



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

206.294

por "PROCEDIMIENTO PARA EL TENIDO Y ESTAMPACION DE MATERIA
LES CONTENIENDO CELULOSA", a favor de la firma suiza, CIBA,
Société Anonime, de Basilea (Suiza).

- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

Se ha encontrado que, materiales conteniendo celulosa, pueden ser teñidos o estampados de un modo valioso, si se utilizan baños tintóreos o, respectivamente, pastas de estampación, neutros hasta alcalinos, que contengan un colorante conteniendo, a lo menos, dos grupos azo, que forma complejos metálicos, cuyos compuestos metálicos complejos, de suyo son difícilmente solubles en agua, una amina, de preferencia alifática, que presenta, a lo menos, un grupo amino, separado de un grupo -OH por dos átomos de carbono, aniones conteniendo fósforo, que se derivan de ácidos fosfóricos con, a lo menos, dos átomos de fósforo en la molécula de ácido, particularmente tales de la composición



en la cual m simboliza un número entero por valor de, a lo

15. menos, 2, y un compuesto álcalirresistente de un metal de uno

206294



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 rias ya mencionadas.

5. De los datos anteriores resulta que se puede emplear para la preparación de los baños tintóreos, o los compuestos metálicos complejos acabados, o las mezclas de formación de los mismos.

10. En el caso citado en último lugar se utiliza, por ejemplo, baños tintóreos o pastas de estampación neutros hasta al calinos, 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, aniones conteniendo fósforo, que se derivan de ácidos fosfóricos con, a lo menos, dos átomos de fósforo en la molécula de ácido, particularmente tales de la composición



15. en la cual m significa un número entero por valor de, a lo menos, 2, un compuesto áloalirresistente 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 sub tancias ya mencionadas, y un colorante que forma complejos metálicos, pero exento de metal, presentando, a lo menos, dos grupos azo, cuyos compuestos metálicos complejos, son de suyo difícilmente solubles en agua.

20. En tanto que están presentes los complejos metálicos acabados para la preparación de los baños tintóreos o pastas de estampación, se utiliza, por ejemplo, baños tintóreos neu tros 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

25. En tanto que están presentes los complejos metálicos acabados para la preparación de los baños tintóreos o pastas de estampación, se utiliza, por ejemplo, baños tintóreos neu tros 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

30. En tanto que están presentes los complejos metálicos acabados para la preparación de los baños tintóreos o pastas de estampación, se utiliza, por ejemplo, baños tintóreos neu tros 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 de ácidos fosfóricos con, a lo menos, dos átomos de fósforo en la molécula de ácido, particularmente tales de la composición



5. en la cual m significa un número en el valor de, a lo menos 2, y un compuesto metálico complejo, de suyo difícilmente soluble, de un colorante que presenta, a lo menos, dos grupos azo, que contiene uno de los metales con los números atómicos 27 al 29, en enlace complejo.
10. Los baños tintóreos pueden montarse, en general, o directamente en la concentración necesaria para la tintura, o ventajosamente por dilución de así llamadas soluciones madre que corresponden a las composiciones antes detalladas, conteniendo, no obstante, las mencionadas materias en elevada concentración, excesivamente intensa para el teñido usualmente.
15. Los colorantes que son utilizados para la preparación de las pastas de estampación o soluciones pueden emplearse, como ya ha sido indicado, como compuestos metálicos complejos de los metales con los números atómicos 27 al 29, o en estado exento de metal en enlace complejo, juntamente con un medio alcalirresistente que cede uno de estos metales. Como metales entran en cuenta cobalto o, particularmente, níquel y cobre, ante todo el último. Como medios alcalirresistentes que ceden metal, han de considerarse aquellos compuestos metálicos que, si bien no son transformados en las soluciones alcalinas como son usuales en los métodos de teñido directo, usuales, en el hidróxido, resultan, no obstante, aptos para metalizar los colorantes.
20. Los colorantes contienen, a lo menos, dos grupos azo y, a lo menos, un grupo que forma complejos, y están en la
- 25.
- 30.



forma de sus complejos de cobalto, de níquel, y de cobre, difícilmente solubles en agua, resultando, por lo tanto, inadecuados para el teñido según el procedimiento de tintera directa usual.

5. Los colorantes pueden contener, como grupos metalizados o metalizables, por ejemplo, agrupaciones -o,o'-dioxiazoicas, o agrupaciones - o-oxi-o'-carboxiazoicas, eventualmente, asimismo, grupos entre sí distintos metalizados, o respectivamente, metalizables. Se obtiene resultados particularmente valiosos con colorantes que contienen como grupo metalizable o metalizado, una agrupación - -o-oxiaril-o'-carboxiazoica, o una agrupación - o,o'-dioxiazoica, con a lo menos, un grupo oxi, enlazado con un átomo de arilcarbono.
- 10.

15. Los colorantes y sus compuestos de cobalto, de níquel, o de cobre, que aquí entran en consideración, pueden prepararse según métodos, de suyo conocidos. Colorantes apropiados que corresponden a las definiciones ya facilitadas, particularmente los exentos de metal, por lo demás son conocidos en gran número. Entre los citados en último lugar, pueden utilizarse, por decirlo así, todos aquellos como tales o como complejos de cobalto, de níquel, o de cobre, del modo indicado, que dan compuestos metálicos difícilmente solubles, pero que pueden utilizarse según los conocidos procedimientos de metalizado posterior, para teñir fibras celulósicas.
- 20.

25. Para la preparación de las soluciones o pastas de estampación, a emplear según el presente procedimiento, resulta conveniente que los grupos ácidos inonógenos existentes en los colorantes, es decir, particularmente los grupos de ácido sulfónico y de ácido carboxílico (en tanto que los citados en último lugar no están comprendidos en la formación de complejos
- 30.

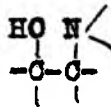
206294



jos) como sales de metal alcalinas.

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

5.



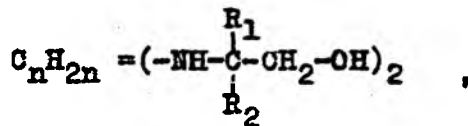
10.

Como ejemplos se citan: monoetanolamina, ácido amino acético, ácido beta-oxietilaminoacético, amida del ácido 2-amino-1-oxibenzol-4-sulfónico.

15.

En algunos casos han de emplearse, como se desprende de las indicaciones facilitadas al principio, aminas sólidas, por ejemplo, tales cuyo punto de fusión queda situado encima de 50°. Como ventajosas se muestran, por ejemplo, en todos los casos, las aminas de la composición

20.



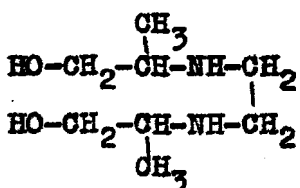
en la cual significan

25.

- R₁ un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo con, a lo sumo, tres átomos de carbono, o un grupo oximetilo,
- R₂ un átomo de hidrógeno, o un grupo metilo, y
- n un número entero por valor de, a lo sumo 4, pero de preferencia, 2.

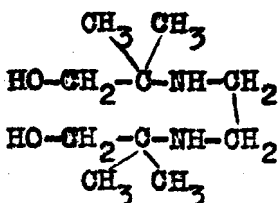
Como ejemplos se mencionan las aminas de la composición siguiente:

206294



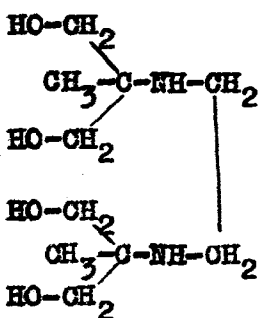
punto fusión 136 hasta 139°

5.



punto fusión 177 bis 181°

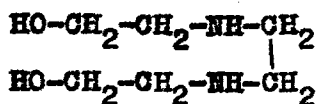
10.



punto fusión 154 hasta 157°

15.

Resultados particularmente valiosos son obtenidos con el 1,2-di-(beta-oxietilamino)-etano de la fórmula



punto fusión 93 hasta 94°.

20.

Los compuestos de fósforo, presentes en las soluciones que sirven para teñir y estampar, según el presente procedimiento, se derivan de ácidos polifosfóricos. Pueden emplearse, por ejemplo, compuestos que se derivan del ácido pirofosfórico, o de ácidos polifosfóricos superiores, como

25.



Con respecto a la proporción cuantitativa de las materias arriba descritas que están presentes en las soluciones, o respectivamente, que son utilizadas para la preparación de las mismas, hay que observar lo siguiente: En tanto que se usan colorantes exentos de metal para la preparación,

30.



- es recomendable, adicionar la cantidad teóricamente necesaria del medio que cede metal, o un poco más que ésta. Es aconsejable, además, emplear más de dos moléculas de amina alifática por grupo que forma complejos metálicos. La cantidad de los aniones conteniendo fósforo, es libremente elegible dentro de amplios límites. Así, ya se logran buenos resultados, si existe, con respecto al peso, aproximadamente una sexta parte de la cantidad de colorante en iones de piro-, o polifosfato, mientras que, por otra parte, también un exceso mayor no surte ningún efecto desventajoso. Como prácticamente conveniente se muestra, aproximadamente, un tercio hasta un doble en iones conteniendo fósforo, referido a la cantidad de colorante existente.
- 5.
- 10.

Las soluciones y pastas de estampación, definidas al principio, pueden ser preparadas de diversas maneras, de las cuales se citarán a continuación unas cuantas, como particularmente convenientes; de un modo general puede decirse que es recomendable, utilizar para la preparación de las pastas de estampación, pero asimismo, de las soluciones destinadas para el teñido, particularmente, si se trata de soluciones madre, agua caliente. Para la preparación de las soluciones, o pastas de estampación, pueden servir, por ejemplo, las siguientes materias:

15.

20.

- a).- Compuesto metálico complejo del colorante, amina alifática y pirofosfato alcalino ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$), o un polifosfato alcalino.
- 25.
- b).- Compuesto metálico complejo del colorante, pirofosfato o polifosfato de la amina y hidróxido alcalino, o amina en exceso.
- 30.
- c).- Colorante exento de metal, compuesto metálico complejo

206294



de la amina y pirofosfato alcalino, o polifosfato alcali
no.

5. d) Colorante exento de metal, amina y pirofosfato de cobre
alcalino (por ejemplo $3\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 + \text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$).
- e) Colorante exento de metal y producto de transposición de
pirofosfato de cobre ($\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$) con amina.
- f) Colorante exento de metal, pirofosfato alcalino, o un po
lifosfato alcalino, amina y un medio álcáirresistente
que cede cobre, por ejemplo, compuesto de cobre alcalino
10. complejo de un ácido oxicarboxílico alifático, como el
ácido láctico, ácido cítrico o, particularmente, ácido
tártrico.

15. En la composición anterior, los conceptos de "colo
rante" y "amina" han de entenderse, naturalmente, en el sen
tido de las definiciones facilitadas al principio.

20. El orden, en el cual las materias indicadas bajo a)-
f), son adicionadas al agua, las más veces es del todo potes
tativo y no surte, por regla general, ningún efecto sobre el
resultado. En cambio, por regla general, es empeorado el resul
tado bueno, si en la preparación de las soluciones son adi
cionadas, además de las materias indicadas, aún otros electró
litos en cantidades dignas de mencionarse, razón por la cual
se evita con ventaja tal adición. Por esta razón resulta indi
cado, asimismo, utilizar los colorantes, ya sea que se trate
25. de productos exentos de metal, ya sea de productos contienien
do metal, no en una forma graduada mediante sulfato sódico o
cloruro sódico a una determinada intensidad, sino en la for
ma, en la cual son segregados usualmente en la preparación,
y en que ya no contienen tales cantidades de estas sales que
30. se vaya manifestando un efecto desventajoso. Este efecto des



5. ventajoso consiste, esencialmente, en una perturbación del proceso de disolución, que, si bien apenas se presenta con dilución grande, por ejemplo, con la concentración existente usualmente en los baños tintóreos, no obstante, puede conducir con concentración elevada como resulta necesaria, por ejemplo en las soluciones madre, pastas de estampación, o en parte para la tintorería en aparatos, a la circunstancia de que los colorantes no son totalmente disueltos.

10. Los baños tintóreos a emplear según el presente procedimiento, son soluciones de reacción neutra o, de preferencia, alcalina. En tanto que la reacción alcalina no se presenta sin más, por ejemplo en virtud de adición de polifosfato o presencia de una cantidad suficiente de amina, puede ésta ser provocada por adición de materias convenientes de reacción alcalina, como hidróxidos alcalinos, amoníaco, o más amina. Pero, en la mayoría de los casos es menos recomendable, por las razones citadas más arriba, utilizar para esta finalidad carbonatos, o bicarbonatos alcalinos.

15. En lugar de preparar los baños tintóreos, soluciones madre, o pastas de estampación, de modo que se recoge las materias que conforme a una de las posibilidades mencionadas arriba bajo a) hasta f), entran en consideración, separada y sucesivamente en agua, en general, es recomendable, secar las materias respectivas, donde sea posible, o transformarlas en tonces en preparaciones pastosas. Así se puede, por ejemplo, mezclar entre sí las diferentes materias indicadas bajo a) hasta f), secas, o preparar a base de las mismas mezclas o soluciones acuosas y concentrar éstas, eventualmente, por evaporación a sequedad.

20. En que algunas de las aminas que según el invento en

25.

30.



- tran en cuenta, son líquidas, y que un número de las aminas sólidas surten un intenso efecto higroscópico en las preparaciones, se muestra como ventajoso con empleo de las aminas de esta naturaleza para el logro de resultados homogéneos,
5. no mezclar las aminas con las preparaciones sólidas, sino adicionarlas sólo en la preparación de las soluciones o pastas de estampación. También para esta clase de preparaciones resultan numerosas posibilidades que pueden derivarse sin dificultad de las definiciones facilitadas al principio para los baños tintóreos (compárese, asimismo, las formas de realización a) hasta f), mencionadas anteriormente, según las cuales se utiliza una amina libre). Así se muestran, por ejemplo, como valiosas, aquellas preparaciones que contienen un compuesto de cobalto, de cobre, o de níquel, complejo, de suyo difícilmente soluble, de un colorante conteniendo, a lo menos, dos grupos azo y un pirofosfato alcalino.
- 10.
- 15.

- Si las preparaciones -sin perjuicio de que contengan la amina o no- han de ajustarse a determinada intensidad de color, se recomienda, determinar para esta finalidad, la cantidad del piro o polifosfato alcalino, según necesidad, más grande o más pequeña, en tanto que la preparación contiene un tal, y donde esto no ocurre, es decir, donde los iones de fosfato son adicionados en otra forma (por ejemplo, como pirofosfato de cobre sódico), adicionar, en caso de necesidad, otro fosfato alcalino. Fosfatos alcalinos de la índole indicada, constituyen aquí, por esta razón, los diluentes más convenientes para las preparaciones, debido a que, en contraposición a las adiciones usuales, por regla general, como sulfato sódico, no surten ningún efecto perjudicial y que su cantidad puede variar dentro de amplios límites. Pero, aparte de
- 20.
- 25.
- 30.

206294



los fosfatos alcalinos, o en su lugar, resulta posible adi
cionar, a la mezcla, también no-electrólitos, como urea o
hidratos de carbono, hidrosolubles, como sacarosa o dextrina.

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

10. En la preparación de pastas de estampación es recomen
dable, en general, utilizar simultáneamente aún medios hidró
tropos, particularmente urea. Como sea que los compuestos me
tálicos complejos son sensibles frente a los reductores, por
regla general, conviene evitar espesamientos de estampación,
de efecto reductor, como British Gum (goma británica), em
pleando como espesamiento de estampación mucílagos vegetales
como espesamiento de tragacanto. Por lo demás, se puede lle
15. var a cabo la estampación del modo usual, de modo que después
de la aplicación de la pasta se seca, se vaporiza y, seguida
mente, se aclara. Por regla general, basta con una duración
de vaporización relativamente breve, de aproximadamente 10-20
minutos, para obtener estampaciones totalmente fijadas.

20. Con arreglo al presente procedimiento son obtenidas,
de esta manera, coloraciones y estampaciones que se distin
guen por buena intensidad de color, pureza del tono y buenas
propiedades de solidez.

25. En determinados casos, aún puede ser ventajoso, tra
tar posteriormente las coloraciones o estampaciones obtenibles
conforme al presente procedimiento, aún con tales medios que
aumentan sus solideces a la humedad. Como productos que mejo
ran las solideces a la humedad de coloraciones, pueden mencio
narse, entre otros: Los productos de reacción de formaldehído
30. con compuestos como cianamida, diciandiamida, diciandiamidina,

206294



melamina, etc. También entran en consideración tales medios de tratamiento posterior, en cuya preparación no se emplea ningún formaldehído.

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

EJEMPLO 1.

10. 5 partes del compuesto de cobre del colorante de la fórmula



15. son íntimamente mezcladas como material prensado con un 20 por ciento de contenido seco, con 2 partes de pirofosfato sódico, y dos partes de 1,2-di-(beta-oxietilamino)-etano, y secadas en el vacío a 40 - 50°.

20. Una parte de esta mezcla es disuelta en 1.000 partes de agua, siendo seguidamente diluida ulteriormente, hasta 3.000 partes en volumen. En el baño tintóreo con temperatura de 60°, preparado de este modo, se introduce 100 partes de algodón, previamente humectado y se tinte una hora, a cuyo efecto es aumentada la temperatura dentro de 20 minutos a

25. 90-95°, adicionándose después de media hora 30 partes de sulfato sódico cristalizado. Después de aclarar y secar se obtiene una coloración color naranja, pardusco, de buena solidez a lavado y luz.

30. Si se substituye el 1,2-di-(beta-oxietilamino)-etano por la misma cantidad de ácido aminoacético (glicocola), se

206294

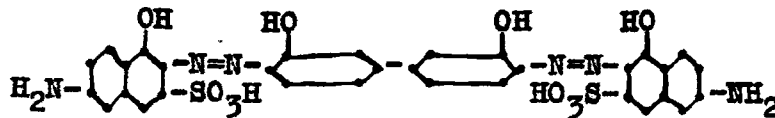


llega a un resultado parecido.

EJEMPLO 2.

Se mezcla por partes iguales, pirofosfato sódico cristalizado, urea y el compuesto de cobre del colorante de la fórmula

5.



10.

Sobre 1 parte de esta preparación de colorante se vierte 1 partes de 2-aminoetanol, convirtiéndolas, por ebullición, con 280 partes de agua en una solución madre clara.

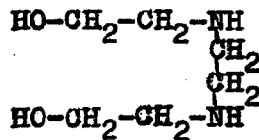
Para teñir es diluida esta solución madre a 2.000 partes en volumen, introduciendo a 50-60°, 100 partes de algodón previamente humectado. Se hace subir la temperatura en 1/2 hora a ebullición, mientras se mueve la mercadería. Se hierve durante una hora, adicionando, al cabo de 5 y después de 20 minutos, cada vez 15 partes de sulfato sódico cristalizado. Después de aclarado y secado se obtiene una coloración azul de eminente solidez a luz y lavado.

15.

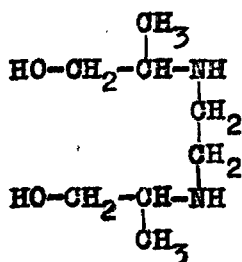
20.

Con el mismo efecto puede substituirse el 2-aminoetanol, por soluciones acuosas que contienen, cada una, 1 parte de los productos de la siguiente fórmula

25.



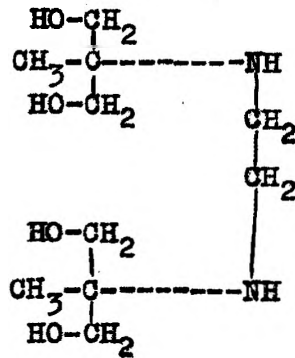
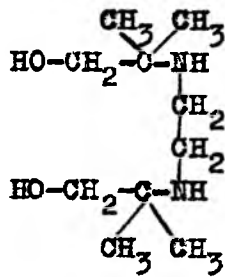
30.



206294



5.



EJEMPLO 3.

10.

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

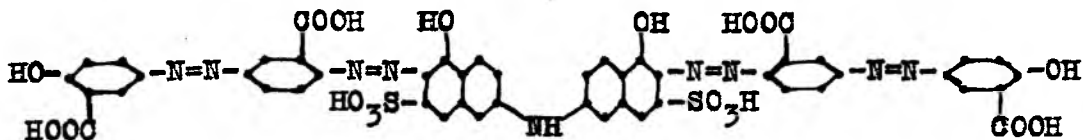
15.

adiciona 80 partes de hidróxido sódico, finamente molido, suspendido en 300 partes de etanol, separando por filtración después 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.

20.

1,5 partes de este filtrado son hervidas, juntamente con 1 parte de la preparación tintórea a base de partes iguales de pirofosfato sódico cristalizado, urea, y del compuesto de cobre del colorante de la fórmula

25.



con 200 partes de agua, hasta formar una solución madre clara.

30.

Para el teñido es diluida esta solución madre con

206294

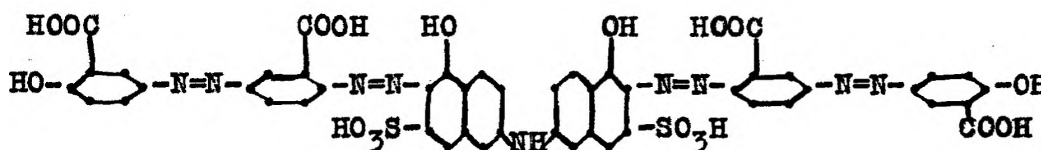


5. agua a 2.000 partes en volumen, introduciendo a 50-60°, 100 partes de algodón previamente humectado. Mientras que se mueve la mercadería, se hace subir la temperatura dentro de media hora a ebullición. Se hierve durante una hora, a cuyo efecto se adiciona, después de 5 y después de 20 minutos, cada vez 15 partes de sulfato sódico cristalizado. Después de aclarado y secado se obtiene una coloración azul de buena solidez a luz y lavado.

10. Con el mismo éxito puede ser substituido el pirofosfato sódico por tripolifosfato sódico (Na₅P₃O₁₀), o por tetrapolifosfato hexasódico (Na₆P₄O₁₃).

EJEMPLO 4.

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



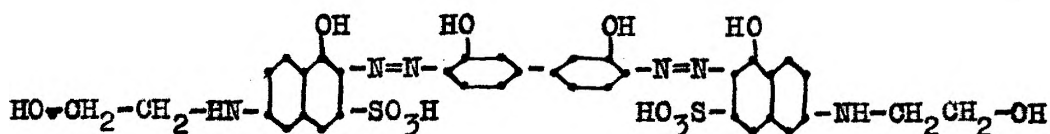
pirofosfato sódico cristalizado y ácido aminoacético.

20. Se disuelve 2 partes de esta preparación tintórea en 400 partes de agua. Esta solución madre clara es diluida a 2000 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, 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 buena solidez a luz y lavado.

30. EJEMPLO 5.

El compuesto de cobre del colorante de la fórmula

206294



es mezclado con idénticas cantidades de urea y pirofosfato sódico cristalizado.

5.

Para la preparación de una solución madre clara 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 y se hace hervir con 200 partes de agua.

10.

Para el teñido es diluida esta solución madre con agua a 2.000 partes en volumen, introduciendo a 50 - 60° 100 partes de algodón previamente humectado. En tanto que se mueve la mercadería, se hace subir la temperatura dentro de media hora a ebullición. Se hierve durante una hora, en cuya operación se adiciona, 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 arriba citada, la misma cantidad del producto que ha sido preparado por cuprificación desmetilizadora con arreglo a 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-oxinaftalin-7-sulfónico.

20.

25.

Si se substituye el compuesto de cobre por la misma cantidad del compuesto de níquel del colorante arriba mencionado, se obtiene una coloración que resulta algo más rojiza y que presente, igualmente, una muy buena solidez a luz y la

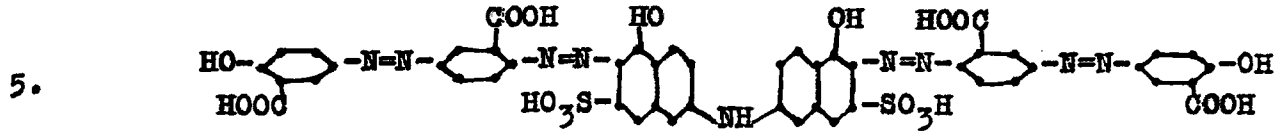
30.

206294

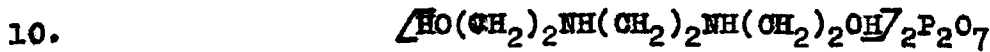


vado.

EJEMPLO 6a



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



en 200 partes de agua, convirtiéndolas así en una solución madre clara.

15. 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. La temperatura es aumentada 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 de aclarado y secado se

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

La preparación del pirofosfato neutro del 1,2-di-(beta-oxietilamino)-etano tiene lugar del siguiente modo:

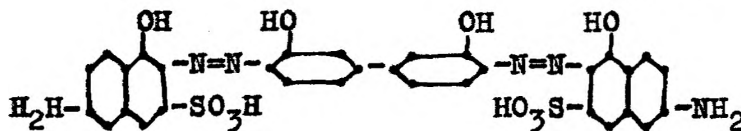
25. 17,8 partes de ácido pirofosfórico son disueltas en 200 partes de agua. Se adiciona 1,2-di-(beta-oxietilamino)-etano hasta reacción neutra al tornasol, a cuyo efecto hacen falta 29,6 partes. La solución es concentrada por evaporación en el vacío a sequedad. El nuevo producto representa una masa cerosa, higroscópica, amarilla.

EJEMPLO 7.

30. El compuesto de níquel del colorante de la fórmula



206294



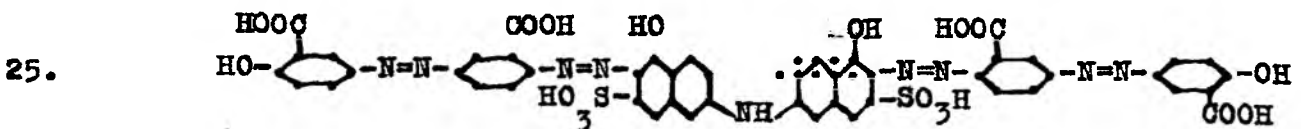
5. es mezclado por partes iguales con sacarosa y pirofosfato sódico cristalizado.

Para la preparación de una clara solución madre 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 y se hierve con 200 partes de agua.

10. 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. Mientras que se mueve la mercadería se hace simultáneamente subir 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 aclarado y secado se obtiene una coloración azul de eminente solidez a luz y lavado.

EJEMPLO 8.

20. Sobre 1 parte de la preparación tintórea que consiste en partes en peso iguales de pirofosfato sódico cristalizado, urea y compuesto de cobre del colorante de la fórmula



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

30. Para el teñido es diluida esta solución madre con

206294

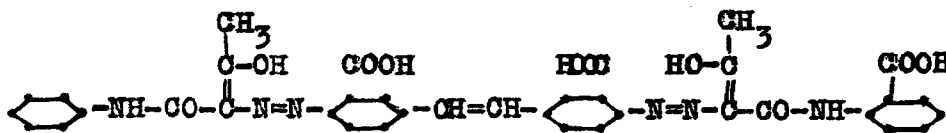


5. agua a 2000 partes en volumen, introduciendo a 50-60°, 100 partes de algodón, previamente humectado. La temperatura es aumentada, moviendo simultáneamente la mercadería, dentro de media hora a ebullición. Se hierve durante una hora, añadiendo después de 5 y después de 20 minutos, cada vez 15 partes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

10. 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.

EJEMPLO 9

15. 1 parte del colorante de la fórmula



20. es disuelta en 6000 partes de agua. Se adiciona entonces 2 partes de pirofosfato de cobre sódico y 2 partes de 1,2-di-(beta-oxietilamino)-etano.

25. Se ajusta la temperatura del baño tintóreo, así montado, a 60°, introduciendo 200 partes de algodón previamente humectado. Dentro de media hora se hace subir la temperatura a 90-95°. Al cabo de 20 minutos son adicionadas 60 partes de sulfato sódico cristalizado y seguidamente es teñido aún durante media hora. Después de este lapso es aclarado y secado, y se obtiene una coloración color naranja pardusco de buena solidez a lavado y luz.

30. Si se adiciona, en vez del pirofosfato de cobre sódico



co, pirofosfato de níquel sódico, se obtiene, igualmente, una coloración anaranjada.

Si se substituye el pirofosfato de cobre sódico por tartrato de cobre sódico, se obtiene una coloración más débil y más turbia.

5.

Con el pirofosfato de cobre sódico sin el 1,2-di-(beta-oxietilamino)-etano se origina una coloración solamente débil.

10.

Si se lleva a cabo la tintura de arriba de modo que se suprime la base y el complejo de pirofosfato de cobre, y cuprificando posteriormente según procedimientos conocidos, entonces se origina una coloración que resulta más débil y más turbia, correspondiendo aproximadamente a lo que se obtiene con la base y el tartrato de cobre sódico en baño único.

15.

El pirofosfato de cobre sódico es preparado del siguiente modo:

20.

44,6 partes de pirofosfato sódico cristalizado son disueltas en 300 partes de agua caliente, y adicionadas a una solución de 51 partes de sulfato de cobre cristalizado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$) en 200 partes de agua. Se forma en el acto una precipitación blanca de pirofosfato de cobre, que es separado por filtración y lavado posteriormente con agua.

25.

El pirofosfato de cobre, así obtenido, es incorporado en una solución hirviendo de 134 partes de pirofosfato sódico cristalizado en 150 partes de agua, hirviendo tanto tiempo hasta que todo ha pasado en disolución. La solución clara, de un azul subido, es concentrada por evaporación en el vacío, en cuya operación se va precipitando el pirofosfato de cobre sódico fácilmente soluble en agua, como polvo claro.

30.

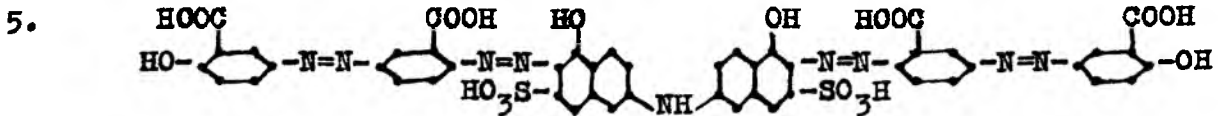
206294



De idéntica manera se puede preparar a base de sulfato de níquel, el pirofosfato de níquel sódico.

EJEMPLO 10.

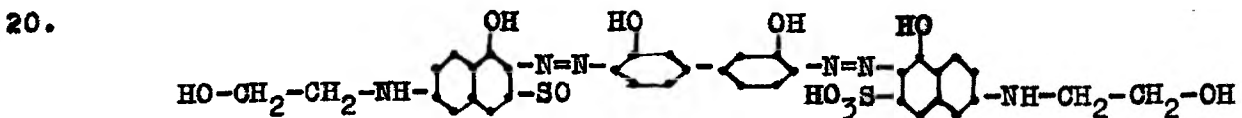
1 parte del colorante de la fórmula



es disuelta en 100 partes de agua. De esta solución madre se incorpora 50 partes a un baño tintóreo, que presenta la temperatura de 60°, de 2900 partes. Después de la adición de 50 partes en volumen de una solución de 1 parte de pirofosfato de cobre sódico y 2 partes de 1,2-di-(beta-oxietilamino)-etano en 100 partes de agua, se introduce 100 partes de algodón previamente humectado y se tinte del modo descrito en el ejemplo 1. Se obtiene una coloración azul sólida a lavado y luz, que resulta más pura y de idéntica intensidad como una producida según el procedimiento de cuprificación posterior.

EJEMPLO 11.

1 parte del colorante de la fórmula



y 1 parte de pirofosfato sódico son disueltas en 1000 partes de agua y diluidas a 3.000 partes en volumen. Seguidamente aún se adiciona 1 parte de cobre de glicocola $[Cu(NH_2-CH_2-COO)_2]$ y 2 partes de 1,2-di-(beta-oxietilamino)-etano. Se tinte en este baño 100 partes de algodón durante una hora, haciendo al efecto subir la temperatura dentro de 20 minutos de 60 a 90-95°, adicionando al cabo de media hora 30 partes de sulfato sódico cristalizado. Una vez agotado el baño se aclara la coloración y se seca. Se origina

30.

206294



un azul intenso de muy buena solidez a lavado y luz.

Se llega a similares resultados, si se utiliza, en vez del cobre de glicocola, tartrato de cobre sódico y, en lugar de 2 partes de 1,2-di-(beta-oxietilamino)-etano, 2 partes de monoetanolamina.

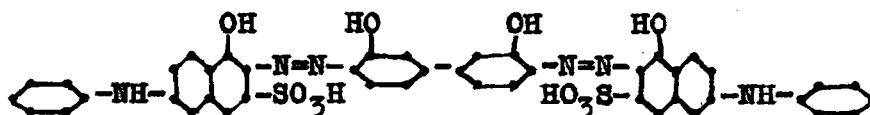
5.

Según el procedimiento de cuprificación ulterior usual se obtiene un matiz más rojo, más turbio, de aproximadamente la misma intensidad.

EJEMPLO 12-

10.

1 parte del colorante de la fórmula



es disuelta con 1 parte de solución de hidróxido sódico en

15.

400 partes de agua. De esta solución original, se incorpora 20 partes en un baño tintóreo de 60°, de 280 partes de agua. Seguidamente se añade aún, 2 partes de una solución de 5 partes de pirofosfato de cobre sódico y 5 partes de 1,2-di-(beta-oxietilamino)-etano en 100 partes de agua, introduciendo

20.

100 partes de algodón previamente humectado.

Se tñe en total una hora, haciendo subir la temperatura lentamente, de aproximadamente 50-60° hasta 90-95°. Después de que el baño ha quedado prácticamente agotado, es aclarado el algodón y secado, obteniéndose una coloración azul verdosa de extraordinaria solidez a lavado y luz.

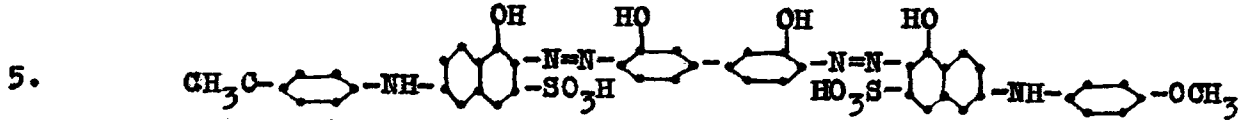
25.

Una coloración producida con la misma solución original y las mismas partes de colorante, pero con arreglo a los procedimientos de cuprificación posterior usuales, resulta considerablemente más débil, incluso si se adiciona al baño tintóreo aún 30 partes de sulfato sódico cristalizado.

30.



Si se emplea, en lugar del colorante anterior, 1 parte de colorante de la fórmula

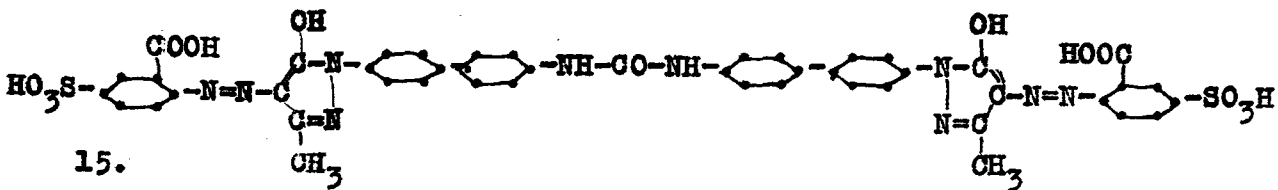


procediendo, por lo demás, como está indicado, se obtiene una coloración azul rica y de extraordinaria solidez, que resulta mucho más intensa que una producida conforme a los procedimientos de cuprificación posterior usuales.

10.

EJEMPLO 13

4 partes del colorante de la fórmula



son mezcladas con 2 partes de pirofosfato de cobre sódico y 1 parte de glicocola.

Se introduce la mezcla en un baño tintóreo de 3.000 partes de agua de 60°, e incorporadas 100 partes de algodón, previamente humectado, a 60°, después de lo cual se tiñe en total una hora. La temperatura es llevada en 20 minutos a ebullición, y se adiciona al cabo de media hora 30 partes de sulfato sódico cristalizado.

20.

Después de terminada la coloración, es aclarado en frío y secado, obteniéndose un amarillo de muy buena solidez a lavado y luz, que respecto de rendimiento y solidez no es de modo alguno inferior a una correspondiente, pero producida con arreglo a procedimientos de cuprificación posterior usuales.

25.

30.

Si se utiliza, en lugar de la glicocola 2 partes de

206294

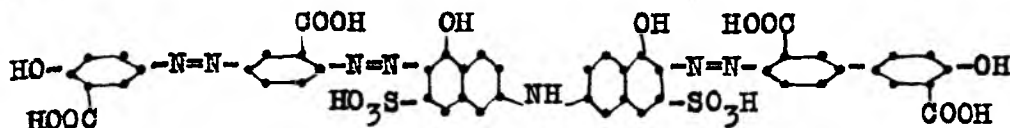


1,2-di-(beta-oxietilamino)-etano, se obtiene un parecido resultado bueno.

EJEMPLO 14.

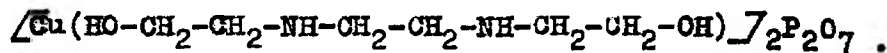
Se mezcla 1 parte del colorante de la fórmula

5.



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

10.



1 parte de esta preparación tintórea es diluida hirviendo en 200 partes de agua. Esta clara solución madre es diluida con agua a 2000 partes en volumen, introduciendo a 50 - 60° 100

15.

partes de algodón, previamente humectado. Moviendo simultáneamente la mercadería, se hace subir la temperatura dentro de media hora a ebullición. Se hierve una hora, en cuya operación se adiciona después de 5 y después de 20 minutos, cada vez 15 partes de sulfato sódico cristalizado. Después

20.

del aclarado y secado se obtiene una coloración azul de buena solidez a luz y lavado.

El complejo de pirofosfato de cobre, arriba mencionado, es preparado de la siguiente manera:

25.

Se adiciona a una solución caliente de 44,6 partes de pirofosfato sódico cristalizado en 300 partes de agua, una solución de 51 partes de sulfato de cobre cristalizado en 200 partes de agua. Se forma instantáneamente un precipitado blanco de pirofosfato de cobre, que es separado por filtración y posteriormente lavado con agua.

30.

El pirofosfato de cobre, así obtenido, es suspendido

206294



en 500 partes de agua hirviendo, adicionando 29,6 partes de 1,2-di-(beta-oxietilamino)-etano, hirviendo tanto tiempo hasta que se haya formado una clara solución de un azul subido. Esta solución es concentrada en el vacío a sequedad, en

5. cuya operación se va precipitando el complejo como polvo azul oscuro.

En lugar del complejo de pirofosfato de cobre arriba descrito, puede ser utilizada con el mismo éxito la misma cantidad del complejo de la fórmula

10.

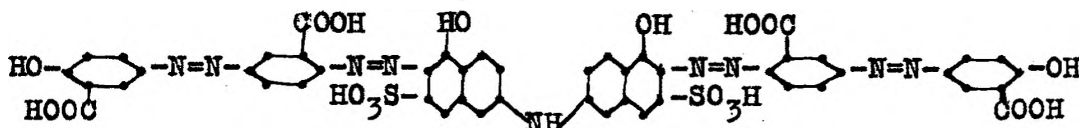


Su preparación se efectúa de modo análogo a la descripción citada en este ejemplo, párrafos 3º a 5º, a cuyo efecto las 29,5 partes de 1,2-di-(beta-oxietilamino)-etano son substituídas por 24,4 partes de 2-aminoetanol.

15.

EJEMPLO 15.

1 parte del colorante de la fórmula



20.

es diluida en 100 partes de agua. De esta solución original se incorpora 50 partes en el baño tintóreo, graduando la temperatura a 60°. Después de la adición de 50 partes de una solución de 2 partes de tartrato de cobre sódico y 2 partes de

25. 1,2-di-(beta-oxietilamino)-etano y 1 parte de pirofosfato sódico cristalizado en 100 partes de agua, se introduce 100 partes de algodón, previamente humectado, en el baño tintóreo y se tiñe en total una hora, en cuya operación se hace subir la temperatura en 20 minutos a 90 - 95°, adicionando al cabo

30. de media hora 30 partes de sulfato sódico cristalizado.

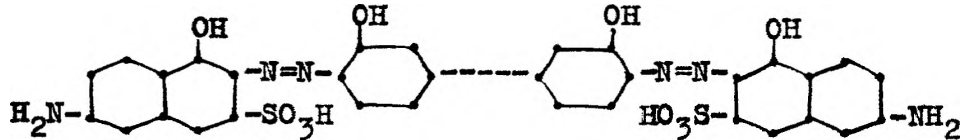


Se origina una coloración azul, rica, de muy buena so
lidez a luz y lavado.

EJEMPLO 16.

5 partes del colorante

5.



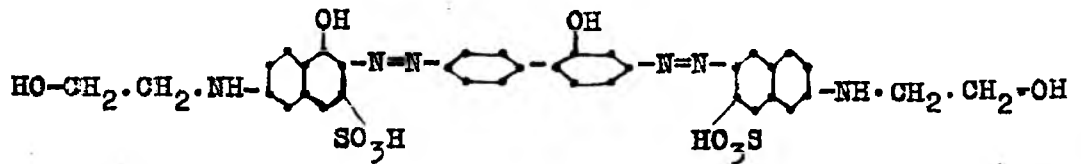
son hervidas con 10 partes de piro-sulfato de cobre sódico
($3\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot \text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$), 10 partes de pirofosfato sódico crystali
10. zado, y 150 partes de urea, juntamente con 30 partes de 2-ami
noetanol en 305 partes de agua. La mezola es incorporada, ama
sando, en 500 partes de concentración de tragacanto (60/1000)
y estampada sobre algodón. Después de estampada es secada la
mercadería y vaporizada durante 10 minutos. Después de acla
15. rar a fondo con agua fría se obtiene una estampación azul de
excelente solidez a luz y lavado.

Con el mismo éxito puede substituirse el compuesto de
cobre por la misma cantidad del compuesto de níquel del mis
mo colorante.

20.

EJEMPLO 17.

5 partes del compuesto de cobre del colorante



25.

son mezcladas con 15 partes de pirofosfato sódico crystaliza
do 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 mezola es introducida amasando, en
30. 500 partes de concentración de tragacanto neutralizada (60/1000)

206294



y estampada sobre algodón. Después del estampado es secada la mercadería y vaporizada 10 minutos. Después de aclarar a fondo con agua fría se obtiene una estampación azul de excelente solidez a luz y lavado.

5. Si se substituye, en el ejemplo de arriba, el compuesto de cobre del colorante por la misma cantidad del compuesto de níquel del mismo colorante, entonces se obtienen las estampaciones con iguales solidez algo más rojizas.

10. La invención, dentro de su esencialidad, puede llevarse a la práctica en otras variantes de realización que las indicadas a título de ejemplo, a las cuales alcanzará igualmente la protección que se recaba.

N O T A

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

15.

- 1ª.- Procedimiento para teñido y estampación 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 conteniendo, a lo menos, dos grupos azo, que forma complejos metálicos, cuyos compuestos metálicos complejos, de suyo difícilmente solubles en agua, una amina, de preferencia alifática, que presenta, a lo menos, un grupo amino, separado de un grupo-OH, por dos átomos de carbono, aniones conteniendo

20.

25.

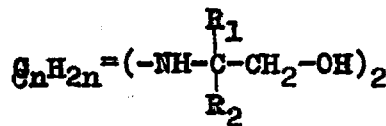


fósforo, que se derivan de ácidos fosfóricos con, a lo menos, dos átomos de fósforo en la molécula de ácido, particularmente, de tales de la composición



5. en la cual m significa un número entero del valor de, a lo menos 2, 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. 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



en la cual significan

20. R₁ un átomo de hidrógeno, un grupo alcoxi, con a lo sumo, tres átomos de carbono, o un grupo oximetilo, R₂ un átomo de hidrógeno, o un grupo metilo, y n un número entero por el valor de, a lo sumo 4, pero de preferencia 2.

25. 3ª.- Procedimiento según una de las reivindicaciones de patente 1 y 2, caracterizado por la utilización de baños tintóreos o pastas de estampación, que contienen cobre, como metal que forma complejos.

30. 4ª.- Procedimiento según una de las reivindicaciones de patente 1 y 2, caracterizado por el empleo de baños tintóreos o pastas de estampación que contienen níquel como metal

206294

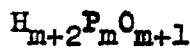


que forma complejos.

5. 5^a.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1^a a 4^a, caracterizado por el empleo de baños tintóreos o pastas de estampación que contienen aniones conteniendo fósforo que se derivan del ácido pirofosfórico.

10. 6^a.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1^a a 5^a, caracterizado por la utilización de colorantes que como grupo metalizable, o respectivamente, metalizado, contienen una agrupación o-oxiaril-o'-carboxiazó, o una agrupación o,o'-dioxiazó con, por lo menos, un grupo oxí enlazado con un átomo de arilo-carbono.

15. 7^a.- Procedimiento para el teñido y la estampación de materiales conteniendo celulosa, en el que las soluciones o pastas de estampación, neutras hasta alcalinas, apropiadas para teñir o estampar materiales conteniendo celulosa, que contienen un colorante que forma complejos metálicos, conteniendo, a lo menos, dos grupos azo, cuyos compuestos metálicos complejos, de suyo son difícilmente solubles en agua, una amina, de preferencia alifática, que presenta, a lo menos, un grupo amino, separado de un grupo - OH por dos átomos de carbono, aniones conteniendo fósforo que se derivan de ácidos fosfóricos con, a lo menos, dos átomos de fósforo en la molécula de ácido, particularmente, tales de la composición



25. en la cual m significa un número entero por valor de, a lo menos 2, y un compuesto álcalirresistente 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.

30. 8^a.- Procedimiento para el teñido y la estampación



de materiales conteniendo celulosa, que contienen un colorante que forma complejos metálicos conteniendo, a lo menos, dos grupos azo, cuyos compuestos metálicos complejos, de suyo son difícilmente solubles en agua, una amina de preferencia alifática, que presenta, a lo menos, un grupo amino, separado de un grupo-OH por dos átomos de carbono, aniones conteniendo fósforo que se derivan de ácidos fosfóricos con, a lo menos, dos átomos de fósforo en la molécula de ácido, particularmente tales de la composición

5.

10.



en la cual m significa un número entero por valor de, a lo menos 2, 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.

15.

9ª.- Procedimiento para el teñido y la estampación de materiales conteniendo celulosa, que contienen un colorante que forma complejos metálicos conteniendo, a lo menos, dos grupos azo, cuyos compuestos metálicos complejos, de suyo son difícilmente solubles en agua, aniones conteniendo fósforo que se derivan de ácidos fosfóricos con, a lo menos, dos átomos de fósforo en la molécula de ácido, particularmente tales de la composición

20.



en la cual m significa un número entero por valor de, a lo menos 2, 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.

25.

30.

10ª.- Procedimiento para el teñido y la estampación

206294



de materiales conteniendo celulosa.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, que consta de treinta y una hoja, foliada y escrita a máquina por una sola cara.

5.

Madrid, a 14 de noviembre de 1952.-

CIBA, Société Anonyme,

P. a. JAIME SERN