

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

19 ES	11 21	NUMERO 473704	10 AI
	22	FECHA DE PRESENTACION	

PATENTE DE INVENCION

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

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
11913/77	29 septiembre 1977	SUIZA

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL D06P	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

64 TITULO DE LA INVENCION PROCEDIMIENTO PARA LA TINTURA O ESTAMPACION CON COLORANTES REACTIVOS DE UN SUBSTRATO CONSTITUIDO TOTAL O PARCIALMENTE DE FIBRAS CELULOSICAS.

71 SOLICITANTE (S) SANDOZ A.G.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE CH-4002 Basilea, Suiza.
--

72 INVENTOR (ES) Christian Oschatz.
--

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE GOMEZ-ACEBO Y POMBO.
--

Caso 150-4125

5 La presente invención tiene por objeto un procedimiento para la tintura o la estampación de substratos que se constituyen, totalmente o en parte, de fibras celulósicas con colorantes reactivos.

10 La presente invención proporciona un procedimiento para la tintura o la estampación con colorantes reactivos de un substrato constituido, totalmente o en parte, de fibras celulósicas, caracterizándose dicho procedimiento por el hecho de que se efectúa la fijación de los colorantes reactivos en una solución acuosa de un sistema alcalino, a pH comprendido entre 9 y 13, que se compone de

- 15 a) un silicato de metal alcalino y
b) un borato de metal alcalino
y eventualmente
c) un bicarbonato de metal alcalino y/o
d) un carbonato de metal alcalino.

20 Cuando, en el sistema alcalino, el componente c) es ausente, el componente d) puede estar presente aunque, de preferencia, también queda ausente. Un sistema alcalino preferido para la utilización según la invención es una mezcla constituida por los componentes a), b) y c).

25 Las sales de metales alcalinos presentes en el sistema alcalino son, de preferencia, las sales sódicas o potásicas, en particular las sales sódicas. El borato de metal alcalino es, de preferencia, el borax, o sea el $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

30 Los silicatos de metales alcalinos apropiados (llamados generalmente vidrio soluble) son los silicatos de sodio (vidrio soluble de sodio), la relación en peso entre el Na_2O y el SiO_2 estando comprendida entre 1:1,5 y 1:3, de preferencia entre 1:2 y 1:3, en particular entre 1:2,3 y 1:2,8. Los

silicatos de sodio preferidos son los de 30-60°Bé, en particular los de 30-45°Bé, en especial los de 34-38°Bé.

5 En el sistema alcalino, utilizado según la invención, la relación peso en seco entre el silicato de sodio y el borato de sodio (calculado como borax, o sea tetraborato decahidrato de sodio) está comprendida de preferencia entre 1100:1 y 1:4 [por ejemplo, por todos los 10-200 g de vidrio soluble de sodio de 30-60°Bé (25-55% peso en seco) se utilizan 0,1 - 10 g de borax]. De preferencia, la relación peso en seco está comprendida entre 110:1 y 4:1 [por ejemplo 50-120 g de vidrio soluble de sodio de 30-45°Bé (25-45% peso en seco) y 0,5 - 3 g de borax]. De mayor preferencia dicha relación está comprendida entre 68:1 y 18:1 [por ejemplo 90-110 g de vidrio soluble de sodio de 34-38°Bé (30-33,5% peso en seco) y de 0,5 a 1,5 g de borax].

15 De acuerdo con el procedimiento de la invención, el sistema alcalino puede ser añadido a un baño de tintura o a una pasta de estampación que contienen uno o varios colorantes reactivos, o bien puede constituir un baño de fijación, dependiendo de los procedimientos de tintura o de estampación utilizados. Tales baños de tintura o de fijación acuosos y pastas de estampación que contienen el sistema alcalino forman un ulterior aspecto de la invención.

20 Los baños de tintura o de fijación y pastas de estampación contienen ventajosamente entre 2,5 y 110 g/litro, de preferencia entre 12,5 y 54 g/litro, en especial entre 27 y 34 g/litro de silicato de metal alcalino; el silicato de metal alcalino preferido es, como ya mencionado, el silicato de sodio y, en especial, el vidrio soluble de sodio. Las citadas concentraciones de silicato de metal alcalino pueden conseguirse convenientemente utilizando 10-200 g/litro de vidrio soluble de sodio de 30 a 60° Bé, 25 50-120 g/litro de vidrio soluble de sodio de 30 a 60° Bé, 50-120 g/litro de vidrio soluble de sodio de 30 a 45° Bé o 90-110 g/litro de vidrio soluble de sodio de 34 a 38° Bé.

30 La concentración del componente b) en los baños de tintura o fijación o en la pasta de estampación es, de preferencia,

de 0,1 a 10 g/litro. Tales baños o pastas contienen, de preferencia, el componente b) en una concentración comprendida entre 0,5 y 3 g/litro, en particular entre 0,5 y 1,5 g/litro. Como ya mencionado, el componente b) preferido es el borax.

5 La concentración del componente c), en particular la de bicarbonato de sodio, en el baño tintóreo o en la pasta de estampación según la invención está comprendida ventajosamente entre 0 y 100 g/litro, de preferencia entre 1 y 50 g/litro, en particular entre 5 y 15 g/litro.

10 La concentración del componente d), en particular la de carbonato de sodio, en el baño de tintura o de fijación o en la pasta de estampación es convenientemente de 0 a 100 g/litro, en particular de 0 a 50 g/litro, de mayor preferencia de 0 a 15 g/litro.

15 Los baños de tintura o de fijación y las pastas de estampación según la invención tienen un pH comprendido de preferencia entre 10 y 13, en particular entre 10 y 12,7, en especial entre 10,8 y 12,2, de mayor preferencia entre 10,9 y 11,3. Los baños tintóreos y las pastas de estampación pueden contener, aparte de los colorantes y del sistema alcalino, otros aditivos usuales tales como agentes de dispersión, agentes espesantes, urea, etc., en la presencia o ausencia de poliglicoles. En adición al sistema alcalino, los baños de fijación pueden contener aditivos tales como el sulfato de sodio, el cloruro de sodio, agentes de oxidación débiles, por ejemplo el nitrobenzenosulfonato de sodio, etc....

20 El procedimiento de la invención es apropiado para la tintura o la estampación de fibras celulósicas, por ejemplo celulosa natural o regenerada, por ejemplo el algodón o el rayón, de mezclas de las fibras correspondientes, así como de mezclas preparadas a partir de las materias arriba mencionadas y de materias fibrosas sintéticas tales como las fibras poliestéricas. El substrato puede estar presente en cualquier forma habitual, por ejemplo en la forma de tejidos o de géneros de punto, de textiles, de tejidos no tejidos, de alfombras, de fieltros o de láminas.

30

Los colorantes reactivos utilizados en el procedimiento de la invención pueden ser, en principio, cualesquiera colorantes reactivos hidrosolubles que contienen por lo menos un grupo susceptible de reaccionar con la fibra e incluyen los colorantes reactivos de la serie azoica (monoazo, poliazo y metalazo), de la serie antraquinónica, y de las del formazano, de la trifenildioxacina, del nitro y de la ftalacianina, los cuales contienen por lo menos un grupo susceptible de reaccionar con la fibra. Como ejemplos de colorantes apropiados pueden citarse los que contienen por lo menos un grupo reactivo seleccionado entre los radicales vinilsulfonilo, sulfatoetilsulfonilo, sulfatoetilsulfonamido, tiosulfatoetilsulfonamido, sulfatoetilsulfonacrilamido, metiltaurinoetilsulfonilo, acrilamido, α -haloacrilamido, cloropropilamido, sulfatopropilamido, haloacetamido, mono- y di-halo-1,3,5-triacinilo, tricloropirimidinilo, mono-clorodifluoropirimidinilo, metilsulfonilclorometilpirimidinilo, dicloroquinoxalinilo, dicloroftalacinilo, benzoclorotiazolilo, dicloropiridazonilo y dicloropiracinilo. Apropiados son asimismo los colorantes que contienen grupos reactivos derivados de los ácidos halocarboxílicos, en especial los radicales cloroacetilo, β -cloropropionilo, α,β -dibromopropionilo y α,β -dicloropropionilo.

Colorantes reactivos preferidos son los colorantes reactivos en frío que contienen por lo menos un grupo reactivo seleccionado entre los radicales mono- y di-halo-1,3,5-triacinilo, tricloropirimidinilo y mono-clorodifluoropirimidinilo. Los colorantes de este tipo figuran en el Colour Index; como ejemplos de tales colorantes pueden citarse los colorantes C.I. Reactive Yellow 83, Reactive Yellow 131, Reactive Yellow 125, Reactive Orange 71, Reactive Orange 69, Reactive Orange 64, Reactive Red 118, Reactive Red 123, Reactive Red 119, Reactive Red 147, Reactive Red 159, Reactive Violet 33, Reactive Blue 166, Reactive Blue 114, Reactive Blue 104, Reactive Blue 178, Reactive Blue 113, Reactive Blue 116 y Reactive Blue 169.

El sistema alcalino puede utilizarse en cualquier proceso

de tintura o de estampación que requieran para la fijación de los colorantes reactivos un medio alcalino, o sea un medio a pH de 9 a 13. A título de ejemplo pueden citarse los procedimientos de tintura a la continua tales como los procedimientos de fulardado-vaporizado, de fulardado-termofijación, los métodos pad-batch o pad-sky, los procedimientos de estampación tales como la estampación-vaporizado, la estampación-termofijación o la estampación con enrollado, o los procedimientos de tintura por agotamiento.

Los procedimientos de fulardado-vaporizado y de estampación-vaporizado pueden llevarse a cabo en una sola etapa, es decir tiñendo el substrato por fulardado o estampándolo con, respectivamente, un baño de tintura o pasta de estampación que contienen el colorante reactivo en mezcla con el sistema alcalino y luego procediendo a la fijación. Estos procedimientos de tintura o de estampación pueden realizarse asimismo según el método en dos etapas. En este caso, se tiñe el substrato por fulardado o se lo estampa con un baño de tintura o con una pasta de estampación del colorante reactivo, se lo somete eventualmente a un secado, luego se lo impregna, a una temperatura que puede llegar hasta 80°C, con un baño de fijación que contiene el sistema alcalino y se lo somete a fijación. El secado intermedio del substrato teñido o estampado puede efectuarse según métodos habituales, por ejemplo sometiendo el substrato a irradiación con luz infrarroja o bien secándolo en secadores de convección o de contacto, a una temperatura que puede alcanzar 130°C. La siguiente fijación de los colorantes reactivos puede llevarse a cabo, en ambos casos, mediante vaporización del substrato, por ejemplo con vapor a 100° - 105°C bajo presión normal o bien con vapor saturado a 100 - 150°C bajo presión. El tiempo de fijación puede variar de 1 segundo a 30 minutos.

En los procedimientos de fulardado- o estampación-termofijación, la tintura o la estampación puede realizarse asimismo en una o en dos etapas; en el caso del procedimiento en dos etapas, se somete eventualmente el substrato a secado intermedio. La siguiente termofijación puede efectuarse mediante un tratamiento con aire

caliente o con vapor sobrecalentado a una temperatura de 100° a 230°C por espacio de 1 segundo a 30 minutos.

5 En el caso de la estampación-vaporizado o la estampación-termofijación, también se puede impregnar primeramente el substrato con un baño que contiene el sistema alcalino y luego aplicarle la pasta de estampación que contiene el colorante reactivo. La fijación del colorante se efectúa por un tratamiento según arriba descrito.

10 Como ya mencionado, el procedimiento de la invención puede emplearse asimismo en la tintura por agotamiento en baño largo o corto, la relación de baño siendo de 2:1 a 50:1. La tintura puede efectuarse en barca de torniquete, en máquinas de tintura foulard, en jiggers, etc., mediante un procedimiento con dosificación simultánea o dosificación gradual.

15 El procedimiento de la invención es particularmente idóneo para el procedimiento pad-batch en frío o en caliente o para el procedimiento de estampación con enrollado en frío o en caliente. En el caso del procedimiento en una sola etapa, la tintura por fulardado o la estampación del substrato se llevan a cabo a temperaturas comprendidas entre 5 y 40°C con un baño de tintura o una pasta de estampación que contienen el colorante reactivo y el sistema alcalino. La siguiente fijación se realiza a una temperatura comprendida entre 5 y 150°C, en caso dado en una atmósfera de vapor, por espacio de 30 segundos a 48 horas.

25 Es particularmente ventajoso efectuar el procedimiento de la invención según el método pad-batch en frío o el método de estampación con enrollado en frío, en una o en dos etapas, utilizando colorantes reactivos. En el procedimiento en una sola etapa, se tiñe el substrato por fulardado o se lo estampa con un baño tintóreo o una pasta de estampación que contienen el colorante reactivo y el sistema alcalino; para la fijación siguiente del colorante reactivo, se almacena el substrato teñido o estampado durante 2 a 24 horas a una temperatura comprendida entre 5 y 40°C. En el procedimiento en dos etapas, se somete el substrato a choque alcalino una vez que
30
35 esté teñido o estampado con un baño o una pasta que contienen el

colorante reactivo. En este procedimiento se inmerge el substrato fulardado o estampado, después de un secado eventual a 100-130°C, en un baño de fijación que contiene el sistema alcalino a una temperatura comprendida entre 60 y 100°C, de preferencia entre 85 y 100°C, por espacio de 1 a 20 segundos. Para la siguiente fijación del colorante reactivo, se almacena el substrato a 5 - 40°C durante 2 a 24 horas. De preferencia, se efectúa el procedimiento de la invención según el método pad-batch en frío en una sola etapa, o según el método de estampación con enrollado en frío en una etapa.

El procedimiento de la invención es particularmente apropiado en los procedimientos de tintura o de estampación en una sola etapa utilizando colorantes reactivos, ya que los baños de tintura y las pastas de estampación que contienen los colorantes reactivos en mezcla con el sistema alcalino son considerablemente más estables que aquéllos conocidos hasta hoy día. Así, pueden ser almacenados durante hasta 10 horas a una temperatura de 0 a 40°C. Debido a que el sistema alcalino de la presente invención ejerce una acción tampón y que muestra una alcalinidad inferior a la de los agentes alcalinos habituales tales como el hidróxido de sodio de 36°Bé, los colorantes reactivos son hidrolizados solamente con gran lentitud o no se hidrolizan del todo.

El sistema alcalino incrementa la reactividad de los colorantes permitiendo así reducir el tiempo de fijación. El procedimiento de la invención proporciona rendimientos de fijación considerablemente más elevados en comparación con los conseguidos mediante los procedimientos convencionales, sin que por ello la apariencia de las materias teñidas o estampadas quede alterada. Otra ventaja la constituye la mayor seguridad, puesto que el sistema alcalino de la invención resulta menos peligroso en la manipulación que, por ejemplo, una solución concentrada de hidróxido de sodio.

El procedimiento de la invención permite obtener tinturas y estampados con muy buenas propiedades generales.

El sistema alcalino constituye un ulterior aspecto de la invención. Dicho sistema puede prepararse en forma sólida, en cuyo

caso esta composición comprende solamente los componentes a) y b), la relación peso en seco entre el silicato y el borato siendo tal como definida más arriba. Antes de la utilización, se disuelve esta composición alcalina sólida en agua, por ejemplo a una temperatura de 100°C; en caso dado, se le pueden añadir, después de haberla enfriado, los componentes c) y d) y luego diluir la mezcla hasta la proporción correcta.

La composición alcalina según la invención puede prepararse asimismo en forma de un concentrado acuoso. Este concentrado puede contener, al igual que la forma sólida, aparte del agua únicamente el silicato de metal alcalino y el borato; la concentración del silicato de metal alcalino y del borato de metal alcalino está comprendida ventajosamente entre un 25 y un 56%, de preferencia entre un 25 y un 50%, en particular entre un 30 y un 37,5%, calculado sobre el peso en seco; la relación peso en seco y las relaciones preferidas de peso en seco entre el silicato de metal alcalino y el borato de metal alcalino son tales como definidas anteriormente. El citado concentrado acuoso puede diluirse a las proporciones apropiadas, pudiendo añadirse eventualmente los componentes c) y d) a fin de obtener los baños de tinción o de fijación o la pasta de estampación utilizados en el procedimiento de la invención.

La composición alcalina según la invención puede prepararse asimismo en una forma líquida diluida, comprendiendo esta forma los componentes a) y b) y, eventualmente, los componentes c) y/o d) según definido más arriba, la relación peso en seco entre el silicato de metal alcalino y el borato de metal alcalino siendo tal como especificado.

Como ejemplo de una preferida forma líquida diluida de la composición según la invención puede indicarse una solución acuosa que contiene entre un 3 y un 12%, de preferencia entre un 5 y un 10%, en particular entre un 7 y un 10% de silicato de metal alcalino (peso en seco) y entre un 0,15% y un 1%, de preferencia entre un 0,2 y un 0,5%, en particular entre un 0,2 y un 0,4% de

borato de metal alcalino (peso en seco), entre 0 y un 4%, de preferencia entre un 0,5 y un 4%, en especial entre un 1,5 y un 3% de bicarbonato de metal alcalino (peso en seco) y entre 0 y un 4%, de preferencia entre 0 y un 3% en peso de carbonato de metal alcalino.

5

Los Ejemplos siguientes tienen el objeto de ilustrar la invención más detalladamente. En dichos Ejemplos, todas las temperaturas están indicadas en grados centígrados.

luego se exprime el substrato hasta una humedad residual de 67% y se lo almacena a 25° por espacio de 4 horas. Se obtiene una tintura amarilla brillante.

5 Omitiendo en el baño de tintura arriba descrito el bicarbonato de sodio, se obtienen resultados similares.

EJEMPLO 4:

10 Se disuelven con agitación, a 100°C, 330 g de vidrio soluble de sodio de 36-38°Bé teniendo una relación en peso $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ de 1:2,5, y 10 g de borax en 1 litro de agua. Se enfría la solución resultante a temperatura ambiente y luego se la diluye hasta 10 litros. A esta solución se le añaden seguidamente, con agitación, 100 g de bicarbonato de sodio. La solución alcalina así obtenida puede utilizarse o bien como baño de fijación, o bien como baño de tintura o pasta de estampación una vez que se le hayan 15 añadido los colorantes deseados y, si necesario, los aditivos usuales.

20 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacer se constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la tintura o estampación con colorantes reactivos de un substrato constituido total o parcialmente de fibras celulósicas, caracterizado porque se hacen reaccionar los colorantes reactivos con los grupos hidroxilo de las fibras de celulosa, mediante un sistema alcalino, el cual está constituido por una mezcla de 10 a 200 partes de silicato sódico, 0,1 a 10 partes de borax y hasta 100 partes de bicarbonato sódico o de sosa y estando comprendido el valor del pH, durante la reacción del colorante con los grupos hidroxilo de las fibras de celulosa, entre 9 y 13.

2.- Procedimiento para la tintura o estampación con colorantes reactivos de un substrato constituido total o parcialmente de fibras celulósicas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 13 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 29 NOV. 1979

SANBQZ, A.G.

J. M. GOMEZ AGES Y POMBO
c. d. Firmado J. Gomez Ages