

206.293



P A T E N T E  
D E  
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA EL TEÑIDO Y ESTAMPACION DE MATERIALES CONTENIENDO CELULOSA", a favor de la firma suiza, CIBA, Sociétté Anonyme, de Basilea (Suiza).

- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

- Se ha encontrado que, materiales conteniendo celulosa, pueden ser teñidos de modo valioso, si se utiliza baños tintóreos o, respectivamente, pastas de estampación, neutros hasta alcalinos, que contienen un colorante que forma complejos metálicos conteniendo, a lo menos, dos grupos azo y, entre ellos, a lo menos, un grupo o,o'-dioxiazó, o grupo o-oxi-o'-carboxiazó, cuyos compuestos metálicos complejos son de suyo difícilmente solubles en agua, una amina sélida, de preferencia alifática, que presenta, a lo menos, un grupo amino, separado de un grupo - OH por dos átomos de carbono, aniones del ácido ortofosfórico, y un compuesto álcalirresistente de un metal de uno de los números atómicos 27 al 29, de preferencia uno tal, en el cual el metal está enlazada, por lo menos, una de las materias ya mencionadas.
5. De las anteriores indicaciones resulta que se puede
- 10.
- 15.

206293



emplear, para la preparación de los baños tintóreos, o los compuestos metálicos complejos terminados, o las mezclas de formación de los mismos.

- En el caso citado en último lugar se utiliza, por ejemplo, baños tintóreos o pastas de estampación, neutros hasta alcalinos, para cuya preparación han sido empleados una amina, de preferencia alifática, que presenta, a lo menos, un grupo amino separado de un grupo - OH por dos átomos de carbono, un compuesto de fósforo que se deriva del ácido orto fosfórico, un compuesto alcalirresistente de un metal de uno de los números atómicos 27 al 29, de preferencia uno de la índole, en el cual el metal está enlazado con, a lo menos, una de las materias ya mencionadas, y un colorante que forma complejos metálicos, pero exento de metal, conteniendo, a lo menos, dos grupos azo y, entre ellos, a lo menos, un grupo o,o'-dioxiazó o grupo o-oxi-o'-carboxiazó, cuyos compuestos metálicos complejos, son de suyo difícilmente solubles en agua.
5.            ejemplo, baños tintóreos o pastas de estampación, neutros hasta alcalinos, para cuya preparación han sido empleados una amina, de preferencia alifática, que presenta, a lo menos, un grupo amino separado de un grupo - OH por dos átomos de carbono, un compuesto de fósforo que se deriva del ácido orto fosfórico, un compuesto alcalirresistente de un metal de uno de los números atómicos 27 al 29, de preferencia uno de la índole, en el cual el metal está enlazado con, a lo menos, una de las materias ya mencionadas, y un colorante que forma complejos metálicos, pero exento de metal, conteniendo, a lo menos, dos grupos azo y, entre ellos, a lo menos, un grupo o,o'-dioxiazó o grupo o-oxi-o'-carboxiazó, cuyos compuestos metálicos complejos, son de suyo difícilmente solubles en agua.
- 10.
- 15.

- En tanto que existen los complejos metálicos terminados para la preparación de los baños tintóreos, o pastas de estampación, se utiliza, por ejemplo, baños tintóreos, o pastas de estampación, neutros hasta alcalinos, para cuya preparación han sido empleados una amina, de preferencia alifática, que presenta, a lo menos, un grupo amino, separado de un grupo - OH por dos átomos de carbono, un compuesto de fósforo que se deriva del ácido ortofosfórico, y compuestos metálicos complejos, de suyo difícilmente solubles, de colorantes que presentan, a lo menos, dos grupos azo y, entre ellos, a lo menos, un grupo o,o'-dioxiazó, o grupo o-oxi-o'-carboxiazó, que contienen uno de los metales con el número atómico 27 al 29 en enlace complejo.
- 20.
- 25.
- 30.

206293



Los baños tintóreos pueden ser preparados, en general, o directamente en la concentraci3n necesaria para la tintura, o, ventajosamente, por diluci3n de as3 llamadas soluciones originales que corresponden a las composiciones descritas anteriormente, pero que contienen las materias mencionadas en concentraci3n elevada, demasiado intensa para el teñido de modo usual.

5.

Los colorantes que son utilizados para la preparaci3n de pastas de estampaci3n, o soluciones, pueden utilizarse, como ya se ha indicado, como compuestos metálicos complejos de los metales con los números at3micos 27 al 29, o en estado exento de metal en enlace complejo, juntamente con un medio álcálicorresistente, que desprende uno de dichos metales. Como metales entran en consideraci3n cobalto o, particularmente, níquel y cobre, ante todo el citado en último lugar. Como medios álcálicorresistentes que ceden metal han de considerarse tales compuestos metálicos que, si bien en soluciones alcalinas como son usuales en los acostumbrados métodos de teñido directo, no son transformados en el hidróxido, no obstante son aptos para metalizar los colorantes.

10.

15.

20.

Los colorantes contienen, por lo menos, dos grupos azo y como grupos que forma complejo, a lo menos, un grupo o,o'-dioxiazó, o grupo o-oxi-o'-carboxiazó y son, en forma de sus complejos de cobalto, de níquel y de cobre, difícilmente solubles en agua y, por lo tanto, inadecuados para teñir según el procedimiento usual de tintura directa.

25.

Los colorantes y sus compuestos complejos de cobalto, níquel, o de cobre, que aquí entran en cuenta, pueden ser preparados según métodos, de suyo conocidos. Por lo demás, son conocidos en gran número, colorantes apropiados, particular

30.

206293



mente exentos de metal, que corresponden a las definiciones ya facilitadas. Entre los citados en último lugar, resultan utilizables, por decirlo así, todos aquellos colorantes de la índole indicada como tales, o como complejos de cobalto, de níquel, o de cobre, de la manera indicada, que suministran compuestos metálicos difícilmente solubles, pero que pueden ser empleados conforme a los conocidos procedimientos de metalización posterior para teñir fibras celulósicas.

5.

10.

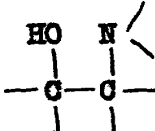
Resulta conveniente para la preparación de las soluciones o pastas de estampación a utilizar con arreglo al presente procedimiento, que los grupos ácidos ionógenos existentes en los colorantes, es decir, particularmente los grupos de ácido sulfónico y grupos de ácido carboxílico (en tanto que los citados en último lugar no están comprendidos en la formación de complejos) estén presentes como sales metálicas alcalinas.

15.

20.

Las aminas, de preferencia alifáticas, necesarias para el presente invento, contienen, por lo menos, un grupo amino y, a lo menos, un grupo -OH, separado del mismo por dos átomos de carbono, a cuyo efecto, el citado en último lugar, puede pertenecer, asimismo, a un grupo de ácido carboxílico. Por consiguiente, se caracterizan las aminas por la existencia de una agrupación atómica de la fórmula

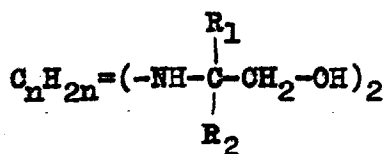
25.



30.

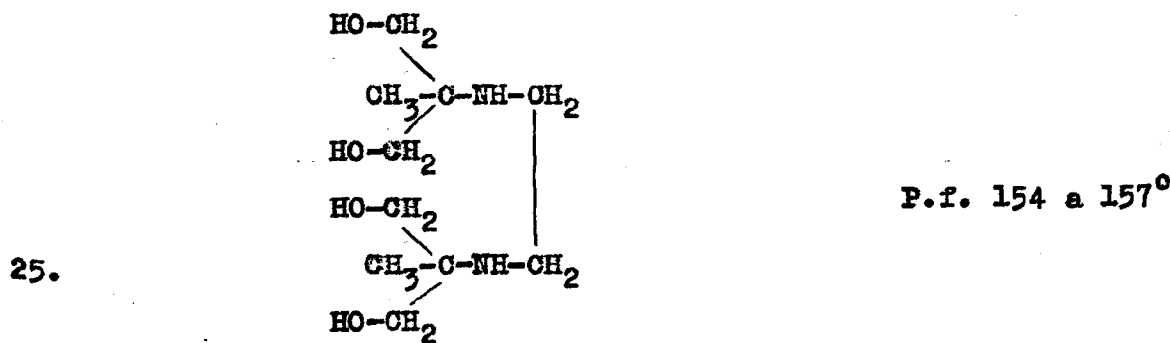
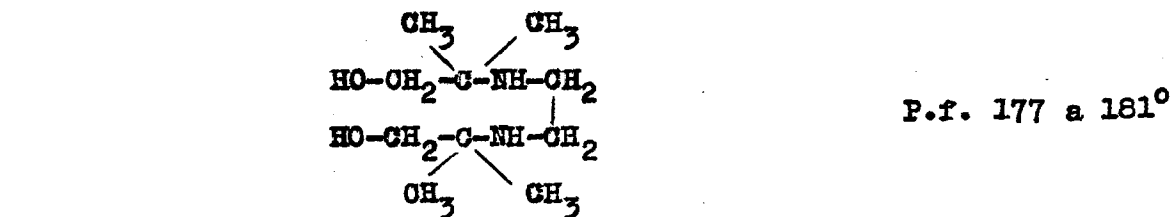
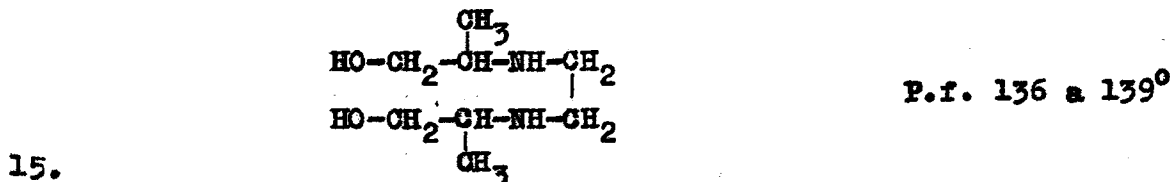
Han de emplearse, como se desprende de las indicaciones facilitadas al principio, aminas sólidas, es decir, tales, cuyo punto de fusión está situado encima de 50°. Como ventajas se muestran, por ejemplo, en todos los casos, las aminas de la composición

206293

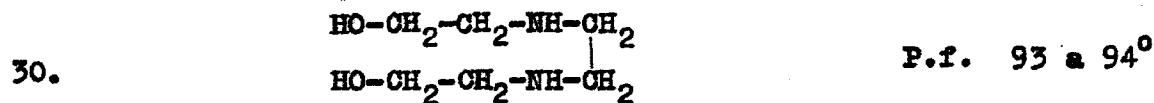


en la cual significan

5.  $R_1$  un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo con, a lo sumo, tres átomos de carbono, o un grupo oximetilo,  $R_2$  un átomo de hidrógeno, o un grupo metilo, y  $n$  un número entero por valor de, a lo sumo 4, pero, de preferencia, 2.
10. Como ejemplos se citan las aminas de la siguiente com posición:



Se obtiene resultados particularmente valiosos con el 1,2-di-(beta-oxietilamino)-etano de la fórmula



206293



Los compuestos de fósforo que están presentes en las soluciones que sirven para la tintura conforme al presente procedimiento, se derivan del ácido ortofosfórico.

Con respecto a la proporción cuantitativa de las mate

5. rias arriba descritas, que están presentes en las soluciones o respectivamente, son utilizadas para su preparación, hay que observar lo siguiente: En tanto que son usados para la preparación colorantes exentos de metal, se recomienda, adicionar la cantidad teóricamente necesaria del medio que desprende metal, o un poco más que ésta. Además, es aconseja
10. ble, disponer más de dos moléculas de amina alifática por gru po que forma complejos metálicos. La cantidad de los iones de fosfato puede determinarse libremente dentro de ámplios límites. Así, ya se logran buenos resultados, si existe en peso
15. aproximadamente una sexta parte de la cantidad de colorante en iones de ortofosfato, mientras que, por otra parte, un exceso mayor tampoco surte ningún efecto desventajoso. Se muestra como prácticamente útil, aproximadamente un tercio hasta el doble en iones de fosfato, referido a la existente cantidad
20. de colorante.

Las soluciones o pastas de estampación, mencionadas al principio, pueden prepararse de diversas maneras, de las cuales, algunas, particularmente convenientes, se citan a continuación; en general puede decirse que se recomienda emplear

25. para la preparación de las pastas de estampación, pero también de las soluciones destinadas para el teñido, particular mente, si se trata de soluciones madre, agua caliente. Para la preparación de las soluciones o pastas de estampación pueden hervir, por ejemplo, las materias siguientes:

30. a).- Compuesto metálico complejo de un o,o'-dioxi- á

206293



o-oxi-o'-carboxiazocolorante, amina sólida alifática, y fosfato trialcalino.

5. b).- Compuesto metálico complejo de un o,o'-dioxi- u o-oxi-o'-carboxiazocolorante, ortofosfato de una amina sólida, y hidróxido alcalino, o exceso de amina.

c).- o,o'-dioxi-, u o-oxi-o'-carboxiazocolorante exento de metal, compuesto metálico complejo de la amina sólida, y fosfato trialcalino.

10. d).- o,o'-dioxi-, u o-oxi-o'-carboxiazocolorante exento de metal, fosfato trialcalino, amina y medio alcalirresistente, que desprende cobre, por ejemplo, un compuesto de cobre alcalino complejo de un ácido oxicarboxílico alifático como ácido láctico ácido cítrico, o particularmente, ácido tártrico

15. En la relación de arriba han de entenderse los conceptos "o,o'-dioxiazocolorante, o -oxi-o'-carboxiazocolorante y amina" naturalmente en el sentido de las definiciones indicadas al principio.

20. La sucesión, en la cual las materias indicadas bajo a) hasta d) son adicionadas al agua es, en la mayoría de los casos, totalmente potestativa, no surtiendo, por regla general, influencia alguna en el resultado. En cambio, es empeorado por regla general el buen resultado, si en la preparación de las soluciones son adicionados, aparte de las materias indicadas, aún otros electrólitos en cantidades dignas de mención,

25. razón por la cual se evita tal adición con ventaja. Por este motivo resulta asimismo indicado, utilizar los colorantes, sin perjuicio de si se trata de productos exentos de o conteniendo metal, no en una forma ajustada mediante sulfato sódico o cloruro sódico a determinada intensidad, sino en la forma, en la

30. cual ya no están contenidas ningunas cantidades de estas sales,

206293



- tales que se pudiese presentar un efecto desventajoso. Este efecto desventajoso consiste, esencialmente, en una perturbación del proceso de disolución que, si bien apenas se presenta en dilución grande, por ejemplo en la concentración que existe usualmente en los baños tintóreos, pudiendo, no obstante, con elevada concentración, como resulta necesaria, por ejemplo, en las soluciones madre, pastas de estampación o, en parte, para la tintorería en aparatos, conducir a la circunstancia de que los colorantes no son disueltos totalmente.
- 5.
10. Los baños tintóreos a emplear conforme al presente procedimiento, son soluciones neutras o, de preferencia, de reacción alcalina. En tanto que la reacción alcalina no se manifiesta sin más - por ejemplo por adición de fosfato trisódico, o presencia de una cantidad suficiente de amina - puede ésta ser causada por adición de materias apropiadas de reacción alcalina, como hidróxidos alcalinos, amoníaco, o más amina. Por las razones indicadas más arriba, resulta, no obstante, en la mayoría de los casos menos aconsejable, utilizar para esta finalidad carbonatos o bicarbonatos alcalinos.
- 15.
20. En vez de preparar los baños tintóreos, soluciones originales, o pastas de estampación, de manera que se recoge individual y sucesivamente en agua las materias que con arreglo a una de las posibilidades a) hasta d) antes mencionadas, entran en consideración, se recomienda, generalmente, en los casos que resulta posible, secar las materias respectivas, o transformarlas entonces en preparados pastosos. Así se pueden por ejemplo, las materias, en cada caso, indicados bajo a) hasta d), mezclar entre sí, en seco, o preparar a base de las mismas mezclas acuosas, o soluciones y concentrar éstas, eventualmente, por evaporación a sequedad.
- 25.
- 30.

206293



Puesto que un número de las aminas sólidas surten un intenso efecto higroscópico en las preparaciones, se muestra con el empleo de las aminas de tal naturaleza para el logro de resultados uniformes, como ventajoso, no mezclar las aminas a las preparaciones, sino solamente adicionarlas en el transcurso de la preparación de las soluciones o pastas de estampación. También para esta índole de preparaciones resultan numerosas posibilidades que pueden derivarse sin dificultad de las definiciones indicadas al principio para los baños tintóreos (compárese, asimismo, las formas de realización a) hasta d), mencionadas más arriba, según las cuales se utiliza una amina libre.

Si las preparaciones -sin perjuicio de si contienen la amina, o no- han de graduarse a determinada intensidad de color, se recomienda, determinar para esta finalidad la cantidad del fosfato alcalino, según necesidad más grande o más pequeña. Aquí los fosfatos alcalinos constituyen los diluentes convenientes para las preparaciones por la razón de que, contrariamente a las adiciones generalmente usuales, como sulfato sódico, no surten efecto desventajoso y que su cantidad puede variar dentro de amplios límites. Pero, además de los fosfatos alcalinos, se puede mezclar, juntamente, asimismo, no-electrolitos como urea o hidratos de carbono hidrosolubles como sacarosa, o dextrina.

El teñido y estampado con las soluciones a utilizar conforme a la invención, se efectúa según métodos, de suyo conocidos, usuales para los colorantes directos.

Por regla general es recomendable, emplear simultáneamente en la preparación de pastas de estampación, aún medios hidrótrofos, particularmente urea. Como sea que los compuestos



metálicos complejos son sensibles a los reductores, por regla general resulta conveniente, evitar espesamiento de estampación, de marcado efecto reductor, como British Gum (goma británica), y utilizar como espesamiento de estampación mucilagos

5. vegetales, como concentración de tragacanto, La estampación, por lo demás, puede llevarse a cabo de modo conocido, de manera que se seca después del estampado de la pasta, vaporizando y aclarando seguidamente. Por regla general, basta con una breve duración de vaporización de aproximadamente 10 a 20 minutos, para obtener estampaciones totalmente fijadas.
- 10.

Según el presente procedimiento se obtiene, de esta manera, coloraciones y estampaciones que se distinguen por buena intensidad de color, pureza de tono y buenas propiedades de solidez.

15. En determinados casos aún puede ser ventajoso, tratar posteriormente las coloraciones o estampaciones obtenibles con arreglo al presente procedimiento, aún con tales medios que aumentan sus solídeces a la humedad. Como productos que mejoran las solídeces a humedad de coloraciones pueden mencionarse, entre otros: Los productos reaccionales de formaldehído con compuestos como cianamida, dicianidamida, dicianidamida, melamina, etc. También entran en consideración tales medios de tratamiento posterior, en cuya preparación no se utiliza ningún formaldehído.
- 20.

25. En los siguientes ejemplos, partes significan partes en peso, los por cientos, porcentajes en peso, en tanto no se indica otra cosa, y las temperaturas están indicadas en grados Celsius.

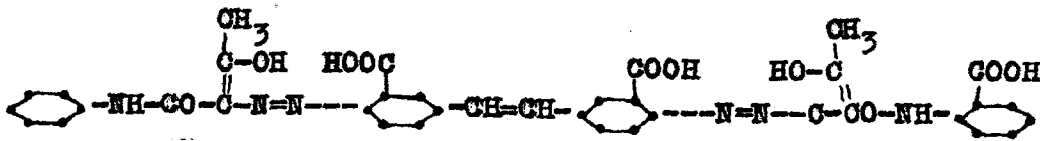
EJEMPLO 1

30. 5 partes del compuesto de cobre del colorante de la

206293



fórmula



5. son íntimamente mezclados como material prensado de un 20 por ciento de contenido seco con 3 partes de fosfato trisódico ( $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) y 2 partes de 1,2-di-(beta-oxietilamino)-etano y secadas a 40-50° en el vacío.

10. Una parte de esta mezcla es disuelta en 1000 partes de agua y seguidamente diluida ulteriormente a 3000 partes en volumen. En el baño tintóreo, así preparado, de 60°, se introduce 100 partes de algodón previamente humectado y se tiñe una hora, en cuya operación se hace subir la temperatura dentro de 20 minutos a 90-95°, adicionando al cabo de 1/2

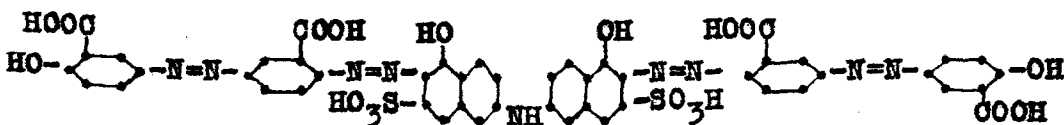
15. hora 30 partes de sulfato sódico cristalizado. Después de aclarar y secar se obtiene una coloración color naranja por dusco de buena solidez a lavado y luz.

20. Si el 1,2-di-(beta-oxietilamino)-etano es substituído por la misma cantidad de ácido aminoacético (glicocola), se llega a un resultado similar.

EJEMPLO 2.

Sobre 1 parte de la preparación de colorante, que consiste de fosfato trisódico, urea, y el compuesto de cobre, por partes iguales, del colorante de la fórmula

25.



30. se vierte una solución de 1 parte de 1,2-di-(beta-oxietilamino)-etano en 3 partes de agua, y se agita. Para la preparación de una solución madre clara se hierve con 400 partes de agua.

206293



Para teñir se diluye esta solución original con agua a 2000 partes en volumen, introduciendo a 50-60°, 100 partes de algodón, previamente humectado. La temperatura es aumentada a ebullición dentro de media hora, moviendo simultáneamente la mercadería. Se hierve durante una hora, adicionando al cabo de 5 y después de 20 minutos cada vez 15 partes de sulfato sódico cristalizado. Después de aclarado y secado se obtiene una coloración azul de buena solidez a luz y lavado.

5.

Si se substituye en la preparación tintórea, arriba descrita, el compuesto de cobre por la misma cantidad del compuesto de cobalto del mismo colorante, se obtiene después del teñido, un azul algo más verdoso, con igualmente buena solidez a luz y lavado.

10.

EJEMPLO 3.

15.

183 partes de 2-aminoetanol son calentadas bajo agitación a 130°, haciendo afluir paulatinamente bajo refrigeración de reflujo 99 partes de 1,2-dicloroetano. Después de terminada la adición se mantiene media hora a 140-150°, enfriando seguidamente a temperatura ambiente. Entonces se añade 80 partes

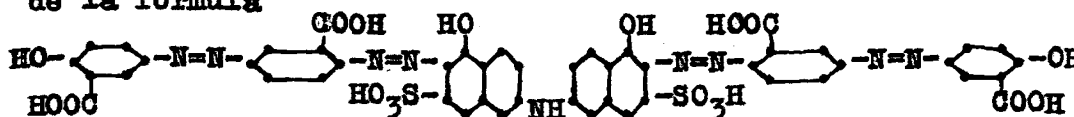
20.

de hidróxido sódico, finamente molido, suspendidas en 300 partes de etanol, y se separa por filtración, al cabo de una agitación de dos horas, del cloruro sódico que se ha segregado. El filtrado, un aceite amarillento, consiste en una mezcla de, principalmente, 1,2-di-(beta-oxietilamino)-etanol y 2-aminoetanol.

25.

1,5 partes de este filtrado son hervidas, juntamente con 1 parte de la preparación tintórea de partes iguales de fosfato trisódico, urea, y compuesto de cobre del colorante de la fórmula

30.



206293



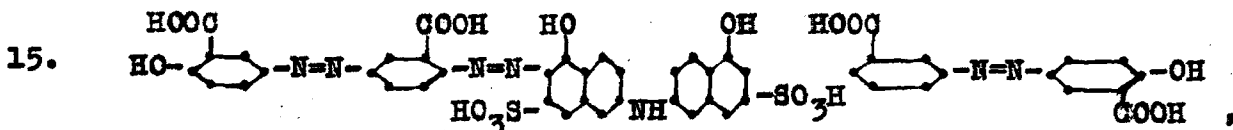
fosfato trisódico, y ácido aminoacético.

Se disuelve 2 partes de esta preparación tintórea en 400 partes de agua. Esta solución madre clara es diluida a 2.000 partes en volumen, y se introduce a 50-60°, 100 partes de algodón prehumectado. Moviendo la mercadería se hace subir simultáneamente la temperatura dentro de media hora a ebullición. Se hierve durante una hora, agregando después de 5 y después de 20 minutos cada vez 15 partes de sulfato sódico cristalizado. Después del aclarado y secado se obtiene una coloración azul de buena solidez a luz y lavado.

5.  
10.

EJEMPLO 4.

Se mezcla por partes iguales el compuesto de cobre del colorante de la fórmula



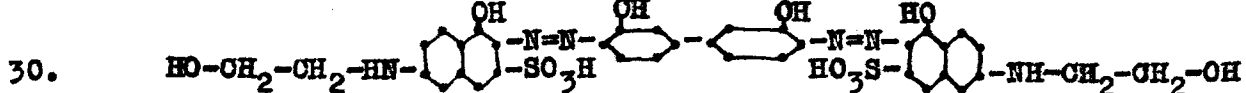
fosfato trisódico, y ácido aminoacético.

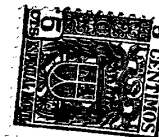
Se disuelve 2 partes de esta preparación tintórea en 400 partes de agua. Esta solución madre clara es diluida a 2.000 partes en volumen y se introduce a 50-60°, 100 partes de algodón prehumectado. Moviendo la mercadería se hace subir simultáneamente la temperatura dentro de media hora a ebullición. Se hierve durante una hora, agregando después de 5 y después de 20 minutos cada vez 15 partes de sulfato sódico cristalizado. Después de aclarar y secar se obtiene una coloración azul de buena solidez a luz y lavado.

20.  
25.

EJEMPLO 5.

El compuesto de cobre del colorante de la fórmula





es mezclado con cantidades iguales de urea y fosfato trisódico.

5. Para la preparación de una clara solución madre se vierte sobre 1 parte de esta preparación tintórea una solución de 1 parte de 1,2-di-(beta-oxietilamino)-etano en 3 partes de agua, haciendo hervir con 200 partes de agua.

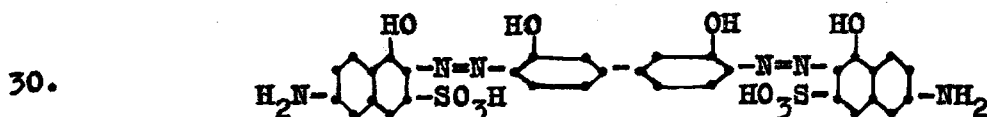
10. Para teñir se diluye esta solución madre con agua a 2.000 partes en volumen, introduciendo a 50-60°, 100 partes de algodón previamente humectado. Moviendo la mercadería, se hace subir simultáneamente la temperatura dentro de media hora a ebullición. Se hierve durante una hora, adicionando después de 5 y después de 20 minutos, cada vez 15 partes de sulfato sódico cristalizado. Después de aclarar y secar se obtiene una coloración azul de eminente solidez a luz y lavado.

15. Al mismo resultado conduce una preparación tintórea que contiene, en lugar del compuesto de cobre del colorante de la fórmula antes indicada, la misma cantidad del producto que ha sido preparado por cuprificación desmetiladora según procedimientos conocidos, a base del producto de copulación obtenido en medio alcalino de 1 mol de 4,4'-diamino-3,3'-dimetoxi-1,1'-difenilo tetrazotado y 2 moles de ácido 2-(beta-oxietilamino)-5-oxinaftalín-7-sulfónico.

25. Si se substituye el compuesto de cobre por la misma cantidad del compuesto de níquel del colorante antes citado, se obtiene una coloración que resulta algo más rojiza y que presenta igualmente una muy buena solidez a luz y lavado.

EJEMPLO 6.

El compuesto de cobre del colorante de la fórmula



206293



es mezclado con la misma cantidad de urea y la cantidad doble de fosfato trisódico ( $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ ).

5. Para la preparación de una clara solución madre se vierte sobre 2 partes de esta preparación tintórea una solución de 4 partes de 1,2-di-(beta-oxietilamino)-etano en 6 partes de agua, haciendo hervir con 400 partes de agua.

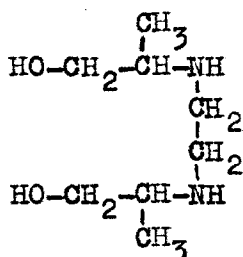
10. Para el teñido se diluye esta solución madre a 2.000 partes en volumen y se introduce a  $50-60^\circ$ , 100 partes de algodón previamente humectado. Se hace subir la temperatura a ebullición, dentro de media hora a ebullición, moviendo a la vez la mercadería. Se hierve durante una hora, en cuya operación se añade después de 5 y después de 20 minutos, cada vez 15 partes de sulfato sódico cristalizado. Después de aclarado y secado se obtiene una coloración azul de eminente solidez a luz y lavado.

15. Al mismo resultado conduce una preparación tintórea que contiene, en vez del compuesto de cobre del colorante de la fórmula antes citada la misma cantidad del producto que ha sido preparado por cuprificación desmetiladora, según procedimientos conocidos, a base del producto de copulación, obtenido en medio alcalino, de 1 mol de 4,4'-diamino-3,3'-dimetoxi-1,1'-difenilo tetrazotado y 2 moles de ácido 2-amino-5-oxinaftalín-7-sulfónico.

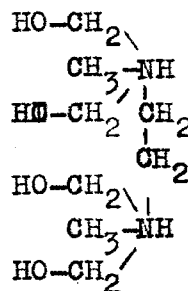
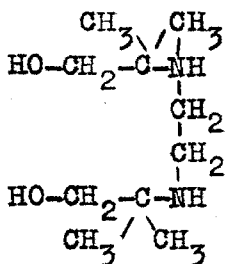
20. Con el mismo efecto puede ser substituido el 1,2-di-beta-oxietilamino-etano por las mismas cantidades de los productos de las siguientes fórmulas

25.

206293



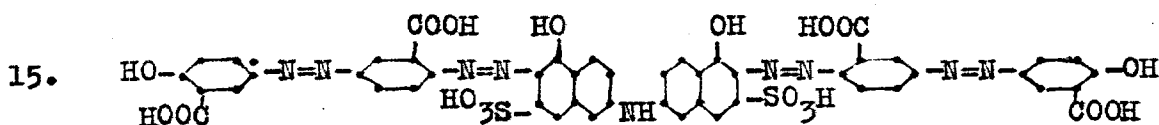
5.



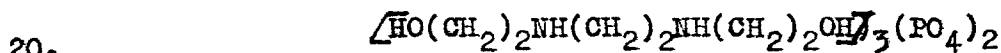
10.

Ejemplo 7

0,5 partes del compuesto de cobre del colorante de la fórmula



son hervidas juntamente con 5 partes de una solución de hidróxido sódico al 10 por ciento y 2 partes del fosfato neutro del 1,2-di-(beta-oxietilamino)-etano de la fórmula



en 200 partes de agua, formando una clara solución madre.

Para el teñido se diluye esta solución madre con agua a 2.000 partes en volumen, introduciendo a 50-60°, 100 partes de algodón, previamente humectado. Se hace subir la temperatura dentro de media hora a ebullición, moviendo simultáneamente la mercadería. Se hierve durante una hora, añadiendo después de 5 y después de 20 minutos, cada vez 15 partes de sulfato sódico cristalizado. Después del aclarado y seca

25.

206293



do se obtiene una coloración azul de buena solidez a luz y lavado.

La preparación del fosfato neutro del 1,2-di-(beta-oxietilamino)-etano se lleva a cabo de la siguiente manera

5.

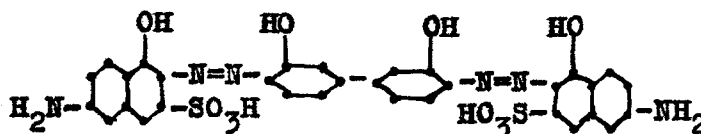
14,8 partes de 1,2-di-(beta-oxietilamino)-etano son disueltas en 200 partes de agua y mezcladas hasta presentarse reacción neutra al tornasol, con ácido fosfórico acuoso, a cuyo efecto se necesitan 30 partes en volumen con el peso específico S=1,155. La solución es concentrada por evaporación en el vacío a sequedad. El nuevo producto representa una masa amarillenta, fácilmente soluble en agua.

10.

EJEMPLO 8.

El compuesto de níquel del colorante de la fórmula

15.



es mezclado por partes iguales con sacarosa y fosfato trisódico.

20.

Para la preparación de una solución madre clara se vierte sobre una parte de esta preparación tintórea una solución de 1 parte de 1,2-di-(beta-oxietilamino)-etano en 3 partes de agua, hirviendo con 200 partes de agua.

25.

Para teñir se diluye esta solución madre con agua a 2.000 partes en volumen, introduciendo a 50-60° 100 partes de algodón previamente humectado. Se hace subir la temperatura, moviendo simultáneamente la mercadería, dentro de media hora a ebullición. Se hierve durante una hora, adicionando después de 5 y después de 20 minutos cada vez 15 partes de sulfato sódico cristalizado. Después de aclarado y secado es ob

30.

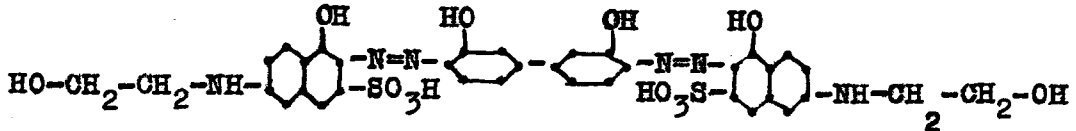


tenida una coloración azul de eminente solidez a luz y lavado.

EJEMPLO 9.

1 parte del colorante de la fórmula

5.



y 1 parte de fosfato trisódico son disueltas en 1.000 partes de agua y diluidas a 3.000 partes en volumen. Seguidamente se ad-

10.

ciona aún 1 parte de cobre de glicola  $\text{Cu}(\text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{COO})_2$  y 2 partes de 1,2-di-(bega-oxietilamino)-etano. Se tife en este baño, 100 partes de algodón durante una hora, a cuyo efecto se hace subir la temperatura dentro de 20 minutos de 60 a 90-95°

15.

, agregando al caso de media hora 30 partes de sulfato sódico cristalizado. Después del agotamiento del baño es aclarada la coloración y secada. Se origina un azul intenso de muy buena solidez a lavado y luz.

Se llega a resultados semejantes, si se utiliza, en lugar del cobre de glicola, tartrato de cobre sódico.

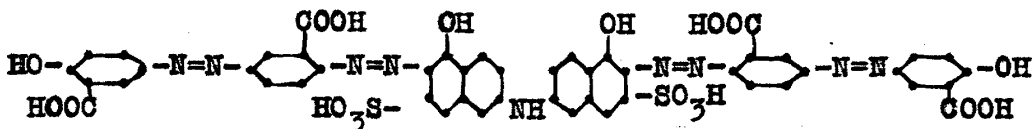
20.

Según el procedimiento de cuprificación posterior usual se obtiene un matiz más rojo, más turbio, de aproximadamente idéntica intensidad.

EJEMPLO 10.

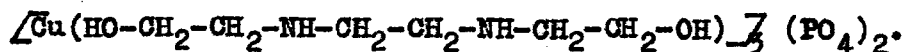
Se mezcla 1 parte del colorante de la fórmula

25.



1,5 partes de 1,2-di-(beta-oxietilamino)-etano y 1,4 partes del complejo de fosfato de cobre de la fórmula

30.



206293



1 Parte de esta preparaci3n tint3rea es disuelta hirviendo en 200 partes de agua. Esta soluci3n madre clara es diluida con agua a 2000 partes en volumen, introduciendo a 50-60° 100 partes de algod3n, previamente humectado. Se hace subir la temperatura, moviendo simult3neamente la mercaderia, dentro de media hora a ebullici3n. Se hierve una hora, aadiendo despu3s de 5 y despu3s de 20 minutos cada vez 15 partes de sulfato s3dico cristalizado. Despu3s de aclarado y secado se obtiene una coloraci3n azul de buena solidez a luz y lavado.

5.  
10.

El complejo de fosfato de cobre antes mencionado, es preparado de la manera siguiente:

A una soluci3n caliente de 34,4 partes de fosfato tris3dico ( $Na_3PO_4 \cdot 10 \cdot H_2O$ ) en 500 partes de agua se adiciona una soluci3n de 37,5 partes de sulfato s3dico cristalizado en 150 partes de agua. Se forma instant3neamente una precipitaci3n azul clara de fosfato de cobre, que es separado por filtraci3n y posteriormente lavado con agua.

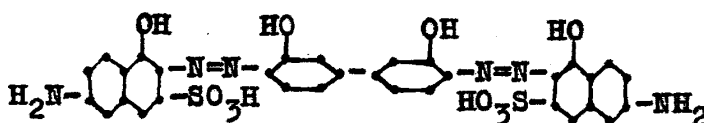
15.

El fosfato de cobre, asi obtenido, es suspendido en 1.000 partes de agua hirviendo y se aade 22 partes de 1,2-di-(beta-oxietilamino)-etano, manteniendo durante 1/2 hora a ligera ebullici3n. La soluci3n de un azul subido es separada por filtraci3n de impurezas insolubles y concentrada en el vacio a sequedad, en cuya operaci3n se va presentando el complejo como polvo azul oscuro.

20.  
25.

EJEMPLO 11.

3 partes del colorante diluido con sulfato s3dico, de la f3rmula



30.

206293



son disueltas en 1.000 partes de agua y la solución es diluida con 2.000 partes de agua. A este baño tintóreo se añade 1,5 partes de tartrato de cobre sódico, 3 partes de fosfato trisódico, y 3 partes de glicocola. Seguidamente se introduce 100 partes de algodón previamente humectado, hace subir la temperatura dentro de 20 minutos a ebullición y adiciona al cabo de 10 minutos de ebullición 30 partes de sulfato sódico cristalizado. Se tñe aún media hora, hasta que el baño queda prácticamente agotado, se aclara y se se ca.

Se obtiene una coloración azul y verdosa, que es más pura y de la misma intensidad, como una coloración producida según los procedimientos de cuprificación posterior usuales.

En lugar del colorante diluido con sal, se puede ventajosamente partir, asimismo, de producto concentrado y mezclar éste con el fosfato trisódico, en cuya operación se obtiene un preparado más fácilmente soluble.

También resulta posible, adicionar mezclando al colorante, así diluido, la glicocola y el tartrato de cobre sódico igualmente, por lo cual se obtiene un producto que resulta asimismo bien soluble.

El tartrato de cobre sódico puede substituirse, sin más dificultad por otro complejo de cobre álcalirresistente como, por ejemplo, cobre de ácido láctico; la presencia simultánea de iones de fosfato y de glicocola, no obstante, es necesaria, ya que, de lo contrario, se van originando coloraciones más débiles; en cambio, puede substituirse la glicocola por partes iguales de 1,2-di-(beta-oxietilamino)-etano.

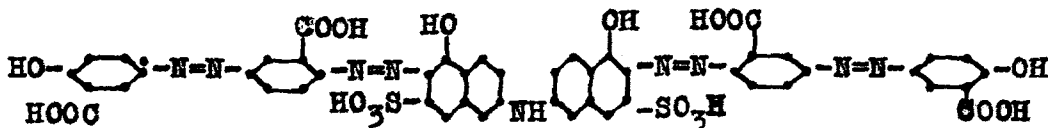
206293



EJEMPLO 12.

1 parte del colorante de la fórmula

5.



es disuelta en 100 partes de agua. De esta solución madre se adiciona 50 partes al baño tintórico, graduando la temperatura a 60°. Después de la adición de 50 partes de una solución

10.

de 2 partes de tartrato de cobre sódico, y 2 partes de 1,2-di-(beta-oxietilamino)-etano y 1 parte de fosfato trisódico en 100 partes de agua, se introduce 100 partes de algodón previamente humectado en el baño tintórico y se tinte en total una

15.

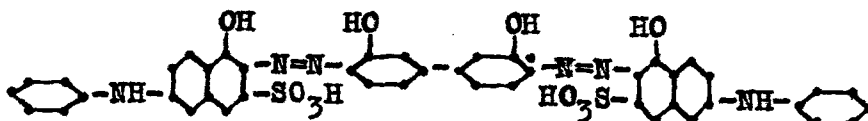
hora, a cuyo efecto se hace subir la temperatura dentro de 20 minutos a 90-95°, agregando al cabo de media hora 30 partes de sulfato sódico cristalizado.

Se va formando una rica coloración azul de muy buena solidez a luz y lavado.

EJEMPLO 13.

20.

1 parte del colorante de la fórmula



es mezclada con 3 partes de fosfato trisódico, 2 partes de tartrato de cobre sódico, y 2 partes de 1,2-di-(beta-oxietilamino)-etano. 4 partes de esta preparación son disueltas en 3.000 partes de agua y, después de que la solución ha quedado enfriada a aproximadamente 40-50°, se introduce 100 partes de algodón, previamente humectado, en este baño tintórico y se tinte bajo paulatino aumento de caldeo hasta que el baño

30.



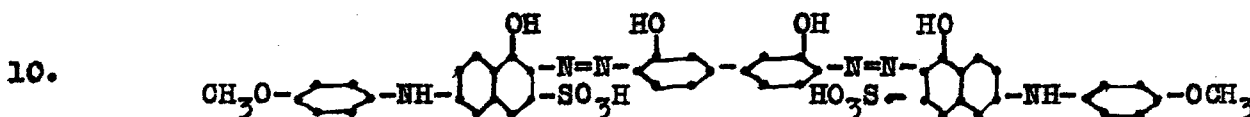
queda agotado, lo cual ocurre a, aproximadamente, 90-95°.

Se obtiene una coloración azul verdosa, de excelente solidez a lavado y luz, que es mucho más intensa que una coloración producida con la misma cantidad de colorante según el procedimiento de cuprificación posterior usual.

5.

EJEMPLO 14.

En lugar del colorante indicado en el ejemplo 13, se utiliza el colorante de la fórmula

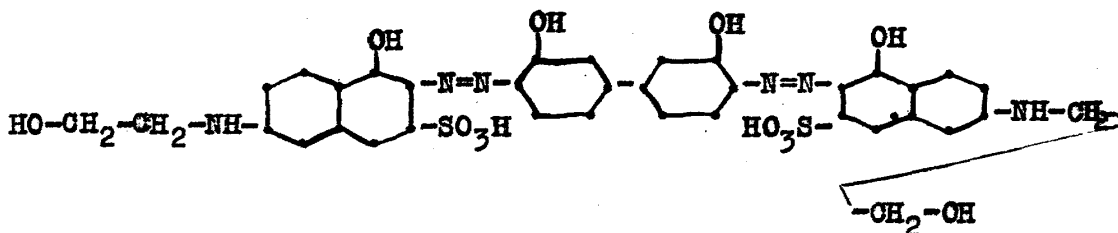


y se obtiene conforme al mismo procedimiento una coloración igualmente azul de eminentes solideces totales.

EJEMPLO 15.

15.

5 partes del compuesto de cobre del colorante



20.

son mezcladas con 15 partes de fosfato trisódico y 150 partes de urea, y hervidas, juntamente con 30 partes de una mezcla de, principalmente, 1,2-di-(beta-oxietilamino)-etano y 2-aminoetanol (preparado como en el ejemplo 3) en 300 partes de agua. La mezcla es amasada en 500 partes de concentración de

25.

tragacanto neutralizada (60/1000) y estampada sobre algodón. Después de la estampación es secada la mercadería y vaporizada 10 minutos. Después de aclarar a fondo con agua fría se obtiene una estampación azul y de excelente solidez a luz y lavado.

30.

Si se substituye, en el ejemplo anterior, el compues

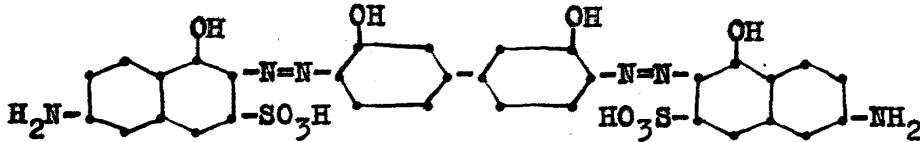
206293



to de cobre del colorante por la misma cantidad del compues-  
to de níquel del mismo colorante, entonces resultan con idénti-  
cas solideces las estampaciones algo más rojizas.

EJEMPLO 16.

5. 5 partes del colorante



son hervidas con 5 partes de tartrato de cobre sódico, 10  
10. partes de fosfato trisódico, y 150 partes de urea, juntamen-  
te con 30 partes de 1,2-di-(beta-oxietilamino)-etano, en 305  
partes de agua. La mezcla es incorporada bajo agitación en  
500 partes de concentración de tragacanto, neutralizada  
(60/1000) y estampada sobre algodón. Después del estampado  
15. es secada la mercadería y vaporizada 10 minutos. Después del  
aclarado a fondo con agua fría, se obtiene una estampación  
azul de excelente solidez a luz y lavado.

Con el mismo éxito puede ser substituido el compues-  
to de cobre, por la misma cantidad del compuesto de níquel  
20. del mismo colorante.

La invención, dentro de su esencialidad, podrá ser  
llevada a la práctica en otras variantes de realización que  
difieran en detalle de las indicadas a título de ejemplos,  
empleando los medios, proporciones, tiempos y temperaturas  
25. más convenientes a cada caso; por quedar todo ésto comprendi-  
do dentro del espíritu del invento.

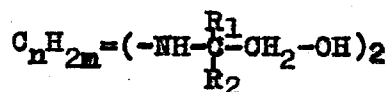
206293



N O T A

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

- 1ª.- PROCEDIMIENTO PARA EL TENIDO Y ESTAMPACION DE MATERIALES CONTENIENDO CELULOSA", con compuestos metálicos, de suyo difícilmente solubles en agua, de colorantes azoicos, caracterizado porque se utilizan baños tintóreos o pastas de estampación, neutros hasta alcalinos, que contienen un colorante que forma complejos metálicos conteniendo, a lo menos, dos grupos azo, y entre los mismos, por lo menos, un grupo o,o'-dioxiazó o grupo o-oxi-o'-carboxiazó, cuyos compuestos metálicos complejos de suyo son difícilmente solubles en agua, una amina sólida, de preferencia alifática, que presente, a lo menos, un grupo amino, separado de un grupo-OH por dos átomos de carbono, aniones del ácido ortofosfórico y un compuesto alcalirresistente de un metal de uno de los números atómicos 27 a 29, de preferencia, uno, en el cual el metal está enlazado con, por lo menos, una de las materias ya mencionadas.
- 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado por el empleo de baños tintóreos o pastas de estampación, que contienen una amina alifática, libre de grupos ácidos, que presenta, a lo menos, un grupo amino, separado de un grupo-OH por dos átomos de carbono, pero de preferencia una base de la composición



206293



en la cual significan

R<sub>1</sub> un átomo de hidrógeno, un grupo alcoxi con, a lo sumo, tres átomos de carbono, o un grupo oximetilo,

R<sub>2</sub> un átomo de hidrógeno, o un grupo metilo, y

5. n un número entero, por valor de, a lo sumo 4, pero de preferencia, 2.

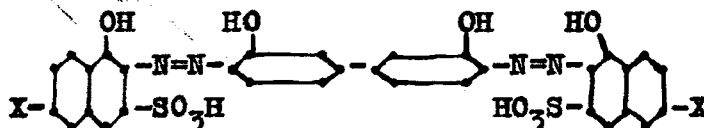
3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado por el empleo de baños tintóreos o pastas de estampación, que contienen cobre como metal que forma complejos.

10.

4ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado por el empleo de baños tintóreos o pastas de estampación que contienen níquel como metal que forma complejos.

15.

5ª.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1ª a 4ª, caracterizado porque se emplea colorantes o,o'-dioxiazicos, particularmente tales de la fórmula



20.

en la cual X significa un grupo amino, eventualmente substituido.

6ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado porque las soluciones o pastas de estampación neutras hasta alcalinas, apropiadas para teñir o estampar materiales conteniendo celulosa, contienen un colorante que forma complejos metálicos conteniendo, a lo menos, dos grupos azo y, entre ellos, a lo menos, un grupo o,o'-dioxazo, o grupo o-oxi-o'-carboxiazo, cuyos compuestos metálicos complejos, de suyo son difícilmente solubles en agua, una amina estable, de preferencia alifática, que presenta, a lo menos, un grupo

25.

30.

206293



5. amino, separado de un grupo-OH por dos átomos de carbono, aniones del ácido ortofosfórico y un compuesto alcalirresistente de un metal de uno de los números atómicos 27 al 29, de preferencia uno, en el cual el metal está enlazado con, a lo menos, una de las materias ya mencionadas.

10. 7ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 6ª, caracterizado porque las preparaciones tintóreas apropiadas para teñir y estampar materiales conteniendo celulosa, contienen un colorante que forma complejos metálicos, conteniendo, a lo menos, dos grupos azo y, entre ellos, a lo menos, un grupo o,o'-dioxiazó, o grupo o-oxi-o'-carboxiazó, cuyos compuestos metálicos complejos, de suyo son difícilmente solubles en agua, una amina estable, de preferencia alifática, que presenta, a lo menos, un grupo amino, separado de un grupo-OH por dos átomos de carbono, aniones del ácido ortofosfórico y un compuesto alcalirresistente de un metal de uno de los números atómicos 27 al 29, de preferencia uno en el cual el metal está enlazado, a lo menos, con una de las materias ya mencionadas.

20. 8ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 7ª, caracterizado porque las preparaciones adecuadas para el teñido y estampado de materiales conteniendo celulosa, contienen un colorante que forma complejos metálicos conteniendo, a lo menos, dos grupos azo y, entre los mismos, a lo menos, un grupo o,o'-dioxiazó, o grupo o-oxi-o'-carboxiazó, cuyos compuestos metálicos complejos son de suyo difícilmente solubles en agua, aniones del ácido ortofosfórico, y un compuesto alcalirresistente de un metal de uno de los números atómicos 27 al 29, de preferencia uno, en el cual el metal está enlazado, a lo menos, con una de las mate

25.

30.

206293



rias ya mencionadas.

9º.- Procedimiento para el teñido y estampación de materiales conteniendo celulosa.

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

Madrid, a 14 de noviembre de 1952.-

P.a. JAIME SERN

D. P.