



206.824

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

por "PROCEDIMIENTO PARA EL ESTAMPADO DE TEJIDOS A BASE DE CELULOSA, TEÑIDOS CON COLORANTES QUE CONTIENEN COBRE, POR SUBSTRACCION REDUCTORA DE ESTOS COLORANTES", a favor de la firma suiza, CIBA, Société Anonyme, de Basilea (Suiza).

- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

Se ha encontrado que se obtienen valiosas estampaciones por substracción sobre colorantes que contienen cobre y que han sido aplicados sobre tejidos a base de celulosa, si se utiliza pastas de substracción que contienen cianuros de solubilidad que va del agua a los álcalis, y sales de amonio cuaternarias hidrosolubles que se derivan de aminas y aralquilhalogenuros.

5.

Los colorantes que contienen cobre pueden pertenecer a cualesquiera clases de colorantes. Así, pueden utilizarse, por ejemplo, italciaminas de cobre (sulfonadas) hidrosolubles. No obstante, entran en consideración, en primera línea, complejos de cobre de azocolorantes directos, o respectivamente, compuestos de cobre directos de colorantes azoicos, a cuyo efecto ofrecen interés particular, ante todo, aquellos colorantes que, en estado exento de metal, se prestan para el

10.

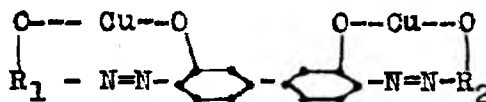
15.

206824



estampado blanco puro, por substracción. Se puede lograr buenos resultados, por ejemplo, con colorantes que contienen anillos de triacina y, asimismo, con tales que presentan un radical de la composición

5.



en la cual significan R₁ y R₂, radicales de naftalina, enlazados en posición-o con respecto al grupo azo, con -O-Cu-O-.

Como es sabido, no pueden producirse estampados de un

10.

blanco puro por substracción, por regla general, según los métodos usuales, ni siquiera en los compuestos de cobre de colorantes que, en estado exento de metal, se prestan para el mordentado de un blanco puro, puesto que, los productos de disociación con el metal, formando complejos, o por éste,

15.

se originan productos de descomposición coloreados, que presentan muy intensa adherencia sobre la fibra. Los esfuerzos para lograr aquí una mejora, estaban principalmente orientados en el sentido de adicionar tales medios auxiliares que están en condiciones de fijar, de modo complejo, el cobre procedente de los colorantes, particularmente, ya fué recomendada

20.

una adición de cianuros a las pastas substractivas de la composición usual (véase, por ejemplo, la memoria de patente francesa nº 933.885).

Al llevar a cabo el presente procedimiento, los colorantes que contienen metal, pueden aplicarse sobre el tejido

25.

antes del estampado substractivo según métodos, de cuyo conocidos, por ejemplo, de modo que se tiñe éste de la manera usual con colorantes directos conteniendo cobre, o de manera que se cuprifica posteriormente la coloración producida con colorantes exentos de metal, en el mismo o en un baño fresco.

30.

206824

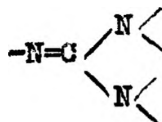


Así, se puede, por ejemplo, teñir primero con un colorante exento de metal, o con un tal, en el cual sólo una parte de los grupos metalizables esté metalizada, efectuando seguidamente, en el mismo baño, el tratamiento con un medio que cede cobre, resistente en solución alcalina como, por ejemplo, tartrato de cobre sódico complejo.

5.

Pero también se puede tratar posteriormente la coloración producida con colorante exento de metal o parcialmente cuprificado, con tales soluciones acuosas que contienen productos de condensación de formaldehído básicos, a base de compuestos que presentan, a lo menos, una vez la agrupación atómica

10.



15.

en la molécula, como por ejemplo, diciandiamida o dicianmidina o que, como por ejemplo, cianamida, pueden pasar fácilmente en tales compuestos y que contienen compuestos de cobre hidrosolubles, por ejemplo, complejos. Tales procedimientos están descritos, por ejemplo, en la memoria de patente española nº 174.110.

20.

Como tejidos conteniendo celulosa han de mencionarse tales a base de algodón, lino, seda artificial y lana celulósica a base de celulosa regenerada.

25.

Las pastas substractivas a utilizar según el presente procedimiento, contienen cianuros cuya solubilidad va del agua a los álcalis, como por ejemplo, cianuro de cinc, o cianuros alcalinos como cianuro sódico o cianuro potásico.

30.

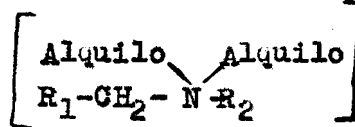
Como sales de amonio cuaternarias hidrosolubles de la índole reseñada al principio, llegan a empleo, particularmen

206824



te compuestos conteniendo grupos de ácido sulfónico, por ejemplo, tales que contienen iones de amonio cuaternarios de la composición

5.



en la cual R₁ y R₂ significan sendos radicales de benzol y en la cual, a lo menos uno de estos radicales de benzol, está substituído por un grupo de ácido sulfónico. En general, se muestra oportuno, utilizar estos compuestos en forma

10.

de los sulfonatos de calcio. Se logran buenos resultados, por ejemplo, con la sal cálcica del ácido disulfónico del cloruro dimetil-fenil-bencil-amónico. Además ha de mencionarse aquí el ácido monosulfónico del cloruro dimetil-fenil-

15.

bencil-amónico. Como sal de amonio libre de grupos de ácido sulfónico puede utilizarse el cloruro dimetil-fenil-bencil-

amónico.
Por lo demás, pueden emplearse para la preparación de las pastas de estampación, por substracción, los reductores usuales como, por ejemplo, sulfoxilato de formaldehído sódico y espesantes como goma arábica o tragacanto, así

20.

como las adiciones usuales, por ejemplo, carbonato potásico, glicerina, polvo de antraquinona, Igualmente se puede llevar a cabo el procedimiento de estampación por substracción, con estas composiciones de estampación, de modo, de suyo conocido,

25.

de manera que, por ejemplo, después del estampado de la pasta de estampación sobre el tejido teñido y secado, se vuelve a secar éste, vaporizando y aclarando seguidamente. En algunos casos resulta ventajoso efectuar un aclarado intermedio con agua conteniendo amoníaco.

30.

El presente procedimiento resulta apropiado para es

206824

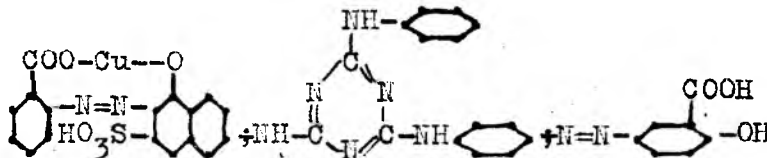


tampados de substracción blancos o de colores, siendo adicionado en el caso citado en último lugar, a la pasta substractiva un colorante que no es destruído, ni impedido a desarrollarse por los demás componentes.

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

EJEMPLO 1.

- 10. 1,5 partes del colorante de la fórmula



- 15. son disueltas en 100 partes de agua e incorporadas en un baño tintóreo de 2900 partes de agua de 60°.

Después de la adición de 30 partes de sulfato sódico cristalizado se introduce 100 partes de algodón y se tiñe de modo que se hace subir la temperatura en el curso de media hora a 90 - 95°, manteniendo durante una hora a esta temperatura.

- 20. Seguidamente, el material teñido es brevemente aclarado en agua y dividido en dos partes.

a).- El material teñido es aclarado a fondo en agua fría y seca.

b).- El material teñido es tratado posteriormente en un baño que contiene, por litro de agua, 1 gramo de una mezcla de la composición siguiente:

- 30. 32,6 partes de producto de condensación de formaldehído y diciandiamidina
- 10,9 partes de acetato de cobre
- 17,4 partes de cloruro de amonio
- 39,1 partes de carbonato sódico.

206824



Se trata el material teñido durante 20 minutos a temperatura ambiente en este baño, manteniendo al efecto una proporción de baño de, aproximadamente, 1:30, y se centrifuga y seca seguidamente, sin aclarar previamente.

5. Se prepara la tinta de estampación por sustracción siguiente:

15 partes de sulfoxilato de formaldehído sódico

50 " " espesante de goma arábiga 1:1

5 " " glicerina

10. 6 " " carbonato potásico

10 " " la sal cálcica del ácido disulfónico del cloruro dimetil, fenil, bencil, amónico

1 " " polvo de antraquinona

3 " " cianuro potásico

15. 10 " " agua

100 partes

El material teñido producido según a) y b) son estampadas con esta pasta substractiva, secadas y tratadas con vapor 10 minutos. Seguidamente es aclarado, primero, en agua corriente, seguidamente en un baño que contiene, por litro, 5 cm³ de amoníaco concentrado, siendo seguidamente otra vez aclarado en agua corriente y secado.

25. En ambos casos se obtiene efectos de sustracción blancos, sobre fondo pardo, mientras que con cianuro potásico solo, son obtenidos solamente efectos coloreados de pardusco.

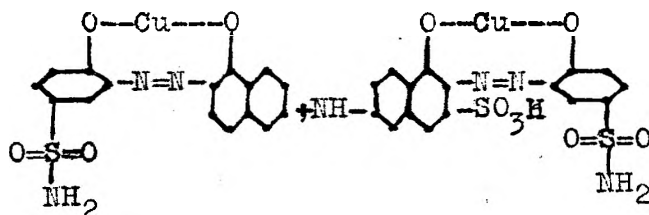
Si se substituye en la pasta substractiva arriba indicada el cianuro potásico por otras materias que ceden iones de cianógeno, como por ejemplo, cianuro de cinc, se obtiene un buen resultado semejante.

30. Si se utiliza, en vez del colorante arriba indicado, 1,5

206824



partes del colorante de la fórmula



5.

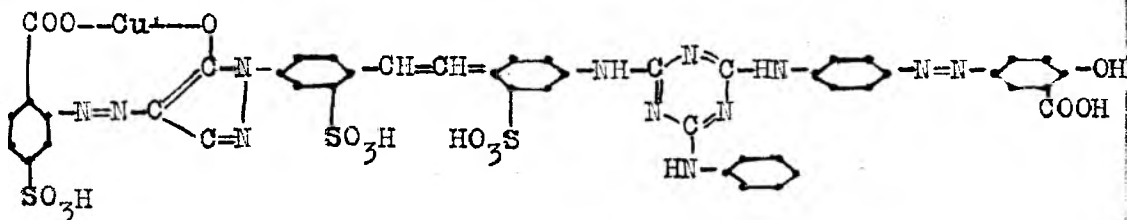
y si se trata como se ha indicado bajo a), se obtiene coloraciones color violeta que dan, con la pasta antes indicada, hermosos efectos blancos, mientras que una pasta alcalina sin cianuro potásico y sal cálcica del ácido disulfónico del cloruro dimetil-fenil-bencil-amónico, o una pasta tal con solamente cada vez una de las adiciones citadas, sólo da efectos de inservibles, marcadamente nuevos.

10.

EJEMPLO 2.

100 partes de algodón son teñidas como se describe, bajo 1 a con 2 partes del colorante de la fórmula

15.



20.

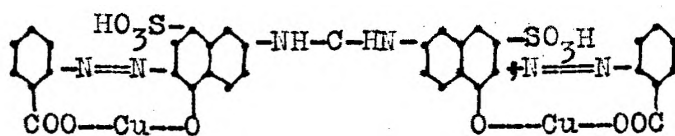
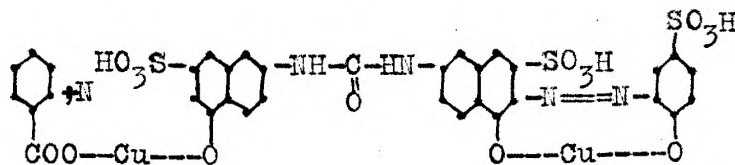
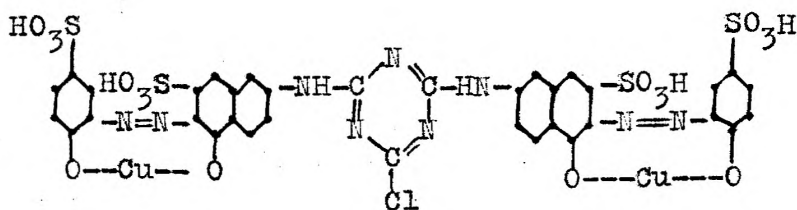
Con la pasta substractiva citada bajo ejemplo 1, se obtiene efectos blancos útiles sobre esta coloración amarilla, mientras que con cianuro potásico o con la sal cálcica del ácido disulfónico del cloruro dimetil-fenil-bencil-amónico solo, se producen solamente efectos inservibles, marcadamente sucios.

25.

En lugar de la coloración arriba mencionada, pueden es tamparse, asimismo, con la pasta substractiva indicada en el ejemplo 1, las coloraciones producidas con los siguientes colo rantes que contienen cobre, en cuya operación son logrados igualmente hermosos efectos blancos.

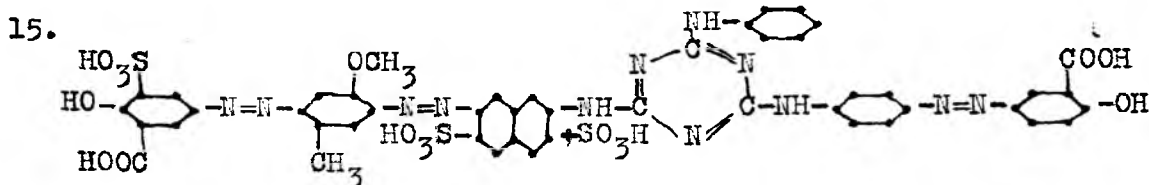
30.

206824



EJEMPLO 3

2 partes del colorante de la fórmula



son disueltas en 100 partes de agua e introducidas en un baño tintóreo de 2900 partes de agua de 60°.

20. Después de la adición de 30 partes de sulfato sódico cristalizado se introduce 100 partes de algodón o lana celulósica o seda artificial de viscosa, tiñendo de modo que se hace subir la temperatura en media hora a 90 - 95°, manteniendo una hora a esta temperatura. Seguidamente son adicionadas 2 partes

25. de tartrato de cobre sódico y la temperatura es mantenida aún 1/4 hora a 80 - 90°. Entonces el material teñido cuprificado es enjuagado en agua, seguidamente tratado 15 minutos a 60° con una solución que contiene por litro de agua 3 g de jabón, enjuagándose otra vez brevemente con agua y luego se seca.

30.

206824



Entonces es estampado este material con el siguiente tinte substractivo.

- 50 partes de goma cristalina 1:2
- 15 partes de sulfoxilato de formaldehido sódico
- 5. 5 partes de glicerina
- 6 partes de carbonato potásico
- 10 partes de la sal cálcica del ácido disulfónico del cloruro dimetil-fenil-bencil-amónico
- 1 parte de polvo de antraquinona
- 10. 3 partes de cianuro de cinc sólido
- 10 partes de agua
100 partes.

El material estampado con esta pasta substractiva es tratado con vapor durante 8 minutos. Seguidamente se enjuaga, primero, 10 minutos en agua corriente, fría, luego se trata en frío 10 minutos con una solución de 5 cm³ de amoníaco concentra do por litro de agua, enjuagando seguidamente otra vez en agua corriente, luego es enjabonado 10 minutos a 60° con una solución que contiene por litro de agua 3 g de jabón y 1 g de carbonato sódico anhidro, después es enjuagado brevemente con agua co+ rriente y secado.

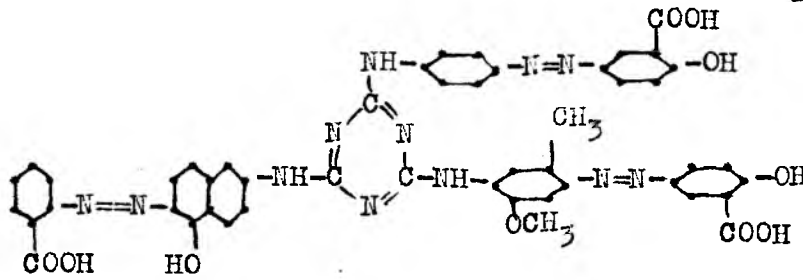
De esta manera se obtiene un efecto de substracción blan co sobre fondo verde, mientras que con cianuro de zinc sódico solo, o con la sal cálcica del ácido disulfónico del cloruro dimetil-fenil-bencil-amoníaco son obtenidos solamente efectos blancos grisáceos.

El mismo efecto de substracción es obtenido, si se tiñe algodón con 2 partes del colorante de la fórmula

206824



18.

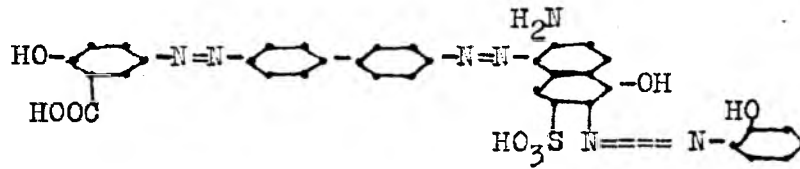


con arreglo a las indicaciones de este ejemplo y se estampa con la pasta substractiva antes citada.

10.

Como ejemplos ulteriores han de mencionarse los colorantes de las fórmulas

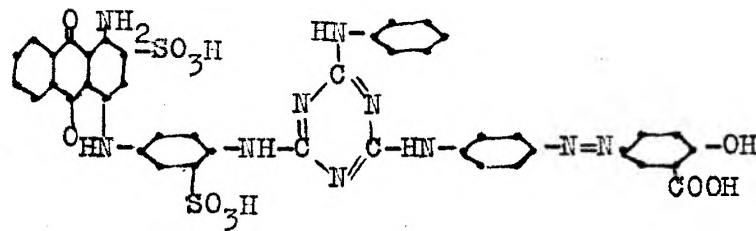
15.



y

20.

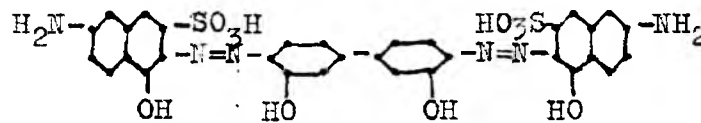
Si se tiñe 100 partes de algodón con 1 parte del colorante de la fórmula



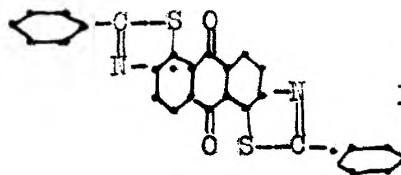
25.

del modo indicado, estampando esta coloración azul con la tinta substractiva siguiente:

150 partes del colorante de la fórmula



30.



Pasta al 20%

206824



77 partes de agua

350 partes de goma cristalina 1:2

80 partes de sulfoxilato de formaldehído sódico

50 partes de glicerina

5. 60 partes de carbonato potásico

100 partes de la sal cálcica del ácido disulfónico del
cloruro dimetil-fenil-bencil-amónico

33 partes de antraquinona masa al 30 por ciento

30 partes de cianuro de cinc sódico

10. 80 partes de urea

1000 partes,

tratando al vapor y enjuagando, como indicado en este ejemplo,
entonces se obtiene un efecto de substracción amarillo sobre
fondo azul.

15.

EJEMPLO 4.

100 partes de algodón son teñidas como se describe en
el ejemplo 1, con 2 partes de la ftalocianina de cobre sulfona
da conocida (compárese la memoria de patente alemana 645.735) y
posteriormente tratadas después de un breve enjuagado- durante
20. 10 minutos a temperatura ambiente en un baño que por litro con-
tiene un gramo de un producto de condensación hidrosoluble de
formaldehído y diciandiamidina. Se seca, sin enjuagar y se estan-
pa el algodón teñido con la pasta citada en el ejemplo 1, en
cuya operación se logran hermosos efectos blancos sobre fondo
25. azul.

La invención, dentro de su esencialidad, podrá llevar
se a la práctica en otras variantes de realización que difieran
en detalle de las indicadas a título de ejemplo, a las que se
protegerá con la presente patente.

206824



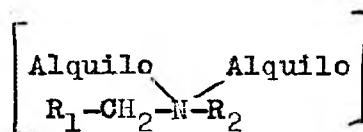
NOTA

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

5. 1ª.- Procedimiento de estampación por substracción reductora de colorantes que contienen cobre, aplicados sobre tejidos a base de celulosa, caracterizado porque se utiliza pastas substractivas que contienen cianuros cuya solubilidad va del agua hasta álcalis y sales de amonio cuaternarias hidrosolubles, que se derivan de aminas terciarias y de aralkilhalogenuros.

10. 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se utiliza pastas que contienen sales de amonio cuaternarias que presentan, a lo menos, un grupo de ácido sulfónico.

15. 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 2ª, caracterizado porque se utiliza pastas que contienen iones de amonio cuaternarios de la fórmula



20. en la cual R₁ y R₂ significan sendos radicales de benzol, de los cuales, por lo menos uno, está substituído por un grupo de ácido sulfónico.

25. 4ª.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 2ª y 3ª, caracterizado porque se utilizan pastas que contienen sales alcalinotérreas, particularmente sales cálcicas de los ácidos sulfónicos de la composición indicada.

206824



5ª.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1ª a 4ª, caracterizado porque se utiliza pastas que contienen cianuros alcalinos, particularmente cianuro sódico o cianuro potásico, o cianuro de cinc.

5.

6ª.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1ª a 5ª, caracterizado porque se somete al estampado por substracción del modo indicado, a los tejidos a base de celulosa que están teñidos con colorantes que contienen un anillo de triacina, o con tales que presentan un radical de la composición

10.



en la cual R₁ y R₂ significan radicales de naftalina enlazados en posición-6 con respecto al grupo azo al grupo-O-Cu-O

15.

7ª.- Procedimiento de estampación por substracción reductora de colorantes que contienen cobre, aplicados sobre tejidos a base de celulosa, caracterizado porque las pastas mordientes que contienen cianuros hidrosolubles hasta solubles en cálcalis y sales de amonio cuaternarias hidrosolubles, que se derivan de aminas terciarias y de aralquihalogenuros.

20.

8ª.- Procedimiento de estampación por substracción reductora de colorantes que contienen cobre, aplicados sobre tejidos a base de celulosa, caracterizado porque las pastas mordientes según la reivindicación 7ª, contienen sales de amonio cuaternarias que presentan, a lo menos, un grupo de ácido sulfónico.

25.

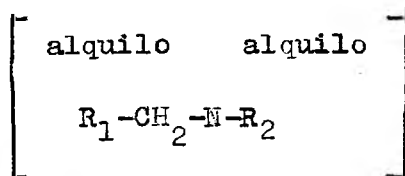
9ª.- Procedimiento de estampación por substracción reductora de colorantes que contienen cobre, aplicados sobre tejidos a base de celulosa, caracterizado porque las pastas mordientes según la reivindicación 8ª, contienen iones de amonio

30.

206824



cuaternarios de la fórmula



5.

en la cual R_1 y R_2 , significan sendos radicales de benzol, de los cuales, a lo menos uno, está substituído por un grupo de ácido sulfónico.

10.

10ª.- Procedimiento para el estampado de tejidos a base de celulosa, teñidos con colorantes que contienen cobre, por substracción reductora de estos colorantes, caracterizado por que las pastas substractivas según las reivindicaciones 8ª y 9ª, contienen sales alcalinotérreas, particularmente sales cálcicas de los ácidos sulfónicos de la composición indicada.

15.

11ª.- Procedimiento para el estampado de tejidos a base de celulosa, teñidos con colorantes que contienen cobre, por substracción reductora de estos colorantes, caracterizado porque las pastas substractivas según una de las reivindicaciones 7ª a 10ª, contienen cianuros alcalinos, particularmente cianuro sódico o cianuro potásico, o cianuro de cinc.

20.

12ª.- Procedimiento para el estampado de tejidos a base de celulosa, teñidos con colorantes que contienen cobre, por substracción reductora de estos colorantes.

25.

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

Madrid, a 17 de diciembre de 1952.

GIBA, Société Anonyme.

p.a.

Jaime Fern Meralles
[Signature]