



199129

CERTIFICADO

DE

ADICION 199129

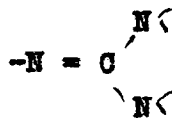
por "MEJORAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL, Nº 199.060, por "Procedimiento para la preparación de nuevos productos de condensación, a base de aldehidos", a favor de la firma suiza, CIBA, Sociéts Anonyme, de Basilea (Suiza).

- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

En la patente principal, nº 199.060, se describe que se llega a nuevos productos de condensación, si se condensa compuestos acíclicos que contienen, a lo menos una vez, la agrupación atómica

5.



en una primera fase con aldehidos y sales de aminas alifáticas, que presentan por lo menos 2 grupos amino primarios o secundarios, a una temperatura que queda por encima de 100°

10.

y condensando, eventualmente, en una 2ª fase los productos así obtenidos ulteriormente con aldehidos. Según los Ejemplos de la patente principal, la condensación de la 1ª fase es efectuada de modo que se transpone todos los tres componentes simultánea y comúnmente. Ahora bien, el presente invento

15.

se refiere a un procedimiento, en el cual la condensación de

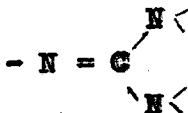
- 9 AGO



199129

la primera fase es llevada a cabo de modo que se transpone los compuestos acíclicos, que a lo menos contienen una vez la agrupación atómica

5.

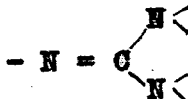


primero, con sales de aminas alifáticas que presentan, a lo menos, dos grupos amino primarios o secundarios, después de lo cual entonces son llevados los productos de condensación así obtenidos, a transposición con aldehidos a una temperatura situada más allá de 100°. La condensación de la segunda fase se realiza del modo descrito en la patente principal,

10.

Como compuestos acíclicos que presentan, a lo menos, una vez la agrupación atómica

15.



pueden utilizarse para la preparación de los productos de condensación según el invento, por ejemplo: diolendiamida, dicidiamidina, guanidina, acetoguanidina, biguanida, además productos de substitución de estos compuestos, como alquilbiguanidas, o arilbiguanidas.

20.

Como aldehido resulta apropiado para la preparación de los productos de condensación a aplicar según el invento, en primera línea: formaldehido. Pero, entran en consideración también otros aldehidos, por ejemplo, acetaldehido, o aeroleina.

25.

Para la condensación de la 1ª fase se utiliza, ventajosamente, el formaldehido -si se parte de este aldehido- en forma de paraformaldehido, mientras que para la condensación de la 2ª fase es preferida solución de formaldehido acuosa concentrada.

30.



- Entre las sales utilizables según el invento, de aminas alifáticas que presentan, a lo menos, 2 grupos aminos primarios o secundarios, entran en consideración, por ejemplo, las siguientes: Sales de alquilendiaminas, como
5. etilendiamina, 1.3-propilendiamina, o 1.6-hexametilendiami  
na, además sales de los productos de substitución alquili-  
cos, o oxialquílicos, en tanto que éstas correspondan a la  
definición, antes facilitada. Pero en lugar de sales de al-  
quilendiaminas se puede emplear, asimismo, sales, por ejem-  
plo, hidroclo<sup>1</sup>rures, de polialquilenpoliaminas, como dieti-  
10. lenti<sup>1</sup>amina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, o  
de polialquilenpoliaminas de peso molecular más elevado to-  
davía. Además, pueden utilizarse también sales de poliaminas,  
como son obtenibles, si se calienta etilendi<sup>1</sup>halogenuros, o  
15. glicerindi<sup>1</sup>clorohid<sup>1</sup>rinas con amoniaco o aminas, por ejemplo,  
alcanolaminas, como monoetanolamina.

Como sales de las aminas mencionadas entran en cuen<sup>1</sup>ta, particularmente, tales con ácidos inorgánicos. De prefe-  
rencia se emplean los hidroclo<sup>1</sup>rures, o sulfatos.

20. Para llevar a cabo la condensación de la 1<sup>a</sup> fase,  
se puede calentar los compuestos acíclicos mencionados con  
las sales de las aminas alifáticas, por ejemplo, a 150-260<sup>o</sup>,  
en cuya operación, por regla general, tiene lugar una diso-  
ciación de amoniaco. Resulta particularmente conveniente, se  
25. meter una mezcla de 2 moles de dician<sup>1</sup>diamida y un mol de  
etilendiamin-di<sup>1</sup>hidroclo<sup>1</sup>ruro a este procedimiento, calentá<sup>1</sup>ndo  
la a alrededor de 180-215<sup>o</sup>. Se puede proceder, por ejemplo,  
de modo que se calienta una parte de la mezcla a transponer  
a base de los componentes arriba citados, a 180-210<sup>o</sup>, incor-  
30. porando, seguidamente, el resto de la mezcla a la temperatu-



199129

- ra indicada en la mezcla reaccional licuada. Una forma de ejecución apropiada del presente procedimiento consiste, asimismo, en el detalle de incorporar la mezcla citada en un recipiente reaccional, calentado a más allá de  $200^{\circ}$ , por ejemplo, a  $250-255^{\circ}$ . La transposición de los productos de condensación, arriba citados, a base de los compuestos acíclicos y de las sales de aminas alifáticas con aldehidos a una temperatura de más allá de  $100^{\circ}$ , puede tener lugar en ausencia o bajo adición de disolventes o de diluentes. Se puede, por ejemplo, mezclar los productos de condensación citados a base de los compuestos acíclicos y de las sales amínicas con paraformaldehido, y calentar a  $170-180^{\circ}$ . En esta operación se van originando, no obstante, en algunos casos, productos reaccionales que resultan difícilmente, o ya no agitados del todo. Por esta razón es recomendable, efectuar la condensación con el paraformaldehido en presencia de disolventes o diluentes, como ácido acético glacial, o alcohol tetrahidrofurfúrico. Conviene adicionar estos disolventes a una temperatura, en la cual la mezcla reaccional aún es agitable, lo cual puede tener lugar en muchos casos, asimismo, si esta temperatura está situada más elevada que el punto de ebullición del disolvente. Si llega a aplicación como disolvente el ácido acético glacial, particularmente apropiado, entonces la transposición con el aldehido, de preferencia paraformaldehido, puede efectuarse a, aproximadamente,  $110-130^{\circ}$ .

En cuanto a la proporción cuantitativa de los diferentes componentes, conviene utilizar sobre 1 mol de los compuestos acíclicos citados, a lo menos 1, no obstante, más bien aún 1.5-2 moles de formaldehido. Una proporción de mez-



cla adecuada es, por ejemplo, la siguiente: 2 moles de di-  
ciandiamida ; 1 mol de una sal de una diamina ; 1.5-2 moles  
de paraformaldehido.

5. Para llevar a cabo la condensación de la 2ª fase,  
pueden ser condensados los componentes por sí solos -even-  
tualmente en presencia de un disolvente- o bajo adición de  
una sustancia de reacción alcalina, o ácida, en el calor,  
por ejemplo, a una temperatura que rebasa 70°, preferente-  
mente, a 90-100°. Como ácidos a adicionar se prestan ácidos  
10. inorgánicos, como ácido clorhídrico o ácido sulfúrico, o  
ácidos orgánicos hidrosolubles, especialmente ácidos grasos  
de peso molecular inferior, como ácido fórmico, o ácido acé-  
tico. Como sustancias de reacción alcalina, que pueden adi-  
cionarse a la mezcla reaccional, entran en consideración, an-  
15. te todo, hidróxidos alcalinos y carbonatos alcalinos. La can-  
tidad de la sustancia adicionada, de reacción ácida o alcali-  
na, puede oscilar dentro de vastos límites, La condensa-  
ción puede efectuarse, eventualmente, asimismo, también ba-  
jo presión. La duración de reacción depende de la temperatu-  
20. ra reaccional y de la facilidad, con la cual reaccionan los  
materiales de partida. Si se trabaja en la zona alcalina,  
por ejemplo, con un vapor pH de más o menos 9, resulta gene-  
ralmente suficiente un breve calentamiento a, aproximadamen-  
te, 90-100°. De este modo, o sea, por breve calentamiento  
25. de los componentes en solución ligeramente alcalina, resul-  
tan accesibles productos de procedimiento, bien apropiados.  
Si se lleva a cabo la condensación en presencia de disolven-  
tes, como por ejemplo, de agua, entonces pueden los mismos  
ser separados para la obtención de preparaciones concentra-  
30. das, convenientemente, bajo presión disminuída.



199129

- 9

La proporción cuantitativa de las sustancias de partida, utilizadas para esta reacción, puede oscilar, igualmente, dentro de ámplios límites. Se obtienen productos particularmente adecuados, si llega a aplicación más de 1 mol, de preferencia, 2-6 moles de formaldehido, referidos a 1 mol. de producto de condensación de la 1ª fase.

5.

Los productos de condensación que pueden prepararse conforme al invento, en tanto que son hidrosolubles, a lo menos en forma de sus sales, resultan apropiados para la mejora de las solídeces a la humedad de coloraciones y estampaciones, producidas de tales colorantes directos, hidrosolubles, cuya hidrosolubilidad es determinada por la presencia de grupos de ácido sulfónico o -carboxílico. A este efecto son tratadas posteriormente dichas coloraciones con soluciones acuosas de los productos de condensación. Este tratamiento puede combinarse con un tratamiento posterior con compuetos de cobre hidrosolubles. En virtud de este tratamiento se logra una mejora esencial de las solídeces al agua y lavado de las coloraciones y estampaciones.

10.

Los productos de condensación, según el invento, y su combinación con sales de cobre, resultan asimismo excelentemente apropiados para ser adicionados a baños, con los cuales tiene lugar un apresto a prueba de arrugamiento de los tejidos. Por esta aplicación simultánea es obtenido un material que queda aprestado a prueba de arrugamiento, y cuya coloración presenta una elevada solidez al lavado.

15.

En los Ejemplos siguientes, significan partes, Partes en peso, si no se indica otra cosa; la proporción entre las partes en peso y partes en volumen es la misma que existe.

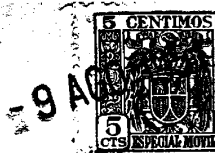
20.

En los Ejemplos siguientes, significan partes, Partes en peso, si no se indica otra cosa; la proporción entre las partes en peso y partes en volumen es la misma que existe.

25.

En los Ejemplos siguientes, significan partes, Partes en peso, si no se indica otra cosa; la proporción entre las partes en peso y partes en volumen es la misma que existe.

30.



te entre el kilogramo y el litro. Las temperaturas están indicadas en grados Celsius.

EJEMPLO 1

5. 532.8 partes de dihidrocloruro de etilendiamina, y 672.3 partes de dicianidamida son mezcladas, después de lo cual esta mezcla es incorporada, dentro de 2 horas aproximadamente, en pequeñas porciones, bajo agitación, en un matraz, el cual está sumergido en un baño de calentamiento de 250-255° En esta operación se va originando una fusión, fácilmente
10. agitable. La temperatura interior importa, finalmente, 250-252° Se agita posteriormente durante una hora, a una temperatura interior de 250-255°. Durante la incorporación de la mezcla y con la agitación posterior es disociado amoníaco. Seguidamente, es disminuida la temperatura interior a, aproximadamente,
15. 155°, después de lo cual se incorpora, 147 partes de ácido acético glacial, dentro de aproximadamente 5 minutos. Por enfriamiento ulterior se hace bajar la temperatura a, aproximadamente, 113°, incorporando 107.1 partes de paraformaldehído en alrededor de 15 minutos. Seguidamente se hace bajar la
20. temperatura interior a 100°, añadiendo 363.5 partes de solución acuosa de formaldehído al 37.1 por ciento, dentro de más o menos 5 minutos. Se calienta durante unos 10-15 minutos en un baño de agua en ebullición, en cuya operación se va presentando un espesamiento de la mezcla reaccional, haciendo afluir
25. 600 partes de agua de, aproximadamente, 90°, siguiendo el calentamiento durante total 2 horas en el baño de agua hirviendo. En esta operación se va originando al cabo de aproximadamente 20 minutos, una solución clara. Se hace bajar la temperatura interior a unos 50°, se neutraliza por adición de
30. bicarbonato sódico, secando el producto reaccional a 50-60°



199129

bajo presión reducida. Se obtiene un residuo sólido, aproximadamente incoloro, que puede disolverse claramente en agua hirviendo.

EJEMPLO 2.

5. Una mezcla de 177.6 partes de dihidrocloruro de etilendiamina, y 224.4 partes de diciandiamida, son calentadas dentro de aproximadamente 3/4 de hora a 200°, agitando la mezcla tan pronto que se haya presentado una licuación. Seguidamente es incorporada, dentro de más o menos una hora, a 200-205°, una mezcla de 355.2 partes de dihidrocloruro de etilendiamina, y 448.8 partes de diciandiamida. Se agita posteriormente durante 2 horas a 200-205°, hace bajar la temperatura interior a 130°, y adiciona 294.2 partes de ácido acético glacial, dentro de unos 5 minutos.
10. Seguidamente son incorporadas 407 partes de paraformaldehído en, aproximadamente, 50 minutos, después de lo cual se incorporan 338 partes de agua de 80°, calentando durante 30 minutos en un baño de agua hirviendo. Se adiciona 684 partes de solución de formaldehído acuosa al 36.6 por ciento, calentando durante más o menos 2 horas en un baño de agua hirviendo. La solución clara, obtenida de esta manera, es graduada por adición de bicarbonato sódico a un vapor pH de alrededor de 6, siendo concentrada a sequedad por evaporación, bajo presión disminuida y a 50-60°. Se obtiene un residuo sólido, casi incoloro, que resulta soluble en agua hirviendo.
- 15.
- 20.
- 25.

EJEMPLO 3.

30. Una mezcla de 14.8 partes de dihidrocloruro de etilendiamina y 18.7 partes de diciandiamida, son calentadas en aproximadamente 3/4 de hora a 185°, agitando mecánicamente

- 9 -

9 A 605



199129

5. te, tan luego que se haya presentado una licuación. Seguidamente se adiciona una mezcla de 29.6 partes de dihidrocloruro de etilendiamina, y 37.4 partes de diciandiamida a 180-185°, en aproximadamente una hora, agitando posteriormente más o menos 2 horas a 200-205°, hace enfriar a 140° e incorporando 19.6 partes de ácido acético glacial en unos 5 minutos. Seguidamente se añaden, en pequeñas porciones, 55.8 partes de paraformaldehído a una temperatura inicial de 122°, en aproximadamente 40 minutos, haciendo descender la temperatura interior a 113°. Se agita posteriormente durante 2 horas a 111-113°, haciendo bajar la temperatura interior a 90°, se añaden 102 partes de agua de 80° y se calienta durante dos horas en un baño de agua hirviendo. La solución, así obtenida, que presenta un valor pH de 4.5, es secada a 50-60°, bajo presión disminuida. Se obtiene un residuo sólido, aproximadamente incoloro, que resulta soluble en agua caliente.
- 10.
- 15.

#### EJEMPLO 4.

20. Una mezcla de 22.2 partes de dihidrocloruro de etilendiamina y 28 partes de diciandiamida es calentada en unos 45 minutos a 185°, después de lo cual se agita mecánicamente, tan pronto que se haya presentado una licuación. Seguidamente se adiciona una mezcla de 44.4 partes de dihidrocloruro de etilendiamina y 56 partes de diciandiamida, dentro de aproximadamente una hora, a 180-185°, se calienta durante 4 horas a 200-205°, se hace enfriar a 175-180°, se adiciona, primero, 13.1 partes de paraformaldehído en más o menos 15 minutos bajo agitación, se hace afluir 15 partes de alcohol tetrahidrofurfúrico, agregando una vez más 6.7 partes de paraformaldehído a 175-180°. Se agita una hora a 175-180° y posteriormente, haciendo descender la temperatura a 130°. Se-
- 25.
- 30.



199129

9 AGO 1955

guidamente se incorpora por soplado vapor de agua en el recipiente reaccional, después de lo cual se sigue calentando en baño de agua hirviendo. En esta operación se va formando una solución clara (215 partes). Esta solución es mezclada con 153 partes de solución de formaldehído al 36.8 por ciento y 20 partes de ácido acético glacial. Se calienta durante 1/2 horas en un baño de agua hirviendo y se seca la solución obtenida a 50-60°, bajo presión disminuida. Se obtiene un residuo sólido, casi incoloro, que resulta soluble en agua caliente.

EJEMPLO 5.

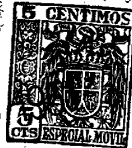
25 partes de monometilol-diciandiamida y 14.6 partes de dihidrocloruro de etilendiamina son mezcladas y calentadas dentro de alrededor de una hora a 250°, agitando mecánicamente tan luego que se haya presentado una licuación. 30 partes del producto reaccional así obtenido son disueltas en 27 partes de solución acuosa de formaldehído al 36.8 por ciento, después de lo cual se gradúa el vapor pH por adición de solución de hidróxido sódico al 30 por ciento, a 9, calentando 10 minutos en baño de agua hirviendo y concentrando la solución obtenida a 50-60°, bajo presión disminuida, por evaporación a sequedad. Al efecto se obtiene un residuo más o menos sólido, que resulta soluble en agua caliente.

La monometilol-diciandiamida, arriba mencionada, puede prepararse de la manera siguiente:

Se disuelve 84 partes de diciandiamida en 81.5 partes de solución acuosa de formaldehído al 36.8 por ciento a 78-80°, se ajusta el vapor pH por adición de aproximadamente 0.2 partes de solución de hidróxido sódico al 30 por ciento a 9, se calienta durante 10 minutos en un baño de agua en ebu

~~11~~

9 AGO



llición y se concentra a 50-60°, bajo presión disminuida por evaporación a sequedad.

EJEMPLO 6.

5. Una mezcla de 14 partes de dihidrocloruro de etilendiamina y 17.7 partes de diciandiamida son calentadas, aproximadamente, dentro de 3/4 de hora a 180-185°, agitando mecánicamente tan pronto como se haya presentado licuación. Seguidamente es incorporada en dos horas, a 180-185°, una mezcla a base de 28 partes de dihidrocloruro de etilendiamina y 35.4
10. partes de diciandiamida. Se agita posteriormente durante 7 horas a 200-205°, dejando enfriar. 60 partes del producto de condensación, así obtenido, son bien mezcladas con 9.2 partes de paraformaldehído, y calentadas durante una hora a 175-180°. Se disuelven 20 partes del producto, así obtenido,
15. a alrededor de 75° en 18.9 partes de solución acuosa de formaldehído al 36.8 por ciento, bajo adición de 20 partes de agua, se gradúa el vapor pH por adición de solución de hidróxido sódico al 30 por ciento a 9, y se calienta durante 10 minutos en baño de agua hirviendo. Después del secado
20. que se efectúa, ventajosamente, a 50-60°, bajo presión disminuida, se obtiene un residuo sólido, aproximadamente incoloro, que resulta soluble en agua caliente.

EJEMPLO 7.

25. 100 partes de tejido de lana celulósica, que está teñida con un 2.7 por ciento de la urea simétrica del monoazocolorante a base de ácido 1-amino-8-oxinaftalin-3.6-disulfónico diazotado y 1 mol de 1-amino-2-metoxi-5-metilbenzol, es tratado con una solución acuosa que contiene por litro
30. 150 g. de metilolurea, 7.5 g. de cloruro de amonio, 9 g. del

1991299



5. producto de condensación a base de formaldehído, descrito en el Ejemplo 1, y 6 g. de acetato de cobre. El tejido, una vez exprimido, es secado, calentado 10 minutos a 140° y, seguidamente, lavado a 30-40° durante 10 minutos, con una proporción de baño de 1:30 con una solución que, por litro, contiene 4 g de carbonato sódico y 0.5 g. de un producto de lavar sintético. Seguidamente es aclarado el tejido y secado. Se obtiene de esta manera un material que queda aprestado a prueba de arrugamiento, y cuya coloración presenta una elevada solidez al lavado.

#### EJEMPLO 8.

15. Se procede conforme a las indicaciones en el Ejemplo 7, pero se utiliza, en vez del producto de condensación de formaldehído obtenido con arreglo al Ejemplo 1, el que se describe en el Ejemplo 2. También de este modo es lograda una coloración de elevada solidez al lavado.

#### EJEMPLO 9.

20. 100 partes de tejido de algodón, que está teñido con un 0.8 por ciento del compuesto de cobre del azocolorante a base de 1 mol de dianisidina tetrazotada y 2 moles de ácido 2-oxinaftalin-3.6-disulfónico, (obtenido por cuprificación desmetilizante), es posteriormente tratado durante media hora a 20° en un baño que es preparado por disolución de 2 partes del producto de condensación de formaldehído, descrito en el  
25. Ejemplo 3 en 3.000 partes de agua. Seguidamente es deshidratado y secado el tejido. Se logra de esta manera una esencial mejora de la solidez al agua de la coloración. La mejora lograda de este modo de la solidez al agua de la coloración, queda conservada, asimismo, después de la vaporización  
30. de una manera notable.



EJEMPLO 10.

Se procede según las indicaciones en el Ejemplo 7, pero se utiliza, en lugar del producto de condensación de formaldehído, obtenido conforme al Ejemplo 1, el que se ha descrito en el Ejemplo 5. Además se emplea, en vez de la coloración mencionada en el Ejemplo 7, una coloración al 2.2 por ciento del colorante citado en el Ejemplo 9. De este modo se obtiene un material que queda aprestado a prueba libre de arrugamiento y cuya coloración tiene una elevada solidez al lavado.

5.  
10.

La invención, dentro de su esencialidad, podrá llevarse a la práctica en otras variantes que las citadas a título de ejemplo, empleando los tiempos, temperaturas y proporciones más indicadas a cada caso, por quedar todo ello comprendido dentro del espíritu de las reivindicaciones.

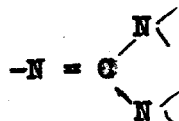
15.

N O T A

Hecha la descripción del presente invento, se declaran como nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones:

1ª.- Mejoras en el objeto de la patente principal, nº 199.060, por "Procedimiento para la preparación de nuevos productos de condensación", caracterizadas porque se transportan compuestos acíclicos que contienen, por lo menos, una vez la agrupación atómica

20.  
25.



199129

9



5. en una primera fase, primero, con sales de aminas alifáticas, que presentan, a lo menos, 2 grupos amino-primarios o secundarios, llevando seguidamente los productos de condensación, así obtenidos, con aldehidos, a una temperatura que queda encima de 100° a transposición y condensando posteriormente con aldehidos, finalmente, en una segunda fase, los productos obtenidos en la primera fase.

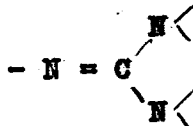
10. 2ª.- Mejoras en el objeto de la patente principal, nº 199.060, caracterizadas porque se calienta los compuestos acíclicos con las sales de las aminas alifáticas a 150-260°.

3ª.- Mejoras en el objeto de la patente principal, nº 199.060, caracterizadas porque se utiliza como aldehido para la condensación de la primera fase, formaldehido.

15. 4ª.- Mejoras en el objeto de la patente principal, nº 199.060, caracterizadas porque se emplea como aldehido paraformaldehido.

5ª.- Mejoras en el objeto de la patente principal, nº 199.060, caracterizadas porque se utiliza, como compuesto acíclico que contiene la agrupación atómica

20.



diciandiamina.

25. 6ª.- Mejoras en el objeto de la patente principal, nº 199.060, caracterizadas porque se emplea, sobre 1 mol de dihidrocloruro de etilendiamina, 2 moles de diciandiamida.

30. 7ª.- Mejoras en el objeto de la patente principal, nº 199.060, caracterizadas porque se calienta 1 mol de dihidrocloruro de etilendiamina con 2 moles de diciandiamina a 150-260°, condensando seguidamente a una temperatura que es



tá situada más allá de  $100^{\circ}$ , con a lo menos 1 mol de paraformaldehído, condensando posteriormente los productos, así obtenidos, en una segunda fase con aldehídos.

5. 8ª.- Mejoras en el objeto de la patente principal, nº 199.060, caracterizadas porque se lleva a cabo la condensación a efectuar con paraformaldehído a una temperatura que queda situada encima de  $100^{\circ}$ , en presencia de disolventes.

10. 9ª.- Mejoras en el objeto de la patente principal, nº 199.060, caracterizadas porque se utiliza ácido acético glacial como disolvente.

15. 10ª.- Mejoras en el objeto de la patente principal, nº 199.060, caracterizadas porque se calienta 1 mol de dihidrocloruro de etilendiamina con dos moles de dicianidamida, a  $180-260^{\circ}$ , condensando, seguidamente, a  $110-150^{\circ}$  con, a lo menos, 1 mol de paraformaldehído en presencia de ácido acético glacial, transponiendo los productos, así obtenidos, en una segunda fase con aldehídos, en productos de condensación hidrosolubles.

20. 11ª.- Mejoras en el objeto de la patente principal, nº 199.060, caracterizadas porque se utiliza formaldehído, como aldehído para la condensación de la segunda fase.

25. 12ª.- Mejoras en el objeto de la patente principal, nº 199.060, en las que, para la mejora de las propiedades de solidez a la humedad de coloraciones y estampaciones, producidas a base de tales colorantes directos, hidrosolubles, cuya solubilidad en el agua es determinada por la presencia de grupos de ácido sulfónico, o grupos carboxilo, se caracterizan porque son posteriormente tratadas con soluciones acuosas conteniendo productos de condensación,

30. 13ª.- Mejoras en el objeto de la patente principal,

199129-9 AG



nº 199.060, caracterizadas porque se combina dicho tratamiento con un tratamiento posterior con compuestos de cobre hidrosolubles.

5. 14ª.- Mejoras en el objeto de la patente principal, nº 199.060, caracterizadas porque se lleva a cabo simultáneamente un apresto para que queden a prueba de arrugamiento.

10. 15ª.- Mejoras en el objeto de la patente principal, nº 199.060, caracterizadas porque el tratamiento posterior a base de compuestos de cobre hidrosolubles, y simultáneo apresto a prueba de arrugamiento, según reivindicaciones 14ª y 15ª, se logra mediante mezclas a base de compuestos de cobre hidrosolubles y de productos de condensación de aldehidos, según la reivindicación 1ª.

15. 16ª.- Mejoras en el objeto de la patente principal, nº 199.060, según reivindicación 15ª, caracterizadas por comprender, además de compuestos de cobre no complejos y productos de condensación hidrosolubles, según reivindicación 1ª, mezclas a base de compuestos que forman complejo con sales de cobre.

20. 17ª.- Mejoras en el objeto de la patente principal, nº 199.060, según reivindicación 13ª, caracterizadas por comprender baños de tratamiento posterior con un contenido en compuestos de cobre disueltos y de productos de condensación de la índole transcrita en la reivindicación 1ª.

25. 18ª.- Mejoras en el objeto de la patente principal, nº 199.060, según la reivindicación 14ª, caracterizadas por comprender baños con un contenido en sustancias de acción liberadora de arrugamiento, en productos de condensación de la índole transcrita en la reivindicación 1ª y, eventualmente,  
30. en compuestos de cobre disueltos.

199129



19ª.- Mejoras en el objeto de la patente principal, nº 199.060, por "Procedimiento para la preparación de nuevos productos de condensación".

5. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, que consta de diecisiete hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 9 de agosto de 1951.-

CIBA, Société Anonyme.

P.a.

JAIMÉ ISERN MIRALLÉS

P. P.