

AÑO .....

Expediente número **234950**



**234950**

# REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

## CERTIFICADO DE ADICION

### MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

un **CERTIFICADO DE ADICION** en España,

a favor de

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED., entidad, de nacionalidad  
inglesa domiciliado en Imperial Chemical House,  
Millbank, Londres, Inglaterra. núm.

por:

« Mejora introducida  
..... », en el objeto de la patente principal núm. 228.861,  
que fué concedida en 8 de junio de 1956 por  
« Procedimiento para el teñido y el estampado de materiales  
textiles celulósicos ».



234950

1er. CERTIFICADO DE ADICION  
=====

I.G.I. Case No.D.12287.

234950

M E M O R I A   D E S C R I P T I V A

sobre:

"Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 228.861, concedida en 8 de junio de 1956, por:  
"Procedimiento para el teñido y el estampado de materiales textiles celulósicos".

====

Solicitantes : IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED,  
entidad inglesa, residente en Imperial  
Chemical House, Millbank, Londres,  
Inglaterra.

=====

Este invento se refiere a un procedimiento de teñido, y, más especialmente, se relaciona con un procedimiento para la obtención de tintes o matices en materiales textiles celulósicos.

5. En la memoria de la patente principal nº 228.861 se describe un procedimiento para el teñido de materiales textiles celulósicos, que comprende el impregnar los materiales textiles, en medio acuoso, con un tinte antraquinonoide, caracterizado por contener por lo menos
10. un grupo solubilizante ionógeno y además, por comprender



23 49 50

5. por lo menos una vez un grupo/<sup>amino</sup> amino sustituido que lleva como N-sustitutivo un radical 1:3:5-triazina que contiene por lo menos un átomo halógeno unido a un átomo de carbono del anillo triazínico, y el someter después los materiales textiles citados a la acción de un agente de fijación de ácido, en medio acuoso.

10. Se ha comprobado que este procedimiento puede modificarse llevando a cabo el tratamiento con el agente de fijación/<sup>de ácido</sup> antes del tratamiento con el tinte, o durante él, y que por este medio pueden obtenerse coloraciones o matices de los materiales celulósicos dotadas de un grado elevado de resistencia a los procedimientos en húmedo, como en el caso del invento anterior, y además sin necesidad de fabricar celulosa al álcali,
15. como se describe en la técnica anterior.

20. La manufactura de celulosa al álcali, tal como se aplica en la técnica anterior, implica el tratamiento del material celulósico con un álcali concentrado, con preferencia en solución alcohólica, durante un período de tiempo considerable, mientras que en el procedimiento de teñido de este invento, el álcali se usa en solución acuosa diluída, en cuyas condiciones la celulosa al álcali, tal como se describe en la técnica anterior, no llega a formarse. Constituye una ventaja del procedimiento de este invento el que no se forme la celulosa
25. al álcali, y, por tanto, no se perjudique la resistencia del material celulósico. Además, en el procedimiento de teñido de este invento, no se precisa el empleo de concentraciones elevadas de alcali ni el uso de disolventes en las condiciones de la técnica anterior, y
- 30.

23 4950



estas ventajas, unidas al tiempo relativamente corto de tratamiento que se necesita, permiten una conveniencia de aplicación muy superior utilizando maquinaria de teñido existente.

5. Así, de acuerdo con este invento, se proporciona un procedimiento para el teñido de materiales textiles celulósicos con un tinte antraquinonoide que contenga por lo menos un grupo solubilizante ionógeno, y, además, y por lo menos, un grupo 1:3:5-triazinil-amino, o amino sustituido, que contenga por lo menos un átomo halógeno
10. unido a un átomo de carbono del anillo triazínico, que comprende el impregnar el material textil con un agente de fijación de ácido, en medio acuoso, y simultánea o subsiguientemente, tratar el material textil con una
15. solución acuosa del tinte.

La denominación "tinte antraquinonoide" comprende cualquier tinte derivado de la antraquinona y, también, tintes derivados de quinonas polinucleares distintas de la antraquinona.

20. Los agentes adecuados de fijación de ácido para usarse en el nuevo procedimiento, comprenden por ejemplo, los álcalis cáusticos tales como la sosa cáustica o la potasa cáustica, los óxidos metálicos suavemente alcalinos tales como el óxido magnésico, o las sales
25. de metal alcalino de ácidos inorgánicos débiles, tales como los carbonatos y bicarbonatos de sodio y de potasio, el fosfato trisódico y el metasilicato sódico.

- La concentración de la solución o suspensión del agente fijador de ácido empleado, puede ser de 0,1
30. a 3,0%. En ciertos casos pueden usarse incluso proporcio-

23 49 50



nes inferiores de agente de fijación de ácido, por ejemplo 0,01%.

5. Cuando la impregnación con ese agente se realiza antes del tratamiento con el tinte, el exceso de la solución puede retirarse antes del tratamiento con el tinte. Si se desea, antes del tratamiento con el tinte, el material impregnado puede secarse a cualquier temperatura conveniente, por ejemplo entre 80°C y 110°C. Así, en una característica de este invento, los tratamientos con el agente de fijación de ácido y con el tinte, pueden llevarse a cabo como dos operaciones de impregnación. En otra característica, la impregnación con agente de fijación de ácido puede realizarse por una operación de empapado, aplicándose el tinte por estampado del material textil impregnado, con una pasta de estampación concentrada que contenga el tinte. Como variante, los tratamientos con el agente de fijación de ácido y con el tinte, puede llevarse a cabo sucesivamente en un solo baño o tina, sumergiendo primero el material celulósico en la solución o suspensión del agente de fijación de ácido, y añadiendo luego el tinte al mismo.
- 10.
- 15.
- 20.

25. Cuando el tratamiento con el agente de fijación de ácido se lleva a cabo durante el tratamiento con el tinte, puede usarse un solo baño de tratamiento que contenga las cantidades necesarias de agente de fijación de ácido y de tinte.

30. Cuando la solución de tinte y el agente de fijación de ácido se aplican en operaciones de impregnación bien separadamente o bien en un solo baño de tratamiento, resulta corrientemente práctico, calentar por algún medio



234950

el material tratado, durante un corto tiempo, por ejemplo de 1 a 5 minutos, dado que estos tratamientos térmicos se ha comprobado que, en general, disminuyen la cantidad de tinte que se elimina en operaciones sucesivas de restregado.

5.

Algunos materiales textiles tejidos en anchos desusadamente grandes, tales como los materiales para alfombras de pelo, de rayón viscosa, es sabido que resultan difíciles de teñir en colores lisos, con tintes directos, ya que es difícil obtener una temperatura

10.

suficientemente uniforme en toda la anchura del material, durante el proceso de teñido. Otro inconveniente del uso de los procesos de teñido comunmente empleados utilizando tintes directos para la coloración de estos materiales velludos, es que las elevadas temperaturas necesarias afectan adversamente características físicas interesantes del pelo de la alfombra, tales como el torcido y el rizado, y, consiguientemente, perjudican la resiliencia.

15.

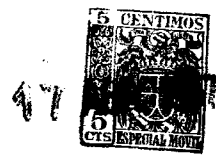
20.

Se ha observado que estos materiales pueden teñirse en tintes uniformes o lisos de propiedades sobresalientes de resistencia a la humedad, haciendo pasar el material a través de una solución que contenga, a la vez, el tinte y el agente de fijación de ácido, y manteniendo el material entre 10°C. y 30°C. durante por lo menos 10 minutos antes del lavado. La verdadera temperatura empleada, es convenientemente la temperatura ambiente en el sitio en que se aplique el procedimiento.

25.

30.

En esta memoria, las palabras "vejez" y "envejecimiento" se usan para referirse a la etapa de mantener



234950

5. el material textil, impregnado con el tinte a la vez que con el agente de fijación de ácido, a la temperatura ambiente, antes de enjuagarlo y frotarlo para eliminar cualquier tinte, los accesorios de teñido y el exceso de agentes de fijación de ácido, sueltos que se encuentren presentes.

10. La longitud del período de envejecimiento, puede variar entre amplios límites. Durante este período, existe un aumento gradual, hasta un máximo, en la cantidad de tinte que se absorbe enérgicamente en el material, de modo que resisten a los ulteriores tratamientos de lavado. El tiempo después del cual no existe ulterior aumento en la absorción de tinte, depende de la temperatura, del agente de fijación de ácido y del tinte usados.

15. En general, el tiempo necesario para conseguir la máxima absorción será más corto (a) cuando se usan tintes que contengan un grupo dihalogenotriazina con preferencia a los tintes que contengan un grupo monohalogenotriazina, (b) cuando se utilicen agentes de fijación de ácido enérgicamente alcalinos y (c) cuando la temperatura atmosférica sea relativamente elevada.

20. Al escoger el agente de fijación de ácido a emplear en este procedimiento, debe tenerse presente que los álcalis cáusticos dan rápidamente lugar a que los átomos halógenos unidos al núcleo triazínico se eliminen por hidrólisis y se sustituyan por grupos hidroxilo, de modo que, en general, se prefiere usar como agente de fijación de ácido, un alcali no-cáustico. Los agentes de fijación de ácido preferidos, son los que proporcionan

25.

30.

234950



soluciones acuosas de-cinormales, de un pH comprendido entre 11 y 12, por ejemplo los carbonatos sódico y potásico.

- Así, como ejemplo, la máxima absorción del tinte usado en el ejemplo 1 de esta memoria, se obtiene en unas 4 horas cuando como agente de fijación de ácido se usa el bicarbonato sódico, y el material se mantiene a unos 15°C. antes del lavado, mientras que el empleo de carbonato sódico hace posible reducir a 30 minutos este período de envejecimiento.
- Si se desea, puede usarse un baño de tratamiento que contenga el tinte y, cuando se ha presentado algún agotamiento de la solución del tinte, se ayuda con preferencia por la adición de un electrolito neutro tal como sal común; el agente de fijación de ácido puede añadirse al mismo, fijando así el tinte en el material celulósico y ayudando además al agotamiento del baño de teñido: Al teñir en aparatos de teñido comunmente empleados utilizando "líquidos excesivos" (o sea en condiciones en que la relación de líquido del baño a materia<sub>1</sub> textil es del orden de 30:1 a 40:1 en peso) es conveniente usar como agentes de fijación de ácido, álcalis no-cáusticos, con preferencia agentes de fijación de ácido que proporcionen una solución acuosa decinormal de un pH inferior a 12. Al utilizar estos agentes de fijación de ácido, la temperatura de la solución del tinte ha de mantenerse siempre inferior a 60°C., con preferencia de 10°C. a 25°C., empleando tintes que contengan un grupo dihalogenotriazina, pero ha de mantenerse por encima de 50°C., por lo menos durante parte del tiempo,
- 5.
  - 10.
  - 15.
  - 20.
  - 25.
  - 30.

234950



con preferencia de 80°C. al punto de ebullición de la solución, cuando se usen tintes que contengan un grupo monohalogenotriazina.

- El procedimiento a baja temperatura utilizando
5. un tinte que contenga un grupo dihalogenotriazina, resulta especialmente valioso para el teñido de tejidos compuestos que contengan fibras celulósicas y no-celulósicas, por ejemplo, lana y fibras de acetato de celulosa, dado que en estas condiciones las fibras no-celulósicas
10. quedan virtualmente sin teñir y se obtiene por tanto un efecto de reserva o cambiante.

- De acuerdo con otra característica de este invento, se proporciona un procedimiento para el estampado de materiales textiles de celulosa, que comprende el
15. aplicarles una pasta espesa o concentrada de estampado, que contenga un tinte antraquinonoide, como antes se indica y que contiene además un agente de fijación de ácido, y el mantener los materiales textiles celulósicos de 10°C a 30°C. durante 10 minutos por lo menos, lavando
20. y secando a continuación.

- En este nuevo procedimiento de estampado, los agentes de fijación de ácido preferidos que se emplean en la pasta de estampado, son los que proporcionan soluciones acuosas decinormales de pH entre 8 y 2, y
25. los agentes de fijación de ácido insuficientemente solubles en agua para dar una solución decinormal y que proporcionan una solución acuosa saturada con un pH comprendido entre 8 y 12. Al usarse en combinación con un alginato, por ejemplo el alginato sódico, como
30. agente espesativo, en la pasta de estampado, el nuevo



234950

procedimiento de estampación resulta especialmente valioso para el teñido local de materiales textiles de pelo velludo de rayón viscosa de anchura desusadamente grande, tales como los que se utilizan para alfombras y tapicería.

5.

Los tintes que pueden usarse para el teñido de materiales textiles celulósicos de acuerdo con este invento, pueden obtenerse por métodos conocidos. Por ejemplo, puede condensarse una proporción molecular

10.

de un derivado amino-antraquinona en el que el grupo amino puede estar directamente unido al núcleo antraquinónico, o a algún otro grupo, por ejemplo un núcleo aromático, presente en la molécula, y que contenga

15.

por lo menos un grupo solubilizante iónogeno tal como  $-SO_3H$  o  $-CO_2H$ , con una proporción molecular de un haluro cianúrico, tal como cloruro cianúrico o bromuro cianúrico, para obtener tintes dotados de un grupo dihalogenotriazina; pueden usarse también los productos obtenidos sustituyendo

20.

un segundo de los átomos halógenos del haluro cianúrico, por un grupo hidroxilo, thiol o amino, o por un radical orgánico, enlazado a través de un átomo de oxígeno, azufre o nitrógeno; pueden usarse asimismo los productos obtenidos por la interacción de una 2-alkil- o una

25.

2-aril-4:6-dihalogenotriazina, tal como 2-metil-4:6-dicloro-s-triazina y 2-fenil-4:6-dicloro-s-triazina, con 1 proporción molecular de un derivado amino-antraquinona, como antes se indica.

30.

Como ejemplos de derivados aminoantraquinona susceptibles de usarse para la fabricación de los tintes utilizables en el procedimiento de este invento, pueden

23 4 9 5 0 47



5. citarse el ácido 1-amino-4-(4'-aminoanilino)-antraquinona-2-sulfónico, el ácido 1-amino-4-(4'-aminoanilino)-antraquinona-2:3'-disulfónico, el ácido 1:4-diaminoantraquinona-2:6-disulfónico y el ácido 1-amino-4-(4''-aminofenilato)-anilino-7-antraquinona-2:3':5-trisulfónico. En la tabla que figura más adelante en esta memoria, se indican otros derivados amino-antraquinona adecuados.

10. Los tintes empleados en el procedimiento de este invento, pueden aplicarse a cualquier material textil celulósico, por ejemplo algodón, lino, y celulosa regenerada. Cuando toda la superficie del material haya de tratarse con la solución del tinte, puede añadirse a ella cualquiera de los auxiliares del baño de teñido comunmente empleados, por ejemplo cloruro sódico, 15. sulfato sódico, alginato sódico, éteres alquílicos de celulosa solubles en agua y urea.

20. En el procedimiento de estampado de este invento, las pastas de estampado utilizadas pueden contener los auxiliares corrientemente usados, por ejemplo, urea y los agentes espesativos tales como metilcelulosa, almidón o fécula, y goma de algarrobo, pero se prefiere emplear como agente espesativo, un alginato, por ejemplo el alginato sódico.

25. Después de tratar el material textil con la solución del tinte, el material textil ya coloreado o teñido puede lavarse, por ejemplo, enjuagándolo con agua, con objeto de eliminar cualquier tinte, agente de fijación de ácido, libres, y auxiliar de baño de teñido o pasta 30. de estampado que se encuentren presentes en el material textil. La resistencia del material textil teñido, a los



23 49 50

- tratamientos en húmedo y al restregado, se aumenta generalmente sometiénolo a un desengrasado en una solución acuosa diluída e hirviente de jabón o de un detergente. Este proceso, con preferencia aplicado durante
5. 5 a 10 minutos, es mucho más enérgico que el normalmente usado como etapa de lavado al teñir o estampar con la mayoría de los tintes directos comerciales, ya que éstos se eliminarían de la fibra por lavado, si se sometieran a un tratamiento de fregado de esta naturaleza.
10. El nuevo procedimiento resulta especialmente interesante para los tintes antraquinonoides anteriormente indicados que, al teñir mediante un baño neutro, tienen una baja sustentividad sobre la celulosa, especialmente los tintes que tienen para la celulosa una afinidad
15. inferior a la acusada por la Crisofenina G. Las palabras "sustantividad" y "afinidad" se utilizan en esta memoria con las significaciones indicadas en las págs. 172 y 102, respectivamente de la segunda edición de "The Physical Chemistry of Dyeing" por T.Vickerstaff, publicada en
20. 1954 por Oliver y Boyd, en Londres.
- Por el procedimiento de este invento, se obtienen en los materiales celulósicos, tintes de excelente lustre, y de propiedades de resistencia a los tratamientos en húmedo y al roce. El procedimiento presenta una ventaja
25. en la facilidad de aplicación, con respecto a los métodos conocidos que se aplican para obtener coloridos de propiedades análogas de resistencia, mediante por ejemplo tintes de tina, de tina solubilizados y azóicos. Estos coloridos se consiguen incluso por el procedimiento
30. de baño único antes descrito, utilizando maquinaria



234950

convencional de teñido por partidas.

Este invento se aclara, sin limitarse, por los ejemplos siguientes, en los que las partes y porcentajes son ponderales.

5. EJEMPLO 1.

- A la temperatura ambiente, se impregnan 100 partes de un tejido liso y blanqueado de algodón, con una solución acuosa que contiene 1,0% de carbonato sódico, y se escurren entre rodillos hasta que su peso equivale a 200 partes, y luego se secan a 100°C. El tejido se impregna a continuación con una solución acuosa que contiene 2% del tinte azul obtenido condensando ácido 1-amino-4-(4'-aminoanilino)-antraquinona 2:3':5-trisulfónico, con 1 mol de cloruro cianúrico, se escurre entre rodillos hasta que su peso equivale a 200 partes y luego se somete durante 1 minuto a la acción del vapor a 100°C. El tejido se enjuaga a continuación completamente en agua y después en solución débil de bicarbonato sódico, seguido por jabón hirviendo y enjuagado final en agua y secado.

El tejido se tife en tono azul verdoso resistente al lavado y a la luz.

EJEMPLO 2.

- A la temperatura ambiente se impregnan 100 partes de tejido liso de algodón blanqueado, con una solución que contenga 2% del tinte azul usado en el ejemplo anterior 1% de bicarbonato sódico y 0,2% de un aceite altamente sulfonado, y a continuación se escurren entre rodillos hasta que su peso equivale a 200 partes. El tejido se seca en un secador de corriente caliente,



234050

a 110°C y a continuación se lava sucesivamente con agua y solución de jabón hirviendo y después se enjuaga y seca.

5. El tejido se tiñe en azul verdoso, resistente al lavado y a la luz.

EJEMPLO 3.

10. Durante 2 horas se tratan a una temperatura comprendida entre 18°C. y 20°C. en un depósito de teñido, 100 partes de un tejido liso de algodón blanqueado, en 500 partes de una solución acuosa que contenga 0,45 parte del tinte azul utilizado en el ejemplo primero, 15 partes de sal común y 2,65 partes de carbonato sódico anhidro. El tejido se enjuaga a continuación en agua, se hierve en solución débil de jabón, se enjuaga de nuevo en agua, y finalmente se seca.

15. El tejido se tiñe en azul verdoso brillante que resiste al lavado y a la luz.

EJEMPLO 4.

20. 100 partes de hebra de rayón viscosa hilada, en forma de madeja, se agitan en un recipiente abierto de teñido, durante 2 horas a una temperatura comprendida entre 18°C. y 20°C., en 3,000 partes de una solución acuosa que contenga 1 parte del tinte azul usado en el ejemplo primero, 90 partes de sal común y 3 partes de carbonato sódico anhidro. La hebra se enjuaga con agua, se hierve en solución débil de jabón, se enjuaga de nuevo en agua y finalmente se seca.

25. El tejido se tiñe en azul verdoso brillante, que resiste el lavado y la luz.

30.

234950



EJEMPLO 5.

5. Durante 2 horas se tratan en un "winch" 100 partes de un tejido combinado constituido por un 50% de lana y un 50% de rayón viscosa, a una temperatura comprendida 18°C y 20°C en 2,500 partes de una solución acuosa que contenga 1 parte del tinte azul usado en el ejemplo primero, 80 partes de sal común y 3 partes de carbonato sódico anhidro. El tejido se enjuaga en agua, se trata en una solución jabonosa débil, a una temperatura

10. comprendida entre 50°C y 70°C, se enjuaga de nuevo en agua y finalmente se seca.

15. El componente de rayón viscosa del tejido combinado se tiñe en azul verdoso brillante, resistente al lavado y a la luz, mientras que la lana solo se tiñe ligeramente en un tono azul muy pálido.

EJEMPLO 6.

20. Se impregnan 100 partes de un tejido liso de algodón blanqueado, con una solución acuosa, a la temperatura ambiente, que contiene 1% de bicarbonato sódico, 0,2% de un aceite altamente sulfonado, y 1% del tinte obtenido condensando proporciones equimoleculares de cloruro cianúrico y ácido 1-amino-4-(4'-metilamino-anilino)-antraquinona-2:3'-disulfónico y aislando el

25. producto a un pH de 6,5 aproximadamente en presencia de un amortiguador de fosfato. El tejido se escurre entre rodillos de tal modo que su peso sea equivalente a 200 partes, y se seca por paso a través de una estufa de corriente caliente, mantenida a una temperatura comprendida entre 100°C y 110°C.

30. El tejido se enjuaga a continuación primero



234950

con agua, luego en una solución de jabón hirviendo y finalmente en agua, antes del secado final.

El tejido se colorea en un tono azul brillante y resiste al lavado y la luz.

5. EJEMPLO 7.

Se tratan 100 partes de un tejido de filamentos de viscosa en un recipiente de teñido que contiene 500 partes de una solución acuosa que contenga 1,5 partes del tinte azul obtenido condensando ácido 1-amino-4-(3'-aminoanilino)-antraquinona-2:4'-disulfónico con 1 mol de cloruro cianúrico, y aislando a un pH de 6,5 aproximadamente en presencia de un moderador de fosfato, 2,3 partes de carbonato sódico anhidro y 15 partes de sal común. El teñido se realiza a la temperatura ambiente durante 90 minutos. El tejido se enjuaga primero en agua y luego se hierve en solución débil de jabón, se vuelve a enjuagar en agua, y finalmente se seca.

El tejido se colorea en un tono azul rojizo brillante, resistente al lavado y a la luz.

20. EJEMPLO 8.

Durante 1 hora se tiñen a 85°C. 100 partes de hebra de rayón viscosa en 3.000 partes de solución de teñido que contengan 150 partes de cloruro sódico 9 partes de fosfato sódico tribásico y 1 parte del tinte obtenido condensando ácido 1-amino-4-(4'-aminoanilino)-antraquinona-2:3'-disulfónico con una proporción molecular de 2-fenoxi-4:6-dicloro-g-triazina. A continuación se retira la hebra que se enjuaga con agua caliente, se desengrasa durante 5 minutos en solución acuosa hirviendo de detergente al 0,2% y se seca.



234950

De este modo la hebra se tiñe en un tono azul brillante dotado de una excelente resistencia al lavado y a la luz.

EJEMPLO 9.

5. Durante 1 hora se tiñen a 85°C. 100 partes de hebra de rayón viscosa en 3,000 partes de una solución de tejido que contenga 150 partes de cloruro sódico, 15 partes de carbonato sódico y 1 parte del tinte obtenido condensando 2 proporciones moleculares de ácido
10. 1-amino-4-(4'-aminoanilino)-antraquinona-2-sulfónico, con una proporción molecular de cloruro cianúrico. La hebra se lava a continuación y se restriega como se indica en el ejemplo 8.

15. La hebra se tiñe así en un color azul que posee una excelente resistencia al lavado.

EJEMPLO 10.

20. Se tiñen 100 partes de hebra de rayón viscosa, por el método descrito en el ejemplo 7, sustituyendo el tinte usado en ese ejemplo por una parte del tinte usado en el ejemplo 8.

La hebra se tiñe en un tono azul brillante dotado de excelente resistencia a los tratamientos húmedos.

EJEMPLO 11.

25. 100 partes de un tejido de pelo velludo de rayón viscosa, se impregnan a la temperatura ambiente haciéndolas pasar a través de una solución acuosa que contenga 0,5% de carbonato sódico y 0,2% del tinte usado en el ejemplo 6. El tejido se escurre entre rodillos hasta
30. que su peso equivale a 200 partes. Se deja envejecer

234050



a una temperatura de 18°C. durante 30 minutos, a continuación se lava con agua fría, y se seca.

El tejido se tiñe en tono azul brillante resistente al lavado y a la luz.

5. EJEMPLO 12.

Se añaden 100 partes de hebra de rayón viscosa a una solución obtenida disolviendo 2 partes del tinte usado en el ejemplo 7, en 3,000 partes de agua, a una temperatura comprendida entre 18°C y 20°C. Se añaden 90 partes de cloruro sódico y la hebra se agita durante 30 minutos. Se añaden 6 partes de carbonato sódico, y después de otros 60 minutos se retira la hebra y se lava y desengrasa como se describe en el ejemplo 8.

15. La hebra se tiñe en tono azul brillante dotado de una excelente resistencia al lavado y a la luz.

En el ejemplo anterior se obtiene un resultado análogo cuando el carbonato sódico se sustituye por una mezcla de 3 partes de bicarbonato sódico y 3 partes de carbonato sódico, o por 6 partes de fosfato trisódico, o por una mezcla de 2 partes de carbonato sódico con 4 partes de fosfato trisódico, o por una mezcla de 3 partes de carbonato sódico con 3 partes de metasilicato sódico.

25. Se obtiene un resultado similar cuando, utilizando cualquiera de estos agentes de fijación de ácido, o mezclas de fijación de ácido, el cloruro sódico se sustituye por un peso igual de sulfato sódico anhidro.

30. La hebra blanqueada de algodón se tiñe también en un tono azul brillante, dotado de excelente resistencia al lavado y a la luz, por el método y sus varia-

224050



ciones que se describen en el ejemplo anterior.

EJEMPLO 13.

5. A una temperatura comprendida entre 18°C y 20°C. se tratan en un recipiente de teñido 100 partes de tejido de algodón blanqueado, con 500 partes de una solución acuosa que contenga 15 partes de cloruro sódico y 1 parte del tinte azul utilizado en el ejemplo 7. Al cabo de 30 minutos se añaden 2 partes de carbonato sódico anhidro y el teñido se continua durante 1 hora.

10. El tejido se enjuaga luego con agua, se hierve en una solución acuosa de jabón al 0,3% durante 5 minutos, se enjuaga de nuevo con agua y se seca. Se obtiene un tono azul brillante.

15. Si el tejido del ejemplo anterior se sustituye por un tejido mezcla que contenga fibras de algodón y de rayón viscosa, ambas se tiñen en tonos azul brillante.

EJEMPLO 14.

20. A una temperatura comprendida entre 18°C y 20°C se impregnan 100 partes de un tejido liso de algodón, blanqueado, haciéndolas pasar a través de una solución acuosa que contenga 1% de hidróxido sódico, 40% de urea y 2% del tinte usado en el ejemplo 9. El tejido se escurre entre rodillos, hasta que su peso equivale a 200 partes, luego se calienta en un horno de tostación, a una temperatura comprendida entre 140°C. y 150°C durante 20 minutos.

25. A continuación se enjuaga con agua, se desengrasa en solución acuosa e hirviente de jabón al 0,3%, se lava nuevamente en agua, y se seca.

30. El tejido se tiñe en tono azul, muy resistente

284050



al lavado y a la luz.

EJEMPLO 15.

5. Se impregnan 100 partes de tejido liso de algodón con una solución acuosa que contenga 1% del tinte usado en el ejemplo 8, 1% de carbonato sódico y 0,2% de un aceite altamente sulfonado, y el tejido se escurre luego entre rodillos, hasta que su peso equivale a 200 partes. A continuación se somete a la acción del vapor a 102°C. durante 5 minutos, se enjuaga en agua caliente, se
10. desengrasa durante 2 minutos en una solución hirviente de detergente al 0,2% se enjuaga con agua y se seca.

- El tejido se tiñe en tono azul brillante, dotado de excelente resistencia al lavado y a la luz. Si el tejido se seca antes de la etapa de someterlo
15. al vapor en el proceso anterior, se consigue una tonalidad ligeramente más pronunciada.

EJEMPLO 16.

20. Se tiñen 100 partes de hebra de algodón blanqueada, en un líquido de 3,000 partes, que contenga una parte del tinte usado en el ejemplo 8, 90 partes de sal común, 4,5 partes de sosa y 4,5 partes de metasilicato sódico, a una temperatura de 85°C. durante 75 minutos. Transcurrido este tiempo, la hebra se enjuaga con agua caliente, se desengrasa durante 2 minutos en
25. una solución hirviente de detergente, se enjuaga y se seca. En estas condiciones la hebra queda teñida en tono azul brillante de excelente resistencia al lavado y a la luz.

EJEMPLO 17.

30. Se impregnan 100 partes de tejido de algodón

234950



con una solución acuosa de sosa cáustica al 3% y se escurren entre rodillos hasta que el peso del tejido sea equivalente a 200 partes y se seca.

El tejido teñido se estampa con una pasta de estampado, que contiene

5.

|                                   |                   |
|-----------------------------------|-------------------|
| Tinte usado en el ejemplo 1       | 3 partes          |
| urea                              | 5 "               |
| agua                              | 57 "              |
| solución de alginato sódico al 5% | <u>35</u> "       |
|                                   | 100 "             |
|                                   | <u>          </u> |

10.

El tejido estampado se seca y somete a la acción del vapor durante 5 minutos, se enjuaga con agua fría, se desengrasa durante 5 minutos en una solución hirviente de detergente, y se seca. Se obtiene una estampación en azul dotada de buena resistencia al lavado y a la luz.

15.

EJEMPLO 18

Una pasta de estampado que contiene

|     |  |          |
|-----|--|----------|
| 20. | tinte usado en el ejemplo 1              | 3 partes |
|     | agua                                     | 76 "     |
|     | solución acuosa de alginato sódico al 5% | 20 "     |
|     | bicarbonato sódico                       | 1 "      |

se aplica a un tejido de pelo velludo de rayón viscosa, por estampación en pantalla. El tejido se envejece durante 4 horas a la temperatura atmosférica (18°C) se enjuaga en agua fría, se desengrasa en una solución acuosa e hirviente de detergente al 0,3% se enjuaga de nuevo en agua fría y se seca.

25.

30.

Se obtiene un dibujo azul fijo, donde se ha

234050



aplicado la pasta de estampado. En el ejemplo anterior el tiempo de envejecimiento puede ampliarse hasta un período de un día o más prolongado, sin afectar el resultado final. Si el tiempo de envejecimiento es inferior a 4 horas, la absorción del tinte es menor, pero se obtiene una coloración después de un periodo de envejecimiento de pocos minutos.

Se obtienen resultados análogos, cuando la pasta de estampado se aplica mediante un estartidor o por rociado.

EJEMPLO 19.

Se prepara una pasta de estampado como se describe en el ejemplo 18, pero sustituyendo el bicarbonato sódico por un peso igual de carbonato sódico. La pasta de estampado de esta naturaleza, se aplica de modo análogo a pedazo de tejido de rayón viscosa de pelo velludo y se trata como se describe en el ejemplo 18. La buena absorción del tinte da por resultado efectos de dibujo de tono azul fijo, que se obtienen con tiempo de envejecimiento comprendido entre pocos minutos y pocos días.

EJEMPLO 20.

Mediante el estampado por pantalla se aplica a un tejido de algodón la pasta de estampado siguiente.

|     |  |            |
|-----|--|------------|
| 25. | Tinte usado en el ejemplo 7              | 3 partes   |
|     | Urea                                     | 5 "        |
|     | Agua                                     | 56 "       |
|     | Solución acuosa de alginato sódico al 5% | 35 "       |
|     | Bicarbonato sódico                       | <u>1</u> " |
| 30. |  | 100 "      |

17 AB



234950

- El tejido estampado así obtenido se deja envejecer a la temperatura atmosférica (18°C) durante 3 horas, se enjuaga con agua fría se desengrasa durante 5 minutos en una solución acuosa e hirviente al 0,3% de detergente,
5. se enjuaga en agua fría y se seca. Se obtiene un estampado azul brillante, de intensidad de tono análoga a un estampado obtenido estampando tejido de algodón con la pasta de estampado anterior, y secando luego el tejido estampado a temperaturas elevadas, y sometiendo a la acción del
10. vapor. Se obtienen resultados análogos si se usa tejido de algodón o de viscosa hilada, mercerizado, en lugar del tejido de algodón, y si la pasta de estampado se aplica con rodillo de estampación.

EJEMPLO 21.

15. Una pasta de estampado que contenga
- |   |            |
|---|------------|
| Tejido obtenido condensando ácido 1-amino-4-(4'-metilamino-anilino)-antraquinona-2:3'-disulfónico con 1 proporción molecular de 2-metoxi-4:6-dicloro-g-triazina | 2,5 partes |
| Agua  | 76,5 "     |
| Solución acuosa de alginato sódico al 5%  | 20 "       |
| 20. Carbonato sódico  | 1 "        |

- se aplica a un tejido de pelo velludo de rayón viscosa por estampado en pantalla. A continuación se deja que el tejido envejezca a la temperatura atmosférica (18°C) durante 18 horas, se enjuaga en agua fría, se desengrasa
25. en solución acuosa e hirviente de detergente al 0,3% se enjuaga en agua fría y se seca.

- Se obtiene un dibujo azul resistente en los sitios de aplicación de la pasta de estampado. En la pasta de estampado anterior al carbonato sódico puede
30. sustituirse total o parcialmente por bicarbonato de sodio.



234950

EJEMPLO 22.

Una pasta de estampado que contenga

|    |  |              |
|----|--|--------------|
|    | Tinte usado en el ejemplo 1              | 3 partes     |
|    | Urea                                     | 3 "          |
| 5. | Agua                                     | 49 "         |
|    | Solución acuosa de alginato sódico al 5% | 35 "         |
|    | Pasta acuosa de óxido magnésico al 50%   | <u>10</u> "  |
|    |  | <u>100</u> " |

10. se aplica a un tejido mercerizado de algodón. La estampación así obtenida se deja envejecer a la temperatura atmosférica 18°C. durante 12 horas, se enjuaga en agua fría, se desengrasa durante 5 minutos en solución acuosa hirviente de detergente al 0,3%, se enjuaga en agua fría y se seca. Se obtiene un estampado en azul, resistente.

15. La tabla siguiente proporciona, en la tercera columna, las tonalidades obtenidas cuando el tinte preparado por la interacción de cantidades equimoleculares de la triazina halogenada indicada en la segunda columna, y el derivado de aminoantraquinona citado en la primera columna se aplica a materiales textiles celulósicos, por el procedimiento anteriormente descrito.

T A B L A

|     | <u>Derivado de aminoantraquinona</u>   | <u>Halogeno-triazina</u>        | <u>Color</u> |
|-----|--|---------------------------------|--------------|
|     | Acido 1-amino-4-(4'-metilamino-anilino)-antraquinona-2-sulfónico             | 2:4-dicloro-6-metoxi-s-triazina | azul         |
| 25. | Acido 1-amino-4-(3'-β-hidroxietil-aminoanilino)-antraquinona-2:5-disulfónico | 2:4-dicloro-6-metoxi-s-triazina | azul         |



|     | <u>Derivado de aminocantraquinona</u>  | <u>Halogeno-<br/>triazina</u>   | <u>Color</u>    |
|-----|--|---------------------------------|-----------------|
|     | Acido 1-amino-4-(4'-n-butil-aminocanilino)-antraquinona-2:3'-disulfónico           | 2:4-dicloro-6-fenoxi-s-triazina | azul<br>rojizo  |
| 5.  | Acido 1-amino-4-(4'-(4''-aminofenilazo)-anilino)-antraquinona-2:2'':5-trisulfónico | cloruro cianúrico               | verde<br>oliva  |
|     | Acido 1-amino-4-(4'-aminoanilino)-antraquinona-2:3':6-trisulfónico                 | "                               | azul<br>verdoso |
| 10. | Acido 1-amino-4-(4'-amino-3'-carboxianilino)-antraquinona-2:5-disulfónico          | "                               | azul<br>verdoso |
|     | Acido 1-amino-4-(3'-aminoanilino)-antraquinona-2:4':5-trisulfónico                 | "                               | azul            |
|     | Acido 1-amino-4-(4'-(4''-aminofenil)-anilino)-antraquinona-2:3'':5-trisulfónico    | "                               | azul<br>verdoso |
| 15. | Acido 1-amino-4-(4'-metilaminoanilino)-antraquinona-2:3':5-trisulfónico            | "                               | azul<br>rojizo  |
|     | Acido 1-amino-4-(4'-butilaminoanilino)-antraquinona-2:3'-disulfónico               | "                               | azul<br>rojizo  |
| 20. | Acido 1-amino-4-(4'-ciclohexilaminocanilino)-antraquinona-2:3'-disulfónico         | "                               | azul<br>rojizo  |
|     | 2-(2''-hidroxi-3''-sulfofenil)-6-(4'-amino-3'-sulfoanilino)-antrapirimidina        | "                               | rojo            |
|     | Acido 1-amino-4-(4'-metilamino-3-carboxianilino)-antraquinona-2-sulfónico          | "                               | azul            |
| 25. | Acido 1-amino-4-(3'-β-hidroxi-etilaminoanilino)-antraquinona-2:5-disulfónico       | "                               | azul<br>rojizo  |
|     | Acido 1-amino-4-(4'-aminocanilino)-antraquinona-2:3'-disulfónico                   | "                               | azul<br>verdoso |
| 30. | Acido 1-amino-4-(3'-amino-6'-metil-anilino)-antraquinona-2:4'-disulfónico          | "                               | azul<br>rojizo  |



|    | <u>Derivado de aminoantraquinona</u>                                     | <u>Halogeno-triazina</u> | <u>Color</u> |
|----|--|--------------------------|--------------|
|    | Acido 1-amino-4-(3'-amino-2'-metilanilino)-antraquinona-2:5'-disulfónico | Cloruro cianúrico        | azul rojizo  |
| 5. | Acido 1:4-diaminoantraquinona-2-sulfónico                                | "                        | violeta      |
|    | Acido 1-amino-4-(3'-aminoanilino)-antraquinona-2:4'-disulfónico          | Bromuro cianúrico        | azul rojizo  |
|    | Acido 1-amino-4-(4'-aminoanilino)-antraquinona-2:3'-5-trisulfónico       | "                        | azul verdoso |

10. El tinte obtenido de dos proporciones moleculares de cloruro cianúrico con una proporción molecular de ácido 1:5-dihidroxi-4:8-di-(4'-amino-3'-sulfoanilino)-antraquinona-2:6-disulfónico, proporciona tonalidades azul verdoso al aplicarse a materiales textiles celulósicos, por el procedimiento anterior. El tinte obtenido
15. de proporciones equimoleculares de cloruro cianúrico, ácido 1-amino-4-(4'-aminoanilino)-antraquinona-2:3'-disulfónico, y ácido 4-amino-4'-hidroxiazobenceno-3'-carboxílico, proporciona tonalidades verde amarillento,
20. al aplicarse a materiales textiles celulósicos por los procedimientos anteriores.

N O T A

25. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una patente presentada en Inglaterra con fecha 18 de abril de 1956,

30. nº 11.805, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que

234950



conceden los Convenios Internacionales en vigor, y siendolo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita 1er. Certificado de Adición en España por: "Mejoras introducidas en el objeto de la

5. patente principal nº 228.861, concedida en 8 de junio de 1956, por: "Procedimiento para el teñido y el estampado de materiales textiles celulósicos"; caracterizándose dichas mejoras por lo siguiente:

10. 1ª.- Mejoras en el procedimiento para el teñido y el estampado de materiales textiles celulósicos, objeto de la patente principal, caracterizadas por utilizarse tintes antraquinonoides que contienen, por lo menos, un grupo solubilizante ionogeno y también, por lo menos, un grupo 1:3:5-triazinil-amino, o amino sustituido  
15. que contiene, por lo menos, un átomo halógeno unido a un átomo de carbono del anillo triazínico, y además, porque el procedimiento citado comprende el impregnar el material textil con un agente de fijación de ácido, en medio acuoso, y el tratar simultánea o subsiguientemente,  
20. el material textil con una solución acuosa del tinte.

25. 2ª.- Mejoras, según reivindicación 1ª, caracterizadas por comprender el empapar el material textil haciéndolo pasar a través de una solución acuosa y diluída de un agente de fijación de ácido y, con o sin una etapa de secado, empapar luego el material textil haciéndolo pasar a través de una solución acuosa de un tinte antraquinonoide, como se indica en la reivindicación 1ª,

30. 3ª.- Mejoras, según reivindicación 1ª, caracterizadas por comprender el empapar el material textil

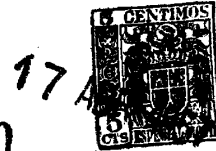
284250

47 ABR 6



5. haciéndolo pasar a través de una solución o suspensión acuosa y diluida de un agente de fijación de ácido y, con o sin etapa intermedia de secado, aplicar luego al material textil una pasta espesa de estampado que contiene una solución acuosa de un tinte antraquinonoide, como se indica en la reivindicación 1ª.
10. 4ª.- Mejoras, según reivindicación 1ª, caracterizadas por comprender el empapar el material textil haciéndolo pasar a través de una solución acuosa que contenga, a la vez, un agente de fijación de ácido y un tinte antraquinonoide, como se indica en la reivindicación 1ª.
15. 5ª.- Mejoras, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 4ª, caracterizadas además porque el material textil se lava y seca después del tratamiento con la solución de tinte.
20. 6ª.-Mejoras, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 4ª, caracterizadas porque el material textil se mantiene entre 10°C y 30°C durante 10 minutos por lo menos, después de tratarse con la solución de tinte, y a continuación se lava y seca el material textil.
25. 7ª.- Mejoras, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 4ª, caracterizadas porque el material textil se calienta o somete a la acción del vapor, durante 1 minuto por lo menos, después de tratar con la solución de tinte y el material textil se lava y seca a continuación.
30. 8ª.- Mejoras, según reivindicaciones anteriores, caracterizadas por comprender el tratar el material textil

234950



5. en una solución acuosa de un tinte antraquinonoide, como se indica en la reivindicación 1ª, y cuando parte del tinte ha sido absorbido por el material textil, el añadir un agente de fijación de ácido a la solución de tinte; el tratar el material textil con la solución de agente de fijación de ácido y de tinte así formada, y el lavarlo y secarlo a continuación.

10. 9ª.- Mejoras, según lo especificado en la reivindicación 8ª, caracterizadas porque el agente de fijación de ácido empleado es tal que proporcione una solución acuosa decinormal de pH inferior a 12.

15. 10ª.- Mejoras, según lo especificado en la reivindicación 8ª a 9ª, caracterizadas porque el tinte antraquinonoide usado contiene dos átomos de halogeno unidos a átomos de carbono del anillo triazínico, y además porque el tratamiento del material textil con la solución acuosa de agente de fijación de ácido y tinte, se lleva a cabo completamente a una temperatura inferior a 60°C.

20. 11ª.- Mejoras, según lo especificado en la reivindicación 8ª o 9ª, caracterizadas porque el tinte antraquinonoide usado contiene un átomo halogeno unido a un átomo de carbono del anillo triazínico y, además, porque el tratamiento del material textil con la solución acuosa de agente de fijación de ácido y tinte, se realiza principalmente a una temperatura superior a 50°C.

30. 12ª.- Mejoras, según lo especificado en la reivindicación 10ª, caracterizadas porque el tratamiento del material textil con la solución acuosa de agente de fijación de ácido y tinte, se lleva a cabo entre 10°C.



234950

y 25°C.

5. 13<sup>o</sup>.- Mejoras, según lo especificado en la reivindicación 11<sup>a</sup>, caracterizadas porque el tratamiento del material textil con la solución acuosa de agente de fijación de ácido y tinte, se aplica principalmente entre 80°C y el punto de ebullición de la solución.

10. 14<sup>o</sup>.- Mejoras, según reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizadas por comprender el aplicar a dichos materiales una pasta espesa de estampado, que contiene una solución acuosa de un tinte antraquinonóide, como se indica en la reivindicación 1<sup>a</sup>, y que contiene además un agente de fijación de ácido, el mantener los materiales textiles celulósicos a una temperatura comprendida entre 10°C y 30°C durante 10 minutos por lo menos, y el lavar y secar a continuación.

15. 15<sup>o</sup>.- Mejoras, según lo especificado en la reivindicación 6<sup>a</sup> o 14<sup>a</sup>, caracterizado porque el material textil celulósico usado es un tejido de rayón viscosa de pelo velludo.

20. 16<sup>o</sup>.- Mejoras, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones 3<sup>a</sup>, 5<sup>a</sup>, 6<sup>a</sup>, 14<sup>a</sup> o 15<sup>a</sup>, caracterizado porque la pasta de estampado contiene como agente espesativo, un alginato y, además, porque el agente de fijación de ácido empleado es de tal naturaleza que proporcione una solución acuosa decinormal de pH comprendido entre 8 y 12, o sea insuficientemente soluble en agua para proporcionar una solución decinormal y dé una solución acuosa saturada de pH comprendido entre 8 y 12.

30. 17<sup>o</sup>.- Mejoras, según lo especificado en cual-



234950

quiera de las reivindicaciones 5ª a 16ª, caracterizadas porque el lavado del material textil celulósico comprende un tratamiento de desengrasado, durante 5 minutos por lo menos, con una solución acuosa diluida de jabón o detergente en ebullición.

5.

18ª.- Mejoras, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizadas porque el tinte antraquinonóide utilizado tiene, al tefirse con una solución acuosa neutra, una afinidad para la celulosa inferior a la que presenta la Crisofenina G.

10.

19ª.- Mejoras, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizadas porque la solución o suspensión de agente de fijación de ácido que se emplea, contiene el 3% o menos en peso de agente de fijación de ácido.

15.

20ª.- Mejoras, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizadas porque la solución de tinte, contiene también un electrólito neutro.

21ª.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 228.861, concedida en 8 de junio de 1956, por: "Procedimiento para el teñido y el estampado de materiales textiles celulósicos"; tal y como queda substancialmente descrito en la presentememoria que consta de treinta hojas escritas a máquina por una sola cara.

20.

25.

Madrid, 27 MAR 1957

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

J. GÓMEZ ACEBO Y MODER