

20 NOV. 1978

19	ES	11	NUMERO	10	A3
		21	469681		
		22	FECHA DE PRESENTACION		
			13 ABR. 1978		

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

469681



ESPAÑA

PATENTE DE INTRODUCCION

Int. Cl. **D06P 5/22**

47	FECHA DE PUBLICIDAD	61	CLASIFICACION INTERNACIONAL
			D06P 5/22
54	TITULO DE LA INVENCIÓN		
	"PROCESO PARA LA OXIDACION DE COLORANTES SULFUROSOS"		
59	PATENTE EXTRANJERA U OTRA FUENTE DE INFORMACION		
	United States Patent 4,036.586 July 19, 1977 E. I. Du Pont de Nemours and Company, Wilmington, Del		
71	SOLICITANTE (S)		
	S.A. CARDONER		
	DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
	Hospitalet de Llobregat - Isabel la Católica nº 50		
72	INVENTOR (ES)		
	D. Juan Devesa Planas		
73	TITULAR (ES)		
74	REPRESENTANTE		
	M^a Carmen Morgades Manonelles		

La presente Patente de Introducción conforme indica su enunciado en un "PROCESO PARA LA OXIDACION DE COLORANTES SULFUROSOS", aplicable para fibras textiles de celulosa natural o regenerada. Más concretamente, el proceso de la presente Patente de Introducción se refiere a la oxidación de los colorantes sulfurosos en la tintura, sobre fibras textiles de celulosa natural o regenerada con una solución acuosa de peróxido de hidrógeno y un catalizador de cobre.

Actualmente los colorantes sulfurosos son por lo general menos costosos que los tintes o colorantes de tina en muchas aplicaciones, y se utilizan ampliamente para teñir fibras de algodón con tonos medios a oscuros de una amplia variedad de colores. La operación continua de teñido, generalmente implica la impregnación de una clase de tejido de algodón, previamente desengrasada con una solución de tinte en su forma reducida, sometiendo al vapor el tejido impregnado durante un breve período de tiempo con el fin de aumentar la penetración del tinte en el interior de las fibras, lavándolo seguidamente para retirar el exceso de tinte, siendo entonces oxidado el colorante sobre el tejido con el fin de fijarlo sobre el mismo.

La oxidación de los tintes sulfurosos reducidos en el tejido, se realiza por lo general comercialmente mediante un breve tratamiento en una solución de bicromato de sodio acidulada con ácido acético. Aun cuando dichas solu-

ciones ácidas bicromato-acéticas producen tejidos teñidos que tienen una buena fijación a la lez y al lavado, y una resistencia frictométrica en húmedo y en seco, resultan sin embargo insatisfactorios en varios sentidos. Las sales de cromo residuales presentes en las fibras teñidas, incluso después de un lavado a fondo, dan al tejido un tacto duro y son causas de una severa fricción con el consiguiente recalentamiento y quemado de las agujas cuando el tejido teñido es confeccionado en las máquinas de coser de alta velocidad; también la solución oxidante residual crea problemas en su evacuación. El problema de evacuación es particularmente dificultoso por la presencia de los iones de cromo en el agua residual. Estos iones son tóxicos y difíciles de retirar, y se han propuesto estrictas reglas por parte de la EPA que limitan la cantidad que puede ser contenida en el efluente.

Hasta el momento presente, el peróxido de hidrógeno acuoso no ha sido considerado como sustitución totalmente aceptable, para las soluciones oxidantes convencionales de ácido de bicromato-acético, ya que muchos de los tintes sulfurosos, y especialmente los colorantes sulfurosos marrón o rojo son los más difíciles de oxidar, ya que son retirados del tejido por las soluciones acuosas de peróxido de hidrógeno, antes de que el colorante se haya oxidado por completo, o bien son parcialmente oxidados solamente por la

solución, con el resultado de que la intensidad de color del tejido tratado se resiente y queda lejos de resultar satisfactoria.

5 En resumen y por el proceso de la presente Patente los colorantes sulfurosos pueden ser oxidados efectiva y ventajosamente en las fibras o tejidos de celulosa natural o regenerada, con peróxido de hidrógeno y un catalizador de cobre.

10 El presente proceso consiste en la oxidación de los colorantes sulfurosos sobre fibras y en su caso tejidos de celulosa natural o regenerada, poniendo en contacto dicha fibra y en su caso tejido con los baños que contienen dichos colorantes en estado reducido con una solución acuosa de peróxido de hidrógeno que contiene de 0,01 a 0,2 gramos de sal de cobre soluble en agua por litro de peróxido
15 de hidrógeno acuoso.

20 Así, las fibras y en su caso tejidos de celulosa natural o regenerada se tiñen mediante la impregnación de dichas fibras y en su caso tejidos, preferentemente en una condición predesengrasada, con una solución acuosa de un tinte sulfuroso en su forma reducida, sometiendo al vapor las fibras y en su caso tejidos impregnados con el fin de asegurar la penetración del colorante en el interior de las fibras, lavando las fibras y en su caso tejidos para
25 retirar el exceso de colorante, y oxidando a continuación

el tinte del tejido por el proceso de la presente Patente. El proceso de la presente Patente implica la oxidación del colorante en las fibras y en su caso tejidos poniendo en contacto las fibras y en su caso tejidos que contienen el colorante en la forma leuco con una solución acuosa de peróxido de hidrógeno y la sal de cobre soluble en agua, de la presente Patente.

Como quiera que la oxidación se produce rápidamente, requiriendo solamente de 5 a 30 segundos aproximadamente a la temperatura ambiente, puede llevarse a cabo fácilmente en operaciones continuas de tintura en las que el tejido impregnado de colorante en "cuerda" continua se haga pasar a lo largo continuamente a través de la solución de peróxido a una velocidad tal, que aporte el tiempo de permanencia requerido en la solución. Se pueden usar con efectividad para la impregnación dispositivos bien conocidos para hacer pasar la "cuerda" de tejido alternativamente por encima y por debajo de los cilindros de guía, situados alternativamente por encima de la solución tratante y sumergidos en ella, para llevar a cabo dichas operaciones de manera continua. Aun cuando prácticamente se prefiere la operación continua, la oxidación se puede llevar a cabo por "barcadas" ó lotes, si así se desea. Sin embargo, aun siendo más fácil controlar el tiempo de oxidación de las reacciones procediendo por "barcadas" ó lotes, los beneficios

completos de la presente Patente pueden resultar no ser siempre ventajosos.

La presente Patente se basa en el descubrimiento de que la presencia de un catalizador de cobre, una sal de cobre soluble en agua, en una solución de baño oxidante de peróxido de hidrógeno, aumenta la efectividad de la solución de peróxido de hidrógeno al oxidar el colorante, con el resultado de que se obtiene la profundidad total del calor y se mejora la intensidad de este. Para lograr este resultado, la concentración de la sal de cobre en la solución de baño oxidante de peróxido de hidrógeno, debe ser de menos de 0,01 gramos por litro de solución de baño oxidante de peróxido de hidrógeno, ya que las concentraciones sustancialmente más bajas de alrededor de 0,01 gramo por litro de la citada solución de baño de peróxido, son por lo general insuficientemente efectivas para que resulten prácticas. La concentración que va desde alrededor de 0,01 a 0,20 gramos por litro de dicha solución de baño de peróxido, es generalmente efectiva. La gama de concentraciones preferidas van desde alrededor de 0,02 a 0,10 gramos por litro de solución de baño oxidante de peróxido de hidrógeno.

Cualquiera de las sales de cobre solubles en agua, se puede utilizar en el proceso de esta Patente. Los ejemplos de sales apropiadas son los acetatos, los cloruros,

los sulfatos y los nitratos de cobre. La sal preferida es el sulfato de cobre.

5 Las fibras textiles que se utilizan en el proceso según esta Patente pueden presentarse en cualquier forma que se desee, como por ejemplo tejido de punto o tra mado, hilado, urdimbres, en ovillo, tejido no tramado, madejas o materiales en bruto.

10 Las fibras y tejidos que abarca esta Patente, incluyen igualmente las mezclas de fibras de celulosa naturales y regeneradas con fibras textiles sintéticas. En algunos casos, se pueden teñir fibras textiles poliacrílicas y poliamídicas mediante este proceso, lo que depen de del colorante sulfuroso particular que se elija.

15 Las mezclas de fibras textiles celulósicas naturales o regeneradas con fibras textiles poliacrílicas, de poliamida o de poliéster lineal sintético, se pueden utilizar con esta Patente, en cuyo caso la celulosa na tural y regenerada será teñida, el poliacrílico y el poliamídico se tiñen por medio de determinados coloran tes sulfurosos y no otros, y el poliéster queda prác ticamente sin afectar.

20

25 La concentración del $H_2 O_2$ en la solución de baño oxidante, debe ser de por lo menos el 0,1% en peso para que se obtengan resultados efectivos, mientras que las concentraciones más altas de alrededor del 0,5%

en peso, deben ser evitadas ya que a dichas concentraciones más altas, el peróxido tiende a atacar al colorante de forma adversa. Las concentraciones preferidas van desde 0,15 a 0,4% sobre la base del peso de la solución del baño. Así, las soluciones de peróxido de hidrógeno que se encuentran en el comercio se pueden diluir en agua para alcanzar el nivel apropiado de $H_2 O_2$ en el baño.

La solución de baño oxidante de peróxido de hidrógeno incluye el catalizador de cobre, la solución de peróxido de hidrógeno y diversos estabilizadores y ácidos que se describen a continuación. El pH de la solución del baño de peróxido debe ser del orden de 2 a 7. En las condiciones en que el pH sea de más de 7, tiende a producirse una excesiva descomposición del peróxido de hidrógeno. Preferentemente, el pH de la solución del baño de peróxido irá de 3 a 4. El ajuste del pH, en el caso de que sea necesario, hasta situarlo dentro de la gama efectiva, se puede hacer con las cantidades apropiadas de cualquier ácido débil soluble que se utilice comúnmente para el ajuste del pH. Los ejemplos representativos de tales ácidos incluyen el acético, el fórmico, el cítrico, el hidroxiacético y los estabilizadores acídicos que se describen en los mismos.

La solución de peróxido de hidrógeno, según el proceso de esta Patente se estabiliza con compuestos que in-

hiben específicamente la descomposición del peróxido de hidrógeno en presencia del cobre. En las operaciones comerciales, puede ser conveniente que el estabilizador se incorpore al $H_2 O_2$ concentrado que se encuentra comercialmente (usualmente del 35% al 70% de $H_2 O_2$) para formar la solución de baño de peróxido de la presente patente, y antes de la adición del catalizador de cobre. Por ejemplo, la patente de los Estados Unidos número 3.649.194 describe el uso del fenol, el parametoxifenol, el alcohol alílico, el alcohol de crotilo, o cis 1,4-but-2-ene-diol como estabilizadores para las soluciones de peróxido de hidrógeno que contienen metal. La patente de los Estados Unidos número 3.864.271 describe el uso de los ácidos succínico, glutárico y adípico, sus sales, sus derivados mono, bi o trimetilo y mezclas de los mismos como estabilizadores. Otros compuestos que inhiben la descomposición del $H_2 O_2$ en presencia del cobre incluyen los ácidos alquilideno difosfónico tales como el aminitri (ácido metileno-fosfónico) y las sales de álcali solubles de estos ácidos, en combinación con el compuesto hidróxido orgánico seleccionado de entre el grupo que está formado por el alcohol alílico, el alcohol metílico, el fenol, el o-clorofenol, o-nitrofenol, y sus similares.

Aún cuando resulta conveniente disponer del inhibi-

5 dor presente en el peróxido de hidrógeno concentrado que se ha descrito, la solución oxidante se puede preparar con la concentración deseada para su uso, y se pueden añadir uno o más inhibidores aparte del peróxido de hidrógeno.

10 Los estabilizadores según el proceso de la presente patente controlarán con efectividad la descomposición catalizada del cobre del $H_2 O_2$ a las temperaturas del proceso de la presente patente. La oxidación del colorante con la solución de peróxido debe efectuarse preferentemente a una temperatura de alrededor de 60° F hasta alrededor de 140° F. Sin embargo, las temperaturas más bajas y más altas, por ejemplo, hasta 170° F o más alta, se pueden utilizar, pero pueden no ofrecer ninguna ventaja adicional. A temperaturas por encima de los 170° F, la descomposición del peróxido de hidrógeno aumenta.

15 El término tintes sulfúrosos, tal y como se utiliza en la presente, significa el estado reducido en el sulfuro alcalino o en soluciones de polisulfuro, y se refiere a los tintes de la fórmula.

$D(-Sn-Sx)_m$ en la que d = cromóforo o cromóforo reducido,

n = 0 a 6 ;

x = hidrógeno o sodio y.

m \geq 1.

Siendo aplicables dichos colorantes a las fibras o tejidos de celulosa regenerada, cuyos tintes se pueden oxidar después de la aplicación a las fibras o tejidos de celulosa regenerada. Algunos de estos tintes son más difíciles de oxidar que otros. Esta patente es aplicable especialmente a los azules, azules marinos y pardo-rojizos que son los tintes sulfurosos más difíciles de oxidar. El colorante más preferido es el rojo sulfuroso, por ejemplo, el rojo sulfuroso 10, Índice de Color número 53228.

En los ejemplos que siguen, varios metros de una "cuerda" o tira de 4 pulgadas de un tejido de sarga de algodón predesengrasado, blanqueado, al 100%, fueron impregnados con una solución recién preparada de un colorante sulfuroso comercial en forma reducida, siguiendo el procedimiento convencional bien conocido, que implicaba la impregnación del tejido a la temperatura ambiente con alrededor de un peso igual de la solución colorante reducida, vaporizando el tejido impregnado durante alrededor de un minuto, y retorciéndolo hasta un contenido de baño de alrededor del mismo peso del tejido. Dicho tejido húmedo, impregnado de tinte, fué preparado de nuevo antes de cada experimento de oxidación. Los colorantes sulfurosos comerciales utilizados se identificaron por sus índices de colores.

Se comprobó que las soluciones de baño de peróxido de hidrógeno similares a las empleadas en los ejemplos que siguen, excepto en que no contenían sal de cobre, no oxidaron con efectividad el tejido impregnado de colorante, como se pudo comprobar por la profundidad más débil del tono.

Los ejemplos que siguen sirven para ilustrar aún más el proceso según la presente patente. En los ejemplos, todos los porcentajes son en peso, a menos que se indique lo contrario. La referencia a la cantidad de un componente en gramos por litro es el peso en gramos del componente por litro de solución de baño oxidante de peróxido de hidrógeno definida arriba.

El tejido que antes se ha descrito fué impregnado con el colorante Sodyesul Liquid Brown 5 RCF, Nombre del índice de color "Rojo Sulfúrico 10", Índice de color número 53228, fabricado por la firma Martin Marietta Chemicals, utilizando 6 onzas/galón de dicho colorante. La temperatura de empapado fué de 90° F con una recogida del 62%. Se aplicó el vapor durante 30 segundos, y el enjuagado en agua durante 10 segundos a la temperatura de la sala. El tejido se dividió en tres trozos.

Cada uno de los tres trozos se hizo pasar por una de las soluciones oxidantes de peróxido que siguen, a 120° F por un tiempo de 30 segundos.

		C o n t r o l e s		
		1	2	3
	H ₂ O ₂ (35% en peso)	4,0 gr/l	-	-
5	H ₂ O ₂ (50% en peso conteniendo el 1,4% de una mezcla de ácido succínico y adípico)	-	2,8 gr/l	2,8 gr/l
	Acido acético (glacial)	4,0 gr/l	4,0 gr/l	4,0 gr/l
10	Sulfato de cobre Cu 50 ₄ . 5 H ₂ O	-	-	0,25 gr/l
	pH	3,0	3,0	3,0

Los tejidos fueron enjuagados con una solución que contenía 2,0 gramos de jabón oleato por litro de solución, durante 30 segundos a 200° F, y a continuación se enjuagó con agua y se dejó secar.

Una comparación de los controles 1 y 2 demostró que la profundidad del color en los mismos era sustancialmente más débil que cuando se utilizó el sulfato de cobre, y que el colorante de los controles no estaba totalmente oxidado.

El procedimiento que se describe en el ejemplo anterior, se llevó a cabo con la excepción de que la cantidad de sulfato de cobre (CuSO₄5H₂O) fué de 0,01, 0,02, 0,05, 0,1 y 0,2 gramos por litro de solución de peróxido. Se hizo igualmente un control sin sulfato de cobre. La pro-

fundidad del tono del tejido de la pasada de control fué considerablemente más débil que la de todas las pasadas con sulfato de cobre. Sin embargo, la oxidación sin el sulfato de cobre fué incompleta. A la concentración de 0,01 gramos por litro, la profundidad del tono era ligeramente más débil que a la concentración de 0,2 gramos por litro. Las pasadas a 0,2, 0,1, 0,05 y 0,02 eran esencialmente iguales en profundidad de tono. La tabla que sigue resume los datos.


CuSO ₄ - 5 H ₂ O gr/l	Efecto de tono (x)		Tiempo para oxidación completa (en segun.)	
	Series Nº 1 120° F durante 5 segundos	Series Nº 2 120° F durante 30 segundos	Series	
			Nº 2	Nº 3
0,20	5	5	5	-
0,10	5 - 4 W	5	10-15	-
0,05	4 W	5	15 - 20	-
0,02	4 - 3 W	5	20 - 25	10 - 15
0,01	3 W	4 W	20 - 30	20 - 25
0	2 W	2 W	mas de 30	-

El efecto de tono se describe en el Manual Técnico de la AATCC (Volumen 50 de 1974) procedimiento de evaluación de la AATCC nº 1 página 95-96.

El objeto de esta Patente, si bien es desconocida en nuestro país, se aplica y es conocida en el extranjero, por lo que el solicitante recaba para sí el privilegio de su exclusiva explotación en España, de acuerdo con lo que previene la vigente Legislación española en materia de Propiedad Industrial, quedando esta patente resumida en las siguientes reivindicaciones:

5

R E I V I N D I C A C I O N E S

- 5 1ª - "PROCESO PARA LA OXIDACION DE COLORANTES SULFURO
SOS" sobre fibras celulósicas mediante el contacto de di-
chas fibras que contienen dichos tintes en un estado redu-
cido con una solución de peróxido de hidrógeno que compren-
de inhibidores de la descomposición, caracterizado porque
la solución de peróxido de hidrógeno de 0,1% al 0,5% por
peso de $H_2 O_2$ y el pH desde 2 hasta 7 comprende de 0,01
y en su caso a 0,2 gramos de sal de cobre soluble en agua
10 por litro de la citada solución de peróxido.
- 2ª - "PROCESO PARA LA OXIDACION DE COLORANTES SULFURO
SOS", según se ha descrito en la anterior reivindicación
caracterizado porque la concentración de la sal de cobre
es de 0,02 y en su caso a 0,10 gramos por litro.
- 15 3ª - "PROCESO PARA LA OXIDACION DE COLORANTES SULFURO
SOS", según se ha descrito en la primera reivindicación
caracterizado porque la sal de cobre se selecciona de en-
tre nitratos de cobre, acetatos de cobre, cloruro de co-
bre y sulfatos de cobre.
- 20 4ª - "PROCESO PARA LA OXIDACION DE COLORANTES SULFURO
SOS", según se ha descrito en la tercera reivindicación
caracterizado porque la sal de cobre es $CuSO_4 \cdot 5H_2O$.
- 5ª - "PROCESO PARA LA OXIDACION DE COLORANTES SULFURO
SOS".
- 

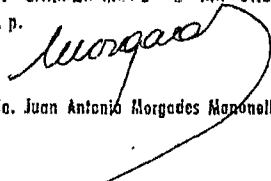
Todo tal y conforme se describe en la presente Memoria
la cual consta de diecisiete hojas escritas a máquina por
una sola de sus caras.

MADRID 13 ABR. 1978

S.A. GARDONER

P.A.

M.^a CARMEN MORGADOS MORGONELLES
P. D.


Fdo. Juan Antonio Morgados Morgonelles