, se estampa con una solución acuosa que contiene 5% de hidróxido de sodio, 5% de hidrosulfito de sodio y 0,2% de sal sódica de un ácido oleico sulfonado, y se somete a vapor durante 30 segundos a 103°C en ausencia de aire. Se enjuaga el material con agua, se sumerge durante 5 minutos en solución acuosa al 0,2% de peróxido de hidrógeno a 50°C, se enjuaga con agua, se trata durante 10 minutos en solución acuosa a 80°C que contiene 0,2% de carbonato de sodio y 0,2% de un detergente

no-iónico, se enjuaga nuevamente en agua, y finalmente se seca. Se obtiene un tejido de color naranja que tiene excelentes propiedades de firmeza en húmedo.

EJEMPLO 19

5 Un licor de estampado que comprende 50 partes de una dispersión acuosa al 10% de 4- $\overline{N}$ -( $\beta$ -cianoetil)-N-( $\beta$ -metoxicarboniletíl)amino-2'-ciano-4'-nitroazobenceno, 1 parte de una solución acuosa de un poliacrilonitrilo parcialmente hidrolizado y 49 partes de agua se estampan sobre un material textil tejido  
10 de poliéster aromático/algodón 50:50 para dar una carga de licor de 55%. Se seca el material y se pasa por horno durante 1 minuto a 220°C. El material se estampa luego a través de una solución de 2 partes de la anilida de ácido 2-hidroxi-3-naftoico en una mezcla de 10 partes de una solución acuosa al 32% de  
15 hidróxido de sodio, 0,15 partes de una solución acuosa al 40% de formaldehído y 87,85 partes de agua. Se seca el material y se hace pasar a través de una solución acuosa al 8% de cloruro de zinc/sal doble de sulfato de aluminio de 3-nitro-4-metilani-  
lina diazoada. El material se enjuaga luego en solución acuosa  
20 al 0,3% de ácido clorhídrico, se enjuaga con agua, se trata durante 5 minutos en solución acuosa a 80°C que contiene 0,1% de carbonato de sodio y 0,2% de un detergente no-iónico, se enjuaga nuevamente con agua, y finalmente se seca.

Se obtiene una coloración roja.

25

EJEMPLO 20

Un licor de estampado que comprende 50 partes de una dispersión acuosa al 10% de 2-acetilamino-4- $\overline{N}$ -( $\beta$ -cianoetil)-N- $\beta$ -( $\beta'$ -metoxietoxicarbonil)etilamino-3',5'-dicianoazobenceno, 1 parte de una solución acuosa de un poliacrilonitrilo hidrolizado y 49 partes de agua se estampa sobre un material textil  
30

tejido de poliéster aromático/algodón 67:33 para dar una carga de licor del 55% (basado en el peso del material). Se seca el material y luego se pasa por horno durante 1 minuto a 220°C. Luego el material se estampa con un licor a 80°C que comprende

5 3 partes de un líquido de I.C. Negro de Azufre 2 (I.C. 53195), 0,2 parte de sal sódica de un ácido oleico sulfonado, 1,5 partes de sulfuro de sodio, 1,5 partes de carbonato de sodio y 93,8 partes de agua, y el material se somete a vapor durante 1 minuto a 103°C. El material luego se enjuaga en agua fría, se trata en

10 solución acuosa al 0,3% de perborato de sodio, se enjuaga con agua, se trata durante 5 minutos en una solución acuosa al 0,1% de hidróxido de sodio a 80°C, se enjuaga nuevamente con agua y finalmente se seca. Se obtiene un teñido de dos tonos de color naranja/negro.

15

EJEMPLO 21

Un licor de estampado que comprende 25 partes de una dispersión acuosa al 10% de 4- $\overline{N}$ -( $\beta$ -cianoetil)-N-( $\beta$ -metoxicarboniletil)amino-2'-ciano-4'-nitrobenceno, 1 parte de una solución acuosa al 10% de poliacrilonitrilo parcialmente hidrolizado s

20 y 74 partes de agua, se estampa sobre un material textil tejido de poliéster aromático/viscosa 67:33 para dar una carga de licor de 60%. Se seca el material y luego se pasa por horno durante 1 minuto a 220°C. El material se enjuaga en agua, se trata durante 10 minutos en solución acuosa de hidróxido de sodio al

25 0,2% a 85°C y un detergente no-iónico al 0,2%, se enjuaga con agua y se seca. El material se estampa con una solución acuosa al 1% de I.C. Rojo Directo 24 (I.C. 29185) a 80°C, y se somete el material a vapor durante 3 minutos a 103°C. El material se estampa luego a 80°C en solución acuosa al 2% de un condensado

30 de dicianidamida/fenol/formaldehido/cloruro de amonio y se

calienta el material durante 5 minutos a 150°C.

Se obtiene un teñido rojo.

EJEMPLO 22

Se prepara una pasta de impresión que comprende una  
5 mezcla de una dispersión acuosa al 10% de 2-acetilamino-4-  
 $\sqrt{N-\beta-(\beta'-\text{metoxietoxicarbonil})\text{etil}}-5\text{-metoxi}-\sqrt{3',5'\text{-diciano-}}\sqrt{4'\text{-metil}}\sqrt{\text{tlen-2'-il-azobenceno.}}$

	Pasta de I.C Pigmento Azul 15 (I.C. 74160)	3 partes
10	Solución acuosa al 4% de alginato de sodio	6 "
	Copolímero de butadieno/acrilonitrilo	20 "
	Condensado de 24 moles de óxido de etileno con 1 mol de una mezcla de cetil/ alcohol estearílico	1,5 "
15	Condensado de hexametilmelamina ete- rificado/formaldehido	2 "
	Espíritu blanco	50 "
	Urea	1,5 "
20	Agua hasta	100 "

La pasta de impresión se aplica a un material textil  
tejido de poliéster aromático/algodón 67:33, se seca el mate-  
rial y se somete luego durante 6 minutos a vapor supercalenta-  
do a 170°C. Luego el material se trata durante 5 minutos en  
25 solución acuosa a 85°C de hidróxido de sodio al 0,2% y deter-  
gente no-iónico al 0,2%, se enjuaga con agua, y finalmente se  
seca. Se obtiene una impresión color azul de buenas propieda-  
des de firmeza en húmedo y excelente reserva (es decir sin  
manchas) de las áreas no estampadas.

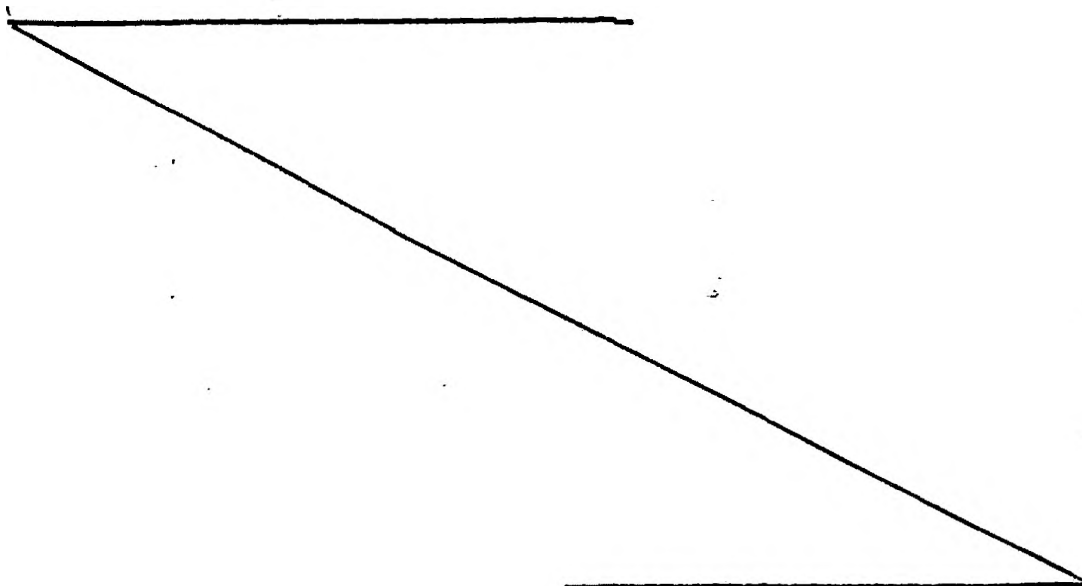
Se repite el procedimiento descrito en el Ejemplo 15 excepto que en lugar de las 5 partes de dispersión acuosa al 10% de 2-acetilamino-4- $\overline{N}$ -( $\beta$ -cianoetil)-N- $\beta$ -( $\beta'$ -metoxietoxicarbonil)etil]amino-3',4'-dicianoazobenceno se usan 5 partes de una dispersión acuosa al 10% de uno de los colorantes dispersados enumerados en la segunda columna de la siguiente tabla, indicándose en la tercera columna la tonalidad obtenida en el material textil de poliéster aromático tejido:

Ejemplo	Colorante Dispersado	Tonalidad	
10	23	2,4-dicloro-6-metoxicarbonil-4'- $\overline{N}$ ,N-di( $\beta$ -cianoetil]aminoazobenceno	amarillo dorado
	24	4-ciano-4'- $\overline{N}$ -( $\beta$ -cianoetil)-N-( $\beta$ -metoxicarbonilet]aminoazobenceno	naranja
15	25	4-ciano-2'-acetilamino-4'- $\overline{N}$ -( $\beta$ -cianoetil)-N-( $\beta$ -metoxicarbonilet]amino, azobenceno	naranja
	26	4-ciano-4'- $\overline{N}$ -( $\beta$ -cianoetil)-N- $\beta$ -( $\beta'$ -metoxietoxicarbonilet]aminoazobenceno	naranja
	27	4-ciano-2'-acetilamino-4'- $\overline{N}$ -( $\beta$ -cianoetil)-N- $\beta$ -( $\beta'$ -metoxietoxicarbonil)etil]aminoazobenceno	naranja
20	28	3,4-diciano-2'-acetilamino-4'- $\overline{N}$ -( $\beta$ -cianoetil)-N-( $\beta$ -metoxicarbonilet]aminoazobenceno	escarlata
	29	3,5-diciano-2'-acetilamino-4'- $\overline{N}$ -( $\beta$ -cianoetil)-N-( $\beta$ -metoxicarbonilet]aminoazobenceno	escarlata
	30	1-(2',4'-dicianofenilazo)-2-hidroxi-3-metoxicarbonil-naftaleno	naranja
25	31	1-fenil-3-etoxicarbonil-4-(2',4'-dicianofenilazo)-5-pirazolona	amarillo
	32	(4-metoxicarbonil)fenilazomalononitrilo	amarillo verdoso
	33	2,6-Di(N- $\beta$ -cianoetilamino)-3-ciano-4-metil-5-(2'-metoxicarbonil-4'-nitrofenilazo)piridina	naranja
30	34	2,6-diciano-4-nitro-2'-acetilamino-4'-	azul

	$\text{[N-(}\beta\text{-metoxicarboniletíl)-N-etíl]aminoazo-}$ benceno	
35	2-ciano-4,6-dinitro-2'-acetilamino-4'- $\text{[N-}$ $\text{(}\beta\text{-cianoetil)-N-(}\beta\text{-metoxicarboniletíl)]}$ aminoazobenceno	violeta

5 Cada uno de los colorantes dispersados en la tabla anterior junto con el colorante o colorantes reactivos apropiados puede usarse también para colorear uniones de poliéster aromático/celulosa mediante el método descrito en el ejemplo 1 para dar la tonalidad indicada al final de la columna de la tabla.

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

1.- Procedimiento para la coloración continua de materiales textiles de poliéster aromático o de triacetato de celulosa, caracterizado porque comprende las etapas de aplicar continuamente a dichos materiales textiles, mediante un proceso de impregnación o estampado acuoso y fijación mediante un tratamiento por calor, un colorante azoico dispersado, libre de grupos ácido carboxílico y ácido sulfónico, representado por la fórmula:

10



donde A es el residuo de una amina aromática diazotable  $A-NH_2$  y E es el residuo de un componente de copulación que es una amina aromática o heterocíclica, un compuesto hidroxil aromático, una pirazolona o un compuesto de metileno alifático activo, conteniendo cada colorante un único grupo éster carboxílico y por lo menos dos grupos ciano; y someter subsiguientemente el material textil coloreado un tratamiento en un baño alcalino acuoso, a un pH superior a 8 y a una temperatura comprendida entre 50° y 85°C.

20

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque una dispersión acuosa del colorante azoico dispersado se impregna sobre el material textil o se aplica una pasta de estampación espesada a la superficie del material textil, fijándose luego el colorante sobre el material textil por tratamiento con vapor a una temperatura comprendida entre 100° y 180°C ó secándolo en horno a temperaturas comprendidas entre 160° y 220°C, y sometándose luego el material textil coloreado así obtenido a un tratamiento en un baño acuoso que tiene una temperatura de 60° a 80°C y un pH de 10,0 a 11,5.

25

6

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque para la coloración continua de uniones de poliéster aromático/celulosa, comprende aplicar continuamente a dichas uniones un pigmento o colorante reactivo o no reactivo para la celulosa y un colorante azoico dispersado, tal como se define en la reivindicación 1, para el poliéster aromático; fijar los colorantes sobre la unión; y someter a continuación la unión coloreada a un tratamiento en un baño alcalino acuoso a un pH superior a 8,0 y a una temperatura comprendida entre 50° y 85°C.

4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque el colorante reactivo contiene, como grupo reactivo con la fibra, un anillo heterocíclico que tiene dos o tres átomos de nitrógeno en el anillo y por lo menos un sustituyente lábil adherido a un átomo de carbono del anillo heterocíclico.

5.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque el colorante reactivo contiene un anillo de triazina o pirimidina que tiene como sustituyente lábil por lo menos un átomo de cloro, bromo o fluor.

6.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque el colorante no reactivo para la celulosa es una materia colorante directa, de tina, al azufre, pigmento o azoica.

7.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque el tratamiento en el baño alcalino acuoso se lleva a cabo una vez que ambos tipos de colorante han sido fijados a la unión.

8.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 3 a 7, caracterizado porque la unión se estampa o impregna

continuamente con un licor de impregnación o pasta de estampa-  
ción que contiene el colorante dispersado, un colorante reac-  
tivo tal como se define en la reivindicación 4 ó 5, y un agen-  
te alcalino, sometándose la unión estampada o impregnada a  
5 un tratamiento por calor para fijar los colorantes a la unión,  
y aplicándose un tratamiento a la unión coloreada en un baño  
alcalino acuoso a un pH superior a 8,0 y a una temperatura  
comprendida entre 50° y 85°C.

9.- Procedimiento para la coloración continua de  
10 materiales textiles de poliéster aromático o de triacetato de  
celulosa, tal y como queda sustancialmente descrito en la pre-  
sente Memoria.

Esta Memoria consta de 42 hojas escritas a máquina  
por una sola cara.

Madrid,

13 MAR. 1978

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED

J. W. GÓMEZ REBO Y COMBOS

Por el Firmante J. Suarez Díez

*Handwritten mark*