

275035



CERTIFICADO  
DE  
ADICIÓN

por "MEJORAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL Nº 269 799"  
por "PROCEDIMIENTO PARA TERNIR FIBRAS NITROGENADAS", a favor  
de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, residente en BASILEA  
(Suiza).

- / -

MEMORIA DESCRIPTIVA.

5. El objeto de la patente principal 269799 es un  
procedimiento para teñir o estampar fibras nitrogenadas,  
caracterizado por el hecho de que se aplica a las fibras  
una preparación acuosa que contiene un colorante para la-  
10. nas y un agente auxiliar que, con agua y eventualmente  
aditivos, puede formar un sistema de dos fases líquidas  
con laguna de miscibilidad, sistema en el que la propor-  
ción cuantitativa entre el agua, que eventualmente contiene  
aditivos, y el agente auxiliar se halla dentro de la la-  
guna de miscibilidad o en sus cercanías, la laguna de

275065



miscibilidad se presenta ya con un contenido relativamente escaso de agente auxiliar, y en una gran extensión de la laguna de miscibilidad la fase más rica en agente auxiliar constituye una parte importante; y por el hecho de que luego se somete a un tratamiento térmico el material de fibra provisto de la preparación acuosa.

5.

Ahora se ha descubierto que ese procedimiento

se presta particularmente para teñir con colorantes metalizables y para la metalización en una sola operación.

10.

El objeto de esta patente es, por lo tanto, un procedimiento para teñir fibras nitrogenadas según la patente 269799, y el procedimiento se caracteriza por el hecho de que se emplean preparaciones acuosas de la composición indicada que, además del agente auxiliar, contienen un colorante metalizable y un agente cesionario de cromo o de cobalto.

15.

Por lo tanto atañe a las fibras nitrogenadas y a los agentes auxiliares, se remite a lo expuesto en la patente principal.

20.

Los colorantes para emplear en este procedimiento deben ser metalizables. Deben contener las agrupaciones de átomos que, como por ejemplo las agrupaciones o, ó'-dioxiazó, las agrupaciones o-oxi-ó'-carboxiazó, las agrupaciones o-oxi-ó'-aminoszo, los grupos oxi vecinos en los núcleos antraquinónicos, los radicales de ácido salicílico y de

25.

oxiquinolina, pueden formar con el cromo o el cobalto compuestos metálicos complejos. Es conveniente emplear los colorantes llamados cromados. Una ventaja especial del procedimiento aquí expuesto consiste además en que también son utilizables los colorantes con los que se puede teñir la lana de manera conocida, y más precisamente por el proce-

30.



115065

dimiento cromado ulterior en dos baños, pero no por el procedimiento del cromado en un solo baño. Constituye además novedad en el procedimiento aquí expuesto la posibilidad de la preparación inmediata sobre fibra de complejos cobálticos de colorantes metalizables.

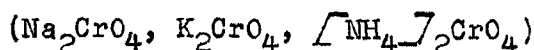
5.

Para teñir tejidos mixtos a base de lana y otras fibras, se utilizan, además de los colorantes para lanas, los colorantes usuales para las otras fibras; por ejemplo, para la seda al acetato y las fibras de poliéster, los colorantes de dispersión, o para las fibras de celulosa, los colorantes directos.

10.

En concepto de agentes cesionarios de cromo y cobalto entran en consideración para este procedimiento, por ejemplo, las sales de dichos metales. Entre los agentes cesionarios de cromo cabe mencionar sobre todo los cromatos alcalinos neutros y el cromato amónico.

15.



También entran en consideración compuestos complejos de cromo y cobalto con ácidos oxicarboxílicos como el ácido tartárico, el ácido láctico, el ácido salicílico y ácido salicílico/ácido sulfónico. También es posible emplear acetato de cromo que se haya ajustado con amoníaco al pH 7; sin embargo, la estabilidad de estas preparaciones es limitada. Igualmente son utilizables las sales complejas de oxalato o rodanato del cromo. Para la preparación de complejos de colorantes y cobalto prestan buenos servicios los complejos de cobalto y ammina. Se obtiene un agente cesionario de cobalto de esta índole que es sumamente apropiado para el procedimiento aquí expuesto si se trata

20.

25.

30.



275005

- (2)-acetato de cobalto con amoníaco acuoso en exceso. Entonces se precipita primeramente (2)-hidróxido de cobalto, que se disuelve en el amoníaco en exceso dando coloración amarilla. Si se expulsa el exceso de amoníaco por concentración en baño maría, el residuo se tiñe de rojo, al oxidarse por efecto del oxígeno del aire, y se origina un (3)-compuesto cobálto complejo. También los (3)-compuestos cobálticos complejos de las fórmulas
10. 
$$\left[ \text{Co}(\text{NH}_3)_6 \right] \text{Cl}_3, \left[ \text{Co}(\text{NH}_3)_5 \text{Cl} \right] \text{Cl}_2,$$
$$\left[ \text{Co}(\text{NH}_3)_5 \cdot \text{H}_2\text{O} \right] \text{Cl}_3 \text{ ó } \left[ \text{Co}(\text{NH}_3)_4 \cdot \text{CO}_3 \right] \text{NO}_3 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$$
- pueden emplearse ventajosamente.
15. Puede ser conveniente que la preparación acuosa aplicada al material fibroso contenga un espesante. Este debe elegirse de modo que no pueda reaccionar con el agente cesionario de metal. Así, por ejemplo, los alginatos pueden ocasionar precipitaciones con los complejos de metal y amínicos, mientras que tienen buena compatibilidad con los cromatos. Eventualmente cabe emplear, por lo tanto, espesantes indiferentes, como la goma británica o el tragacanto. Sumamente apropiados son en muchos casos los mucílagos vegetales modificados, como por ejemplo el éter carubínico.
20. Respecto a la aplicación de las preparaciones acuosas al material fibroso, el tratamiento térmico y la depuración consecutiva, vale a su vez lo expuesto en la patente principal.
25. En los ejemplos que siguen, las partes significan, en tanto no se indique otra cosa, partes en peso, y los porcentajes, porcentajes en peso.
- 30.

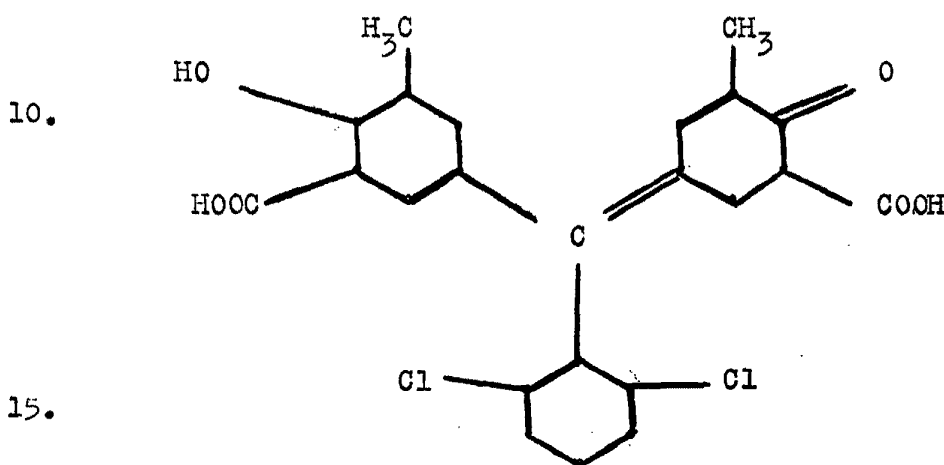


275065

EJEMPLO 1

Se prepara un baño de fular que contiene por litro:

- 40 g del agente auxiliar que se describe más adelante,
- 10 g del colorante de la fórmula



- 10 g de cromato potásico ( $K_2CrO_4$ ),
- 300 g de espesamiento de alginato (25:1000) y
- 10 g de ácido scético al 40%.

20.

En el fular de una máquina pad-roll (Svetema) se impregna y exprime género de lana en pieza, que a continuación inmediata se pasa por una corta zona calórica de rayos infrarrojos y se arrolla en una cámara de vaporización. El termómetro de bolas señala unos  $92^{\circ}C$ , y el género permanece en esa cámara de vaporización durante 1 hora.

25.

A continuación se lava muy a fondo en una máquina lavadora, con agua caliente, y se seca en el bastidor. El colorante rojo de partida de la tintura azul pura del colorante metalizado.

30.



275003

El agente auxiliar antes mencionado se prepara de la manera siguiente:

- En un matraz redondo de 1 litro, con refrigerador descendente y colector, se colocan 330 g de ácido de
5. grasa de coco (1,5 moles), 345 g de dietanolamina (3,35 moles) y 1,5 g de ácido p-toluensulfónico. Se expulsa el aire del matraz por medio de nitrógeno y se calienta a una temperatura interna de 160 a 165°C. Se mantiene esta temperatura hasta que en el colector, enfriado con hielo, se
10. han reunido de 27 a 28 g de agua (1,5 moles), lo que sucede al cabo de unas 4 horas.
- Después del enfriamiento, se obtienen 644 a 645 g de un líquido teñido de un color débilmente pardo, que se disuelve en agua con perfecta limpidez.
15. 600 g de este producto se mezclan con una cantidad, determinable en un ensayo previo, de unos 12 g de ácido acético glacial y 1 a 2 g de un antiespumante a base de silicona. La cantidad de ácido acético glacial puede fluctuar un poco de ensayo a otro y se determina de la manera siguiente:
20. 4 g del producto se disuelven, en un cilindro con tapón esmerilado, en 100 cc de agua destilada, con lo que se origina una solución muy viscosa y completamente límpida. Con una pipete se instila ácido acético al 10%, de manera que al principio se añaden 0,5 cc. En el punto de instilación aparece un enturbiamiento, que desaparece por completo
25. después de sacudir el cilindro. Se sigue añadiendo ácido acético en porciones de 0,1 cc y se sacude después de cada adición, hasta que la solución permanece muy turbia. Para ello se necesita por lo general 0,8 cc aproximadamente
30. de ácido acético al 10%, de lo que resulta el valor an-



275065

tes indicado de 12 g de ácido acético glacial.

El preparado obtenido se prueba entonces disolviendo otra vez 4 g en 100 cc de agua destilada. La solución obtenida debe ser opaca. Con el reposo deben separarse

- 5. se lentamente gotas de aceite, que se enmarcan despacio. Después de unas 24 horas de reposo, se forma una capa oleosa que constituye del 40 al 60% del líquido total.

Si la solución al 4% estuviera sólo débilmente turbia, se añaden todavía al preparado 1,6 g de ácido acético glacial y se vuelve a ensayar.

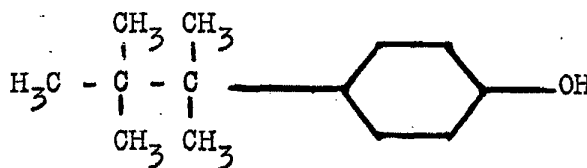
10.

En lugar de este agente auxiliar se puede emplear también el que se obtiene si se mantiene durante 1 hora a temperatura de 140 a 150°C con 1,1 moles de dietanolamina un producto de adición de 9 moles de óxido de etileno a 1 mol de dietanolamina de ácido de grasa de coco.

15.

Además, se puede emplear también como agente auxiliar el producto de adición de 8 moles de óxido de etileno a 1 mol de p-octilfenol de la fórmula

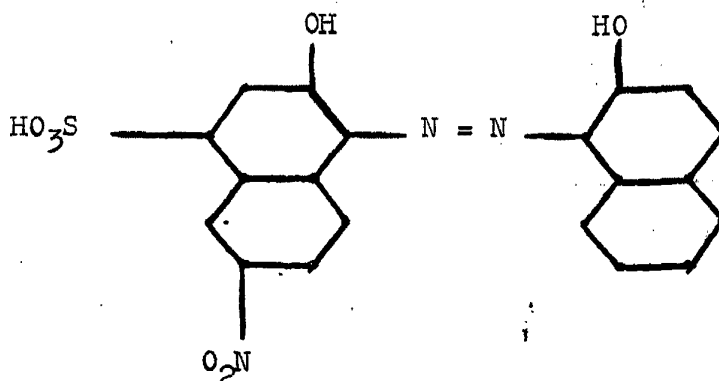
20.



EJEMPLO 2

25.

Se prepara un baño que contiene por litro:  
50 g de 1 agente auxiliar descrito en el ejemplo 1,  
60 g del colorante de la fórmula



5.

10.

- 5 g de alginato sódico sólido,
- 6 g de cromato sódico y
- 12 g de ácido acético al 40%.

Para ello se procede con ventaja de la manera siguiente:

15.

Se mezcla el agente auxiliar, por agitación, con el alginato sódico sólido; en otro recipiente se hace una pasta con el colorante y la cantidad de agua disponible y se hierve. La solución de colorante se vierte, con agitación intensa, en el agente auxiliar mezclado con el alginato. Después del enfriamiento se mezcla por agitación el cromato, que se ha disuelto en agua. A continuación se añade ácido acético hasta que pueda reconocerse en el microscopio un sistema bifásico.

20.

25.

Se impregna en el baño tintoreo lana suelta sin lavar, o sea la llamada lana sucia, y se la exprime o centrifuga. Luego se la traslada a una caldera de vaporización y se la trata con vapor de 103°C durante 45 minutos. A continuación se lava con agua caliente varias veces, por ejemplo en la máquina llamada Leviathan. Se obtiene una lana teñida de negro, lavada limpiamente y exenta de la grasa que en estado natural lleva adherida.

30.

Sobre seda se obtienen con este baño tintoreo,



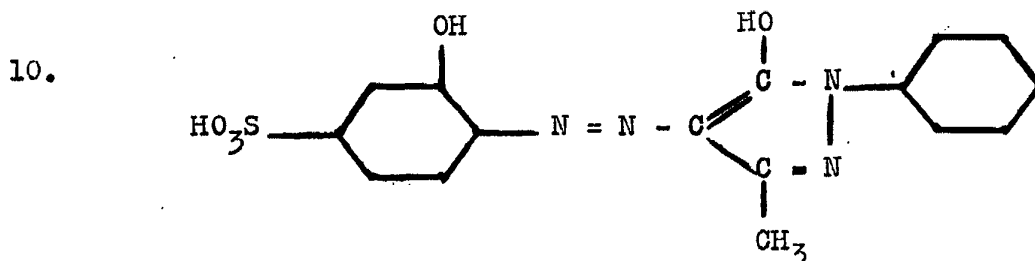
313005

después de impregnación, vaporización y lavado, matices de un gris obscuro.

E J E M P L O 3

5. Se prepara un baño de fulardeo de la composición siguiente, que contiene por litro:

- 40 g del agente auxiliar descrito en el ejemplo 1,
- 15 g del colorante de la fórmula



15. 35 g de solución de cromosalicilato sódico, que contienen 40 g/l de Cr(3), y

300 g de un espesamiento de alginato (25:1000).

20. Se impregna lana peinada, en la pinza de un fular horizontal de 2 cilindros, y se la lleva a un vaporizador de presión que contiene vapor saturado de 120°C; en él permanece 6 minutos. A continuación se lava a fondo, para mayor conveniencia en una alisadora. Se obtiene la tintura roja del colorante cromado.

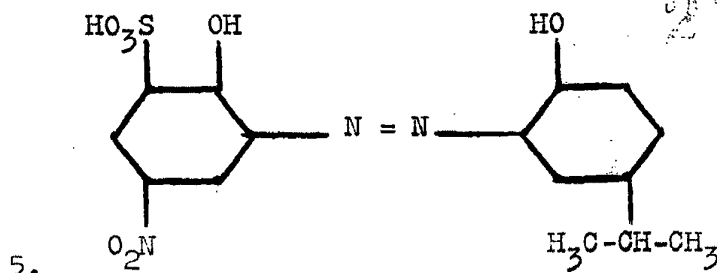
E J E M P L O 4

25. Se prepara un baño de fulardeo que contiene por litro:

- 40 g del agente auxiliar descrito en el ejemplo 1,
- 10 g del colorante de la fórmula

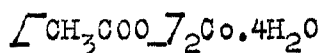


275065



y 200 g de un espesamiento preparado a base de mucílago vegetal modificado, 25:1000.

10. A esta preparación se mezcla por agitación una sal compleja de cobalto que se prepara de la manera siguiente:  
5 g de acetato de cobalto cristalizado



15. se mezclan por agitación en 15 cc de amoníaco acuoso al 25%. Al principio se precipita hidróxido de cobalto, que se disuelve en el exceso de amoníaco dando un color amarillo profundo.
20. A continuación se concentra en baño maría, y entonces se origina la solución roja del complejo cobáltico, que se añade a la preparación anterior de colorante.
25. Género en pieza de hilo peinado de lana pura, sin lavar, se impregna con la preparación anterior en la máquina pad-roll, de la manera descrita en el ejemplo 1, y se prosigue el tratamiento también tal como se ha indicado en el ejemplo 1. Se obtiene una tintura pardorrojiza intensa sobre un género de lana que no se ha sometido a ningún lavado precedente con jabón.
- 30.

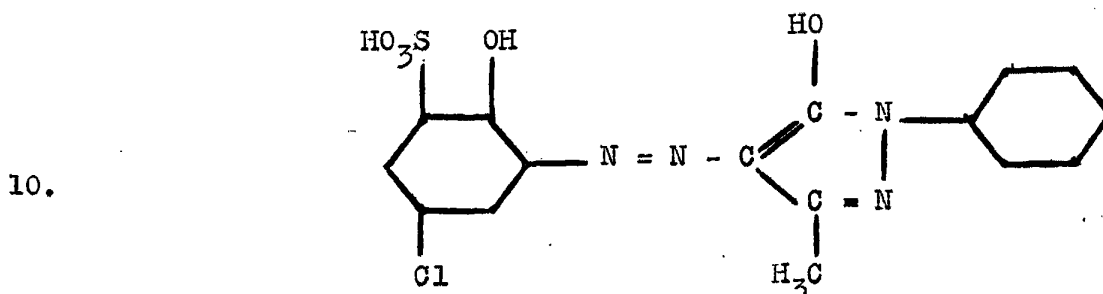


1065

E J E M P L O 5

Se compone una preparaci3n de colorante que contiene por litro:

- 5. 30 g del agente auxiliar descrito en el ejemplo 1
- 10 g del colorante de la f3rmula



- 15. 300 g de un espesamiento a base de muc3lago vegetal modificado y
- 3 g de bicloruro de cloro-pentamin-cobalto  $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$ .
- 20. Con esta soluci3n se fulardea lana peinada y se la vaporiza y lava de la manera descrita en el ejemplo 3. Se obtiene una tintura pardosmarillenta, muy s3lida, del complejo cob3ltico del colorante arriba mencionado.

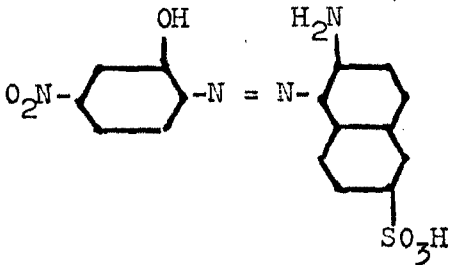
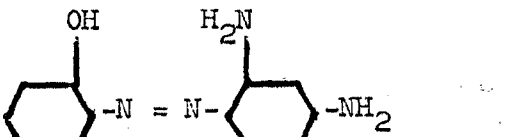

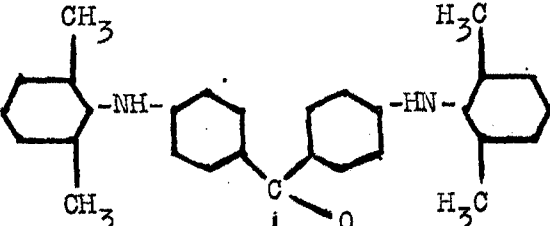
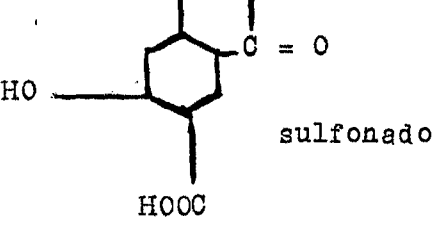
E J E M P L O 6

- 25. Se tiñe lana seg3n las indicaciones del Ejemplo 1 con el colorante de la columna I de la tabla que sigue, añadiendo el agente cesionario de metal mencionado en la columna II. El matiz del complejo met3lico as3 fijado sobre la lana se indica en la columna III.



375065

17 MAR

Nº	I. Colorante	II Agente cesionario de metal	Matiz
5.	<p>1</p>  <p>2</p>	K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	gris tirando a verde
10.	<p>3</p>  <p>4</p> 	K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	pardo
15.	<p>5</p>  <p>6</p>  <p>sulfonado</p>	K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	rojo azulado brillante
20.		Compuesto cobáltico según el Ejemplo 4	burdeos
25.			



275065

Nº	I. Colorante	II Agente cesionario de metal	Matiz
5. 7		$K_2CrO_4$	verde puro
10. 8		$K_2CrO_4$	amari- llo ti- rando a rojo



NOTA

275065

Descrito el objeto de la invención, se declara nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridades suizas números 2517/61 del 2 de Marzo de 1961 y 8480/61 del 19 de Julio de 1961, existiendo en ambas unidad de invención.

5. 1. Mejoras en el objeto de la patente principal n<sup>o</sup> 269.799, por procedimiento para teñir fibras nitrogenadas, caracterizadas por el hecho de que se emplean preparaciones acuosas de la composición indicada que, además del agente auxiliar, contienen un colorante metalizable y un agente cesionario de cromo o cobalto.
10. 2. Mejoras en conformidad con lo definido en la reivindicación 1, caracterizadas por el hecho de que en concepto de agente cesionario de metal se emplean cromatos neutros.
15. 3. Mejoras en conformidad con lo definido en la reivindicación 1, caracterizadas por el hecho de que en concepto de agente cesionario de metal se emplean compuestos complejos de cromo o cobalto.
20. 4. Mejoras en conformidad con lo definido en la reivindicación 1, caracterizadas por el hecho de que en concepto de agente cesionario de metal se emplean complejos de cobalto y ammina.
25. 5. Mejoras en conformidad con lo definido en la reivindicación 4, caracterizadas por el hecho de que en concepto de agente cesionario de metal se emplea el compuesto complejo que se obtiene si se trata acetato de cobalto



275065

con amoníaco acuoso en exceso y se concentra al aire la mezcla así obtenida.

5. 6. Mejoras en conformidad con una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizadas por el hecho de que se emplean colorantes con agrupaciones o,o'-dioxiazó, agrupaciones o-oxi-o'-carboxiazó, agrupaciones o-oxi-o'-aminoazó, grupos oxi vecinos en núcleos antraquinónicos, radicales de ácido salicílico o radicales de oxiquinolina.

10. 7. Mejoras en el objeto de la patente principal nº 269 799, por procedimiento para teñir fibras nitrogenadas.

Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de 15 hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 1 de Marzo de 1962

15. CIBA SOCIETE ANONYME

p.a.

MAISON FONDÉE EN 1890

P.P.