



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 360 960**

51 Int. Cl.:

D06P 1/94 (2006.01)

D06P 1/00 (2006.01)

D06P 1/38 (2006.01)

D06P 3/66 (2006.01)

D06M 23/10 (2006.01)

D06P 3/54 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05808992 .1**

96 Fecha de presentación : **04.11.2005**

97 Número de publicación de la solicitud: **1834031**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **19.09.2007**

54

Título: **Método de coloración de un sustrato con una sustancia de coloración reactiva en dióxido de carbono supercrítico o casi supercrítico.**

30

Prioridad: **04.11.2004 EP 04078036**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
10.06.2011

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
10.06.2011

73

Titular/es: **FEYECON B.V.**
Bos En Vaartstraat 11
2012 LG Haarlem, NL

72

Inventor/es: **Fernández Cid, María Vanesa;**
Witkamp, Geert Jan;
Teesink-Gerstner, Kathryn, Nicole;
Veugelers, Wilhelmus Johannes Theodorus y
Woerlee, Geert Feye

74

Agente: **Tomás Gil, Tesifonte Enrique**

ES 2 360 960 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Método de coloración de un sustrato con una sustancia de coloración reactiva en dióxido de carbono supercrítico o casi supercrítico

5

CAMPO TÉCNICO DE LA INVENCION

[0001] La presente invención se refiere a un método de coloración de un sustrato, particularmente fibras, con una materia colorante reactiva en dióxido de carbono supercrítico o casi supercrítico.

10

Antecedentes de la invención

[0002] Colorear por métodos tradicionales a base de agua y procesos de lavado posteriores producen grandes cantidades de aguas residuales, normalmente coloreadas fuertemente. Además, durante la coloración, por ejemplo, las fibras de poliéster a partir de un medio acuoso, las fibras coloreadas tienen que ser sometida a una así llamada compensación de reducción que causa graves problemas adicionales.

15

[0003] Los inconvenientes mencionados medioambientales de métodos de coloración a base de agua se pueden superar por coloración a partir de dióxido de carbono supercrítico. Coloraciones supercríticas adicionalmente ofrecen la ventaja de que las densidades y viscosidades en dióxido de carbono supercrítico son inferiores y la difusión más rápida que en líquidos, acortando el tiempo de proceso.

20

[0004] La coloración de materiales de sustrato en dióxido de carbono líquido o supercrítica es bien conocida en la técnica. Es también conocido utilizar sustancias de coloración reactivas en métodos de coloración supercríticos que sean capaces de reaccionar con el sustrato bajo la formación de un enlace químico. Estas sustancias reactivas son normalmente derivados de CO₂ soluble disperso (cromóforos) de colorantes que contienen un grupo reactivo que es capaz de reacción con residuos específicos en el sustrato.

25

[0005] Desafortunadamente, de los métodos de coloración supercríticos que utilizan las sustancias de coloración reactivas mencionados se ha descubierto que producen rendimientos de color decepcionante y que padecen de fijación pobre del colorante al sustrato. Diferentes intentos se han hecho para modificar la metodología de coloración para obtener resultados más satisfactorios con estas sustancias de coloración reactivas.

30

[0006] Ha sido propuesto, por ejemplo, pretratar el sustrato antes de la coloración para mejorar de reacción entre el sustrato y el colorante reactivo. Un método defendido es modificar químicamente el sustrato tratando el sustrato con uno o más reactivos capaces de reaccionar con grupos reactivos en el sustrato. US-B 5,578,088 describe un proceso para coloración de materiales de fibra que comprenden fibras de celulosa o una mezcla de fibras de celulosa y fibras de poliéster, que comprenden primero la modificación del material de fibra con uno o más compuestos que contienen grupos amino y luego la coloración del material de fibra modificado con una sustancia de coloración dispersa reactiva con la fibra en CO₂ supercrítico.

35

[0007] 5,298,032 describe un proceso para coloración de material textil de celulosa con tintes dispersos, que comprende el pretratamiento del material textil al menos el 5% en peso de un auxiliar que promueva la absorción del colorante y la coloración posterior del material pretratado con un colorante disperso a partir de CO₂ supercrítico, siendo el auxiliar seleccionados a partir del grupo que consiste en un glicol de polialquileno, una alcanolamina y un compuesto aromático con diferentes grupos hidróxilo.

40

[0008] Maeda et al. (Coloración de fibras celulósicas con Colorantes Dispersos Reactivos en Dióxido de Carbono Supercrítico, Textil Res. J. 72(3), 240-244 (2002)) describen los resultados de experimentos en los que las fibras de celulosa son coloreadas a partir de dióxido de carbono supercrítico siguiendo al pretratamiento con dimetiléter de tetraetilenglicol o n-metil-2-pirrolidinona, usando sustancias de coloración reactivas que comprenden un Grupo de triazina para reacción con un grupo de triazina para la reacción con un grupo hidróxilo de fibras de celulosa. Los resultados muestran que el pretratamiento mejora el rendimiento de color. Los autores especulan que la solución de pretratamiento puede hinchar las fibras de celulosa. Además, la hipótesis de que los solventes de pretratamiento usados son capaces de formar enlaces de hidrógeno con las cadenas de celulosa que pueden ayudar a prevenir la deinchazón completa de las fibras durante el tratamiento con dióxido de carbono supercrítico.

45

50

[0009] La solicitud de patente japonesa 2002-201575 describe un método de coloración de un material de fibra celulósica, comprendiendo dicho método el pretratamiento del material de fibra con un solvente polar capaz de hinchar la fibra y un agente alcalino, seguido de la coloración con una reacción con colorante por dispersión en un fluido mezclado de dióxido de

carbóno supercrítico y un solvente polar tal como etanol, acetona etc. Como ejemplos de solventes polares capaces de hinchar son mencionados el derivado de etilglicol fibroso y N-metilpirrolidona.

5 [0010] A pesar del uso de sustancias colorantes reactivas y el pretratamiento con reactivos o solventes orgánicos, métodos conocidos de coloración supercríticos han producido rendimientos de color y propiedades de fijación de lavado que se pueden calificar de decepcionantes, especialmente en el caso de que estas técnicas se empleen para la coloración de fibras de celulosa (p. ej. algodón).

Resumen de la invención

10 [0011] Los inventores han descubierto de forma imprevista que las desventajas de los métodos de coloración supercríticos de la técnica anterior pueden ser eliminadas en gran medida primero por pretratamiento del sustrato por humidificación de éste con un medio fluido que contenga uno o más compuestos de aceptor de enlace de hidrógeno orgánico relativamente pequeño seguido de la coloración del sustrato contactando el sustrato pretratado con dióxido de carbono supercrítico o casi supercrítico con una materia colorante reactiva. Más particularmente, los inventores tienen encontrados que resultados
15 excelentes se puede obtener por tratamiento previo del sustrato con uno o más compuestos de aceptadores de enlace de hidrógeno seleccionados del grupo que consiste en alcanoles C₁-C₅, comprendiente un grupo hidróxilo y no conteniendo ninguna materia colorante reactiva.

[0012] El presente método proporciona fijación excelente de la materia colorante en combinación con índices de reacción excepcionalmente altos. Además, el presente método permite la producción de sustratos coloreados que muestran resistencias del lavado sobresalientes y resistencia a frotación. Una ventaja importante del presente método es que pueden ser obtenidos muy buenas propiedades de coloración sin modificación química previa del sustrato.
20

[0013] Aunque los inventores no quieren ser atados por la teoría, se cree que los beneficios del presente método se deben en gran medida debido a la reactividad excepcionalmente alta de la materia colorante reactiva bajo condiciones de coloración supercríticas siguiendo al pretratamiento con los compuestos de aceptor de enlace de hidrógeno. Aunque los inventores no quieren ser atados por la teoría, se cree que tal pretratamiento hace que los sitios reactivos en el sustrato estén más accesibles a la materia colorante reactiva. Además, el tratamiento previo presenta un efecto favorable en la velocidad de reacción.
25

Descripción detallada de la invención

[0014] Por consiguiente, la invención se refiere a un método de tinte de un sustrato con una materia colorante reactiva en supercrítico o cerca de dióxido de carbono supercrítico, dicho sustrato siendo seleccionado del grupo que consiste en fibras de celulosa; fibras de celulosa modificadas; fibras de proteína; fibras sintéticas que contienen una pluralidad de grupos reactivos seleccionados del grupo que consisten en hidróxilo, tiol, amina primaria y amina secundaria; y combinaciones de estas fibras, donde el método comprende los pasos posteriores de: tratamiento previo del sustrato por humidificación del sustrato con un medio fluido que contiene al menos 10, % en peso, preferiblemente al menos 40 % en peso de uno o más compuestos de aceptor de enlace de hidrógeno orgánico seleccionados a partir del grupo que consiste en C₁-C₅ alcanoles que comprenden un grupo hidróxilo; coloración del sustrato por contacto del sustrato tratado previamente con dióxido de carbono supercrítico o casi supercrítico con una sustancia colorante reactiva.
30
35

[0015] El sustrato de fibra en el presente método puede adecuadamente tomar la forma de hilo o tejido. El presente método es especialmente adecuado para coloración de tejidos, por ejemplo tejidos o entretejidos.

40 [0016] El término "medio fluido" como se usa en aquí comprende líquido al igual que medios supercríticos.

[0017] El término "sustancia de coloración reactiva" como se usa aquí se refiere a sustancias de coloración, que sean capaces de reaccionar y formar un enlace covalente con grupos reactivos en el sustrato bajo las condiciones empleadas en el presente método. Ejemplos de grupos reactivos incluyen grupos hidróxilo (materiales basados en celulosa tales como algodón), amino y grupos de tiol (lana, seda, poliamidas).

45 [0018] El término "dióxido de carbono supercrítico" como se usa en aquí se refiere a dióxido de carbono que muestra una presión y temperatura igual o por encima a su presión crítica y temperatura crítica (73.8 bar; 31.1 °C). El método de coloración según la presente invención puede también emplear dióxido de carbono bajo condiciones casi supercríticas, es decir, a una presión de al menos 50 bar y una temperatura de al menos 15 °C.

50 [0019] El pretratamiento según la presente invención puede adecuadamente efectuarse por aclarado o remojo del sustrato en el medio fluido. El paso posterior de contactar el sustrato con dióxido de carbono supercrítico o casi supercrítico con la materia de coloración reactiva se puede efectuar por simple adición del dióxido de carbono supercrítico o casi supercrítico

o separando el sustrato del medio fluido y añadiendo posteriormente el dióxido de carbono. Se prefiere primero separar el sustrato del medio fluido antes del paso de la coloración. Siguiendo la eliminación del sustrato del medio fluido algún medio fluido adherido al sustrato se puede quitar por ejemplo por fregado, escurrimiento o evaporación. No obstante, es fuertemente preferido que una cantidad significativa del medio fluido permanezca fijada al sustrato cuando se contacta con el dióxido de carbono que contiene la materia de coloración reactiva. Típicamente, cuando se contacta con la materia de coloración reactiva, el sustrato contiene al menos 25%, preferiblemente al menos 50% de medio fluido en peso del sustrato (incluyendo dicho medio fluido).

[0020] Según una forma de realización muy preferida, los compuestos de aceptor de enlace de hidrógeno empleados en el tratamiento previo se seleccionan de alcoholes primarios, alcoholes secundarios y combinaciones de los mismos. Ejemplos de alcoholes que pueden ser empleados ventajosamente en el tratamiento previo del sustrato incluyen metanol, etanol, propanol, propanol de iso, n-butanol y 2-butanol,

[0021] Uno o más aceptadores de enlace de hidrógeno son ventajosamente empleados en el pretratamiento en una cantidad de al menos 30%, preferiblemente al menos 50% en peso del sustrato. En una forma de realización particular de la invención, el presente tratamiento previo se realiza con un medio fluido esencialmente que consiste en uno o más compuestos de aceptor de enlace de hidrógeno orgánico. En otra forma de realización, el medio fluido empleado en el tratamiento previo puede adecuadamente contener otros componentes fluidos además de los compuestos de aceptor de enlace de hidrógeno. Ejemplos de componentes fluidos que se pueden incluir adicionalmente son dióxido de carbono densificado, agua, alcanos $C_1 - C_8$, acetona y acetonitrilo. Preferiblemente, el medio fluido empleado en el tratamiento esencialmente consiste en una mezcla de los compuestos de aceptor de enlace de hidrógeno y un componente fluido seleccionado del grupo que consiste en dióxido de carbono densificado, agua, $C_1 - C_8$, alcanos, acetonitrilo y combinaciones de los mismos. Incluso más preferiblemente, este componente fluido es seleccionado del grupo que consiste en dióxido de carbono densificado, acetonitrilo y combinaciones de los mismos. De la forma más preferible, el componente fluido es dióxido de carbono densificado, especialmente dióxido de carbono supercrítico o casi supercrítico. El uso de una mezcla de los compuestos de aceptor de enlace de hidrógeno y dióxido de carbono supercrítico o casi supercrítico ofrecen la ventaja de que el tratamiento previo y coloración se pueden realizar en el mismo equipo.

[0022] El paso del tratamiento previo es adecuadamente realizado a una temperatura de 5-160 °C y una presión de 0.5-300 bar. En el caso de que el medio fluido no contenga dióxido de carbono densificado, el tratamiento previo es preferiblemente realizado a una temperatura de 5-50 °C y una presión de 0.5-2 bar.

[0023] Durante el tratamiento previo el sustrato es preferiblemente contactado con el medio fluido durante al menos 5 minutos, más preferiblemente durante al menos 10 minutos y de la forma más preferible durante al menos 15 minutos. Además, el sustrato es ventajosamente tratado previamente utilizando un sustrato de una proporción media (en peso) de 1:1 a 1:100, más preferiblemente de 1:1 a 1:10.

[0024] En otra forma de realización preferida del presente método, el dióxido de carbono supercrítico o casi supercrítico que comprende la materia de coloración reactiva contiene entre 1 y 35 % en peso de dióxido de carbono de un cosolvente seleccionado a partir del grupo que consiste en uno o más compuestos de aceptor de enlace de hidrógeno orgánico con 1-10 átomos de carbono, dichos compuestos de aceptor de enlace de hidrógeno conteniendo una o más funcionalidades orgánicas seleccionadas de hidróxilo, éster, cetona, sulfóxido, sulfona, éter, amina, óxido amida terciaria, fosfato, carbonato, carbamato, úrea, óxido de fosfina y nitrilo. El uso de un cosolvente ofrece la ventaja que éste acelera transferencia del colorante reactivo al sustrato y mejora la reacción de la materia colorante con el sustrato.

[0025] Según formas de realización preferidas de la invención el cosolvente se selecciona del mismo grupo de compuestos de aceptor de enlace de hidrógeno tal como se ha definido anteriormente en relación a la forma de realización usando un paso de pretratamiento. Incluso más preferiblemente, el cosolvente es idéntico al compuesto de aceptor de enlace de hidrógeno que fue usado en el tratamiento previo.

[0026] Sustratos que se pueden colorear por el método de la presente invención incluyen, pero de forma no limitativa fibras formadas de algodón, lana, seda, poliéster, nilón, rayón, fibras acrílicas, acetato (particularmente acetato de celulosa), incluyendo mezclas de los mismos tales como mezclas algodón/poliéster, al igual que cuero. Preferiblemente, el sustrato es una fibra formada de algodón, lana, seda, poliéster, nilón, rayón o cualquier combinación de los mismos. Incluso más preferiblemente, el sustrato es una fibra formada de algodón, lana, seda o poliéster. Resultados mejores se obtienen cuando el presente método se emplea en la coloración de algodón.

[0027] En particular, sustratos textiles son ventajosamente coloreados por el presente método y comprenden un mayor número de materiales. Ejemplos de tales sustratos incluyen, por ejemplo, tela, prendas, tapizado, alfombras, cortinas, lona, cuero, calzado, sedería y otros tejidos hidrosensibles.

[0028] En una forma de realización preferida, el sustrato se contacta con el dióxido de carbono supercrítico o casi supercrítico con la materia de coloración reactiva a una temperatura en el intervalo de 80-300 °C, preferiblemente en el

intervalo de 90-180 °C, y una presión en el intervalo de 60-500 bar, preferiblemente en el intervalo de 73-400 bar.

[0029] Típicamente, en el presente método el sustrato es coloreado utilizando un sustrato de proporción a dióxido de carbono inferior a 2:1, preferiblemente inferior a 1:1 e incluso más preferiblemente inferior a 1:2. La proporción mencionada normalmente excede de 1:100. Más preferiblemente, la proporción excede de 1:20.

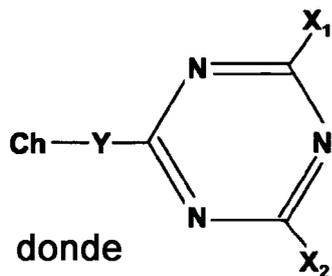
5 [0030] Según otra forma de realización preferida del presente método de coloración el dióxido de carbono supercrítico o casi supercrítico contiene al menos 0.05 mol.%, más preferible al menos 0.2 mol.% y de la forma más preferible al menos 1 mol.% ácidos calculados en la cantidad molar de materia de coloración reactiva que se usa en el proceso de coloración. Fue de forma imprevista descubierto que la adición de ácidos al dióxido de carbono supercrítico o casi supercrítico sustancialmente aumenta la velocidad de reacción de la materia de coloración con el sustrato. Se cree que la acidificación del dióxido de carbono conforme a la invención promueve la protonación del grupo reactivo de la materia de coloración reactiva. Como resultado la materia de coloración reactiva será activada y reaccionará mucho más rápidamente con los grupos reactivos en el sustrato.

10 [0031] Uno o más ácidos empleados conforme a esta forma de realización de la invención preferiblemente muestran una constante de disociación de ácidos a 25 °C en la gama de 4×10^{-7} a 1×10^7 , más preferiblemente en la gama de 7.2×10^{-4} a 6×10^{-1} . En el caso de que el presente método emplee un ácido fuerte, una concentración de ácido relativamente baja se puede emplear mientras que concentraciones mucho más altas de un ácido débil se pueden requerir para conseguir el mismo efecto. Así, en una forma de realización preferida, uno o más ácidos empleados en el método cumplen lo siguiente requisito: $K \times C \geq 0.03$; donde K representa la constante de disociación ácida a 25 °C y C representa la concentración molar de ácidos disueltos en el dióxido de carbono. En el caso del dióxido de carbono contiene más de un ácido, la ecuación anterior se aplica a cada ácido y los resultados se agregan hasta producir el número final.

[0032] Uno o más ácidos son ventajosamente seleccionados del grupo que consiste en HCl, $C_6H_5SO_3$, HNO_3 , CF_3COOH , H_3PO_3 , $HClO_2$, H_3PO_4 , $CH_2ClCOOH$, HF, HNO_2 , $HCOOH$, C_6H_5COOH , CH_3COOH y H_2CO_3 .

25 [0033] Según una forma de realización preferida de la invención la sustancia de coloración reactiva empleada es un derivado de cromóforo con un residuo cromofórico y un grupo reactivo, dicho grupo reactivo comprendiendo un residuo aromático heterocíclico o cíclico que ha sido sustituido con al menos un radical seleccionado a partir del grupo que consiste en haluro, alcoxi no sustituido o sustituido, amina no sustituida o sustituida, tiol no sustituido o sustituido. En una forma de realización particularmente preferida el grupo mencionado reactivo es una triazina sustituida, especialmente una triazina sustituida de haluro.

30 [0034] Resultados particularmente buenos han sido obtenidos con el presente método si éste emplea una sustancia de coloración reactiva de la fórmula (I):



donde

35

Ch representa un residuo cromofórico;

Y representa O o NR, donde R representa hidrógeno o un C_1-C_8 alquilo, que es opcionalmente sustituido por hidroxilo, ciano, cloro, bromo, alcoxi C_1-C_5 , enoxi, fenilo o fenoxi C_1-C_4 -alcoxi;

X_1 representa fluorina;

40 X_2 representa fluorina, clorina, OR_1 , SR_1 , $N(R_2)_3$ o $P(O)(OH)R_4$;

R_1 representa hidrógeno, o un alquilo C_1-C_4 , que es opcionalmente sustituido por hidroxilo, ciano, fluorina, clorina o bromina;

R₂ y R₃ representan independientemente hidrógeno, P(O)(OH)R₄ o un alquilo C₁-C₃ que es opcionalmente sustituido por hidroxilo, ciano, fluorina, clorina o bromina; y R₄ representa hidroxilo, fluorina, clorina o bromina.

- 5 [0035] El término "residuo cromofórico" como se usa en aquí se refiere a la parte de la molécula de materia de coloración reactiva que es principalmente responsable de sus propiedades de impartición colorantes. Colorantes reactivos que se pueden utilizar para llevar a cabo la presente invención incluyen, pero de forma no limitativa, derivados de triazina de azo (mono, di, poli), carbonilo, azufre, metina, y colorantes de triarilcarbonio. Ejemplos de colorantes reactivos específicos que pueden ser empleados adecuadamente en el presente método incluyen derivados de triazina de azo, antraquinona, y colorantes dispersos mordaces y de benzotiazoleazo.
- 10 [0036] Según una forma de realización particularmente preferida de la invención el residuo cromofórico en la materia colorante reactiva es un residuo de una sustancia aromática de diazo o una sustancia de antraquinona. Incluso más preferiblemente, el residuo Ch representa un residuo de arilazoarilamino donde cada uno de los grupos de arilo pueden llevar 1-5 sustituyentes.
- 15 [0037] En la fórmula mencionada (I) X₂ preferiblemente representa flúor, clorina, OR₁, o N(R₂)R₃. Más preferiblemente, X₂ representa fluorina, (NH)R₂ o OR₁. De la forma más preferible, X₂ representa flúor, OCH₃, OCH₂CH₃, NH₂ o NHCH₃.
- [0038] En otra forma de realización preferida de la invención R₁ representa un alquilo C₁-C₃, que es opcionalmente sustituido por hidroxilo, ciano, fluorina, clorina o bromina. Incluso más preferiblemente, R₁ representa un alquilo C₁-C₃, que es opcionalmente sustituido por hidroxilo, fluorina o clorina. De la forma más preferible, R₁ representa metilo o etilo.
- 20 [0039] En la fórmula preferible (I) Y representa NR. El residuo R en NR preferiblemente representa hidrógeno o un alquilo C₁-C₅, que es opcionalmente sustituido por hidroxilo, ciano, cloro, bromo o alcoxi C₁-C₃. Incluso más preferiblemente, R representa hidrógeno, metilo o etilo. De la forma más preferible, R representa hidrógeno.
- [0040] La invención es ilustrada en más detalle por medio de los siguientes ejemplos.

EJEMPLOS

25 Ejemplo 1

- [0041] Una pieza de 0.25 g de algodón mercerizado fue tratado previamente en un medio fluido consistente en 20 g de metanol como aceptor de enlace de hidrógeno. El tratamiento previo se efectuó a 40 °C y 1 bar por inmersión del algodón en el metanol y agitación suave durante 12 h. El algodón tratado previamente fue quitado del medio fluido y transferido como tal para tratamiento de coloración. El metanol restante en el algodón después del tratamiento previo fue aproximadamente 60% en peso del sustrato de algodón.
- 30 [0042] La prueba de coloración se efectuó en un reactor de funcionamiento discontinuo de alta presión diseñado para efectuar experimentos bajo condiciones supercríticas. El reactor consistía en un recipiente de presión de 150 mL provisto de un manómetro de presión y una válvula de aguja.
- [0043] La pieza de algodón tratado previamente fue colocada en el reactor de funcionamiento discontinuo junto con el colorante disperso reactivo (4 difluoro-N-[4-(fenildiazinil)fenil]-1,3,5-triazina-2-amina) y un cosolvente. La cantidad de colorante usado fue de 10% en peso de la fibra. El cosolvente aplicado fue metanol a una concentración de 2% en peso de dióxido de carbono. El reactor fue sellado y después, 90g de dióxido de carbono líquido fueron introducidos en el reactor via la válvula de aguja. El reactor fue posteriormente colocado en un baño termostático a 120 °C. La presión inicial en el reactor era de 60 bar y después de un periodo de aproximadamente 10 min la presión era de 300 bar. El algodón fue coloreado durante 4 horas a 120 °C y 300 bar. Posteriormente, el reactor fue quitado del baño termostático y enfriado hasta que la presión era de 60 bar. A esta presión el reactor fue despresurizado abriendo la válvula de aguja.
- 35 [0044] La pieza de algodón fue quitada del reactor y se descubrió que mostraba un color amarillo distribuido de forma homogénea. No fueron encontradas trazas de los medios de fluido de tratamiento previo o cosolvente en la pieza de algodón, es decir, el algodón estaba completamente seco después del proceso de coloración.
- 40 [0045] Para determinar la fijación del colorante en la pieza de algodón, una extracción de Soxhlet se efectuó. Media pieza de algodón coloreado fue extraído durante 1 hora en una mezcla 15:35 (v/v) de agua y acetona a 85 °C. La intensidad de color, en cuanto al K/S, fue determinada en la pieza coloreada y extraída de algodón. La ecuación Kubelka-Munk, $K/S = (1-R)^2 / 2r$, se utiliza para determinar la intensidad de color en la pieza coloreada y extraída de algodón. En esta ecuación R es el valor mínimo de la curva de reflectancia, que es medida entre 350 y 750 nm con un espectrofotómetro.
- 45 [0046] Los resultados mostraron un valor de k/S del algodón coloreado de 19.6 y un valor de k/S del algodón extraído de

15.8. Estos resultados muestran que el proceso de coloración produjo un buen rendimiento de color así como excelente fijación del color al algodón.

Ejemplo comparativo A

5 [0047] La prueba de coloración descrita en ejemplo 1, fue repetida sin utilizar tratamiento previo y cosolvente. Además, esta vez el algodón fue teñido durante 7 h a 120 °C y 300 bar. La pieza de algodón obtenida después de la coloración era color amarillo muy pálido y mostraba una distribución de color desigual. Después de la extracción de Soxhlet el colorante fue retirado casi completamente del algodón. El valor de k/S del algodón coloreado era 0.8 y el valor de k/S del algodón Soxhlet extraído era 0.5.

10 [0048] Así, se puede concluir que sin tratamiento previo y cosolvente la coloración en dióxido de carbono supercrítico con la materia colorante reactiva es inefectiva incluso cuando son empleados tiempos de coloración prolongados.

Ejemplo comparativo B

15 [0049] La prueba de coloración descrita en ejemplo 1, fue repetida sin utilización de tratamiento previo. Además, esta vez el algodón fue coloreado durante 7 h a 120 °C y 300 bar. La pieza de algodón obtenida después de la coloración era amarillo claro. Después de la extracción de Soxhlet fue observado un color amarillo más claro. El valor de k/S del algodón coloreado fue 7.8 y el valor de k/S del Soxhlet algodón extraído fue 5.8

[0050] Así, se puede concluir que sin tratamiento previo la coloración en dióxido de carbono supercrítico con la materia de coloración reactiva es inefectiva incluso cuando son empleados tiempos de coloración prolongados

Ejemplo 2

20 [0051] El procedimiento experimental descrito en el **ejemplo 1** fue aplicado a 0.25 g de algodón mercerizado. En este experimento en vez de metanol como cosolvente fue usado etanol, también en una concentración de 2% en peso de dióxido de carbono. El resultado después de 4 horas de coloración a 140 °C y 300 bar fue una pieza de algodón amarillo teñida de forma homogénea. El valor de K/S después de la coloración fue 25.3 y K/S después de la extracción fue de 19.7

Ejemplo 3

25 [0052] Una pieza de 0,25 g de algodón mercerizado fue coloreada siguiendo el procedimiento descrito en el ejemplo 1, excepto que esta vez el colorante reactivo disperso empleado fue 4,6-dicloro-N-[4-(fenildiazinil)fenil]-1,3,5-triazina-2-amina. El derivado de diclorotriazinil fue aplicado a un peso de fibra de 5% puesto que fue descubierto que un peso de fibra de 10% causaba daño al algodón como un resultado de la producción de cantidades significantes de ácido clorhídrico. El proceso de coloración con la materia de coloración diclorotriazinil derivatizado se efectuó durante 7 h.

30 [0053] El resultado de este experimento fue una pieza de algodón amarillo coloreada de forma homogénea. Los valores de k/S después de la coloración y extracción fueron 9.0 y 7.7 respectivamente. Así, puede ser concluido que la pieza de algodón coloreada con el colorante difluorotriazinil derivatizado muestra una coloración más fuerte que el algodón coloreado con el colorante diclorotriazinil derivatizado, incluso cuando el tiempo de coloración empleado para este último colorante fue de 3 horas más que para el colorante de difluorotriazinil derivatizado.

Ejemplo 4

35 [0054] El **Ejemplo 1** fue repetido usando un colorante reactivo disperso diferente, es decir 6-fluoro-N-[4-(fenildiazinil)fenil]-1,3,5-triazina-2,4-diamina.

[0055] El algodón coloreado con el colorante de aminomonofluorotriazinil resultó ser igualmente coloreado. Los valores de k/S observados para el colorante de aminomonofluorotriazinil fueron 15.5 después de la coloración y 12.3 después de la extracción.

Ejemplo 5

[0056] El **Ejemplo 1** fue repetido usando un colorante reactivo disperso diferente 6-cloro-N-[4-(fenildiazinil)fenil]-1 triazina-2,4-diamina. Esta vez el tiempo de coloración empleado fue de 7 h.

[0057] Para el colorante de aminomonoclorotriazinil los valores de k/S fueron 11.1 después de la coloración y 5.2 después de la extracción.

Ejemplo 6

45 [0058] **Ejemplo 1** fue repetido usando 4-fluoro-6-metoxi-N-[4-(fenildiazinil)fenil]-1,3,5-triazina-2-amina como el colorante reactivo disperso y utilizando un tiempo de coloración de 7 horas.

[0059] La pieza de algodón coloreada resultó ser coloreada de forma homogénea. Los valores de k/S observados fueron 15.6 después de la coloración y 10.1 después de la extracción.

Ejemplo 7

5 [0060] El procedimiento experimental descrito en el **ejemplo 6** fue repetido excepto que la pieza de algodón tratada previamente fue colocada en el reactor de funcionamiento discontinuo con el colorante reactivo disperso, el cosolvente y un ácido (H_3PO_4). La concentración de H_3PO_4 fue 4% mol calculado en la cantidad molar de la sustancia de coloración reactiva.

[0061] El resultado después de 4 h de coloración fue una pieza de algodón amarillo coloreado de forma homogénea. El valor de k/S después de la coloración fue 26.5 y K/S después de la extracción fue de 20.4.

10

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un método de coloración de un sustrato con una materia de coloración reactiva en dióxido de carbono supercrítico o casi supercrítico, dicho sustrato siendo seleccionado a partir del grupo que consiste en fibras de celulosa; fibras de celulosa modificadas; fibras de proteína; fibras sintéticas que contienen una pluralidad de grupos reactivos seleccionados a partir del grupo que consisten en hidróxilo, tiol, amina primaria y amina secundaria; y combinaciones de estas fibras, donde el método comprende los pasos posteriores de:
- 10 • tratamiento previo del sustrato por humidificación del sustrato con un medio fluido conteniendo al menos 10 % en peso preferiblemente al menos 40 % en peso de uno o más compuestos de aceptor de enlace de hidrógeno orgánico seleccionados a partir del grupo que consiste en alcoholes C₁-C₅ comprendiendo un grupo hidróxilo,
 - coloración del sustrato por contacto del sustrato tratado previamente con dióxido de carbono supercrítico o casi supercrítico que contiene una materia de coloración reactiva.
- 15 2. Método según la reivindicación 1, donde los compuestos de aceptor de enlace de hidrógeno son seleccionados a partir del grupo que consisten en alcoholes primarios, alcoholes secundarios o combinaciones de los mismos.
3. Método según la reivindicación 1 o 2, donde los compuestos de aceptor de enlace de hidrógeno son seleccionados a partir del grupo que consisten en metanol, etanol, propanol, isopropanol, n-butanol y 2-butanol.
4. Método según la reivindicación 1, donde uno o más aceptadores de enlace de hidrógeno se emplean en una cantidad de al menos 30%, preferiblemente al menos 50% en peso del sustrato.
- 20 5. Método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde el dióxido de carbono supercrítico o casi supercrítico que comprende la materia de coloración reactiva contiene entre 1 y 35 % en peso de dióxido de carbono de un cosolvente seleccionado del grupo que consiste en uno o más compuestos de aceptor de enlace de hidrógeno orgánico con 1-10 átomos de carbono, dichos compuestos de aceptor de enlace de hidrógeno conteniendo orgánico una o más funcionalidades seleccionadas de hidróxilo, éster, cetona, sulfóxido, sulfona, éter, amina, óxido amida terciaria, fosfato, carbonato, carbamato, urea, fosfina óxido y nitrilo.
- 25 6. Método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde la coloración se realiza a una temperatura de 80-300 °C y una presión de 60-500 bar.
7. Método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde el dióxido de carbono supercrítico o casi supercrítico contiene al menos 0.05 mol.%, preferiblemente al menos 1 mol.% ácidos calculados en cantidad molar de sustancia de materia de coloración reactiva que se usa en el proceso de coloración.
- 30 8. Método según la reivindicación 8, donde uno o más ácidos son seleccionados a partir del grupo que consiste en HCl, C₆H₅SO₃, HNO₃, CF₃COOH, H₃PO₃, HClO₂, H₃PO₄, CH₂ClCOOH, HF, HNO₂, HCOOH, C₆H₅COOH, CH₃COOH y H₂CO₃.
9. Método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde el sustrato es un material de fibra seleccionado a partir del grupo que consiste en algodón, lana, seda, poliéster, nilón, rayón y combinaciones de los mismos.
- 35 10. Método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde la materia de coloración reactiva es un derivado de cromóforo con un residuo cromofórico y un grupo reactivo, dicho grupo reactivo comprendiendo un residuo heterocíclico o cíclico aromático que ha sido sustituido por al menos un radical seleccionado a partir del grupo que consiste en haluro, alcoxi opcionalmente sustituido y amina opcionalmente sustituida y al menos un radical seleccionado a partir del que consiste en haluro, alcoxi no sustituido o sustituido, amina no sustituida o sustituida y tiol no sustituido o sustituido.