



297449

Memoria Descriptiva

sobre:

"Método para estampar tejidos de fibras celulósicas".

=====

Solicitante: MARTIN-MARIETTA CORPORATION, entidad norteamericana, residente en 350 Park Avenue, New York, New York, 10022, EE.UU. de A.

=====

La presente invención se relaciona con un método para el estampado de fibras textiles y más particularmente con un método de presión de estampado, empleando colorantes, seleccionados del grupo consistente en tintes sulfurados, colorantes azo-disulfura-

5.



297449

dos y mezcla de ellos en fibras textiles, y con pastas de imprimir útiles en este método.

5. El método de la presente invención se caracteriza particularmente porque se emplea un agente reductor de acción demorada, seleccionado del grupo consistente en $\text{HOOC-R}_1\text{-S-C-S-R}_2\text{-COOH}$, en el que R_1 y R_2 son grupos alquilenos que tienen de 1 a 5 átomos de carbono, una sal de dicho $\text{HOOC-R}_1\text{-S-C-S-R}_2\text{-COOH}$, y tiosulfato de sodio S-Sodiocarboximetilo, para los tintes, proporcionando unas sorprendentes ventajas que se describirán más adelante.

10. El método de la presente invención se caracteriza también porque comprende las operaciones de aplicar a las fibras textiles una pasta de imprimir que comprende agua agente espesador, álcali, un agente reductor seleccionado del grupo consistente en $\text{HOOC-R}_1\text{-S-C-S-R}_2\text{-COOH}$, en el que R_1 y R_2 son grupos alquilenos que tienen de 1 a 5 átomos de carbono, una sal de dicho $\text{HOOC-R}_1\text{-S-C-S-R}_2\text{-COOH}$ y tiosulfato de sodio S-sodiocarboximetilo, y un colorante seleccionado del grupo consistente en tinte sulfurado, colorante azo-disulfuro y mezcla de ellos; la vaporización de las fibras para activar el agente reductor y reducir el colorante; y la oxidación del colorante. Si se desea, puede incluir ventajosamente en la pasta de imprimir un agente solubilizante y un agente higroscópico.

25. La pasta de imprimir de la presente invención comprende agua, agente espesador, álcali, un agente reductor seleccionado del grupo consistente en $\text{HOOC-R}_1\text{-S-C-S-R}_2\text{-COOH}$, en el que R_1 y R_2 son grupos alquilenos que tienen de 1 a 5 átomos de carbono, una sal de dicho $\text{HOOC-R}_1\text{-S-C-S-R}_2\text{-COOH}$ tiosulfato de sodio S-sodiocarboximetilo, tinte selecciona-
- 30.



297449

do del grupo consistente en tinte sulfurado, colorante azo-disulfuro y mezcla de ellos y discrecionalmente un grupo solubilizante y un agente higroscópico.

5. Hasta los años recientes, se ha efectuado escasamente la impresión con tintes sulfurados debido a la corrosión producida en los cilindros impresores, particularmente en los cilindros de imprimir de cobre chapados de cromo y grabados, de elevado precio.

10. Aunque se ha realizado una serie de propuestas anteriores para eliminar el problema de la corrosión de los cilindros en relación con la impresión con tintes sulfurados, las dos únicas propuestas que se realizaron comercialmente fueron métodos en los que se usaba hidrosulfito de formaldehído sódico o glucosa-carbonato como agente reductor para el tinte sulfurado. Sin embargo, estos dos métodos tienen la desventaja de ofrecer un deficiente rendimiento cromático con algunos de los tintes sulfurados y la adicional desventaja de no desarrollar la tonalidad más brillante de una serie de tintes sulfurados.

20. Los colorantes azo-disulfuros se conocen desde hace más de 50 años, pero no se han producido o usado comercialmente, siendo una de las razones principales el que se ha desconocido un método comercialmente aceptable de tejido e impresión con los colorantes azo-disulfuros. Que se sepa, nadie ha sugerido anteriormente un método para imprimir con tintes azo-disulfuros.

25. Además, nadie ha sugerido un método para imprimir una mezcla de tinte sulfurado y colorante azo-disulfuro.

30. El término colorante azo-disulfuro, tal como aquí



297449

- se emplea, puede definirse como el grupo de tintes que tienen un grupo disulfuro reducible (-S-S-) conectado entre núcleos aromáticos a los que van fijados cuerpos cromáticos que contienen grupos azo (-N=N-), y también el grupo de colorantes que, tras su reducción y oxidación, producen un grupo disulfuro conectado entre núcleos aromáticos a los que van fijados cuerpos cromáticos que contienen grupos azo. Los grupos azo pueden estar conectados a los mismos núcleos aromáticos a los que está conectado el grupo disulfuro, o bien pueden encontrarse en cualquier lugar en dichos cuerpos cromáticos. Ejemplos ilustrativos de los tres tipos citados de colorantes azo-disulfuros son el colorante formado mediante acoplamiento de un mol de 5-tiociano-2-amino-tolueno diazotizado con un mol de beta-naftol, cuyo colorante, tras su reducción y subsiguiente oxidación, produce 3:3'-dimetildifenildisulfuro de 4:4'-bis-(azo-beta-naftol); el colorante formado mediante acoplamiento de un mol de paranitroanilina diazotizada con un mol de 1-fenil-3-metil-5-pirazolona, reducción y diazotización del resultante producto y acoplamiento del mismo a medio mol de ditioanilida del ácido beta-hidroxinaftoico; y el colorante formado mediante acoplamiento de un mol de 4:4'-diaminodifenildisulfuro tetrazotizado con dos mol de 1-fenil-3-metil-5-pirazolona.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

Aunque se ha sugerido el sulfuro sódico como agente reductor para el teñido de tintes azo-disulfuros, es inadecuado para imprimir con tintes azo-disulfuros, porque corroe los cilindros de imprimir. Asimismo, ni la glucosa-carbonato ni el hidrosulfito de formaldehído s6-

30.



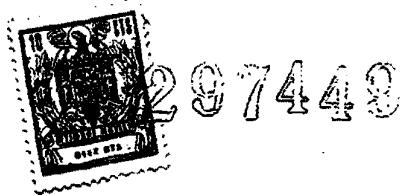
237449

dico pueden emplearse como agente reductor en la impresión con colorantes azo-disulfuros o mezclas de tinte sulfurado y colorante azo-disulfuro.

5. De acuerdo con el método y pasta de imprimir de la presente invención, las citadas desventajas y limitaciones del arte anterior han sido vencidas y se han proporcionado adicionales ventajas, como seguidamente se expone.

10. Se ha observado que el tinte sulfurado, colorante azo-disulfuro y mezcla de ellos pueden imprimirse sobre fibras textiles celulósicas sin corroer los cilindros de imprimir grabados por el método, y con la pasta de imprimir de la presente invención. Además el método proporciona un perfeccionado rendimiento cromático y un
15. mejor brillo de la tonalidad para algunos de los tintes sulfurados.

Los citados agentes reductores utilizados en la presente invención son del tipo de acción demorada, en el sentido de que no reducen el colorante hasta que se
20. encuentra en el vaporizador. La pasta de imprimir se aplica a las fibras por medio de los cilindros de imprimir y éstos no son atacados por ninguno de los componentes de dicha pasta. La reducción del colorante se produce en el vaporizador, evidenciada por el hecho de que
25. los colorantes azo-disulfuros y los tintes sulfurados que experimentan un característico cambio de color al convertirse al estado reducido, sufren este cambio de color en el vaporizador. El agente reductor de acción demorada se convierte en sus componentes reductores activos en el vaporizador, evitándose así la corrosión de
30.

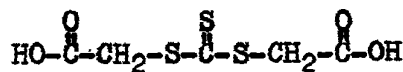


los cilindros impresores. Se supone que todos los agentes reductores de acción demorada se disocian en el vaporizador en sales del ácido tioglicólico o un homólogo superior del mismo, que constituyen los agentes re-

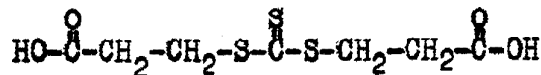
5. ductores activos. Por ejemplo, si se emplea como agente reductor de acción demorada una m-g de tritioarbonato di(sodiocarboximetílico), $\text{Na-O-C(=O)-CH}_2\text{-S-C(=S)-S-CH}_2\text{-C(=O)-O-Na}$, que no ataca a los cilindros de imprimir, y se emplea NaOH como álcali en la pasta de imprimir, se forma en
10. el vaporizador por descomposición con calor pero no hasta que se haya alcanzado una temperatura de 130°F aproximadamente.

Varios ejemplos específicos y no limitativos de los agentes reductores de acción demorada adecuados para su empleo en la presente invención y que tienen la fórmula $\text{HO-C(=O)-R}_1\text{-S-C(=S)-S-R}_2\text{-C(=O)-OH}$, en la que R_1 y R_2 son grupos alquilenos que tienen de 1 a 5 átomos de carbono, que pueden referirse en general como tritioarbonatos di(carboxialquílicos), son:

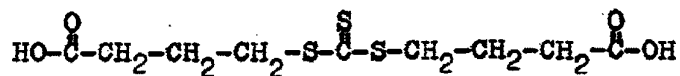
15.



tritioarbonatos di(carboximetílico)



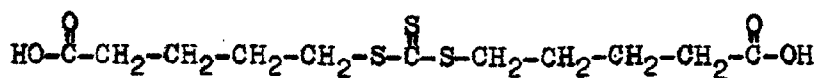
tritioarbonato di(carboxietílico)



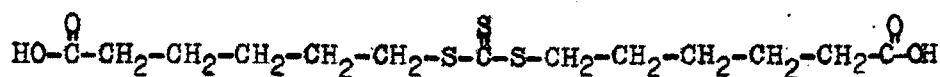
tritioarbonato di(carboxipropílico)



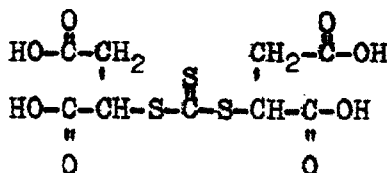
97449



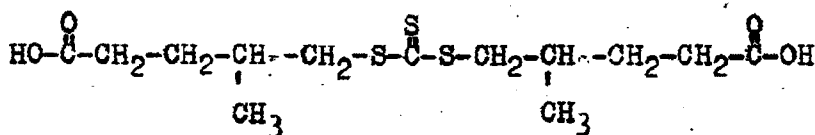
tritiocarbonato di(carboxibritflico)



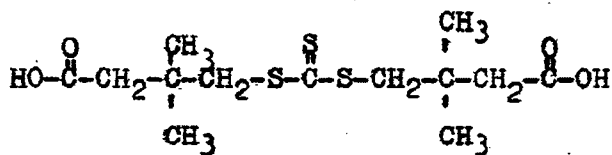
tritiocarbonato di(carboxiamflico)



tritiocarbonato di(1,2-dicarboxietflico)



tritiocarbonato di(carboxiisomflico)



Tritiocarbonato di(carboxiterciariamflico)

Los anteriores tritiocarbonatos di(carboxialqufllicos) pueden prepararse reaccionando tritiocarbonato disódico con un haluro alquflico sustituido.

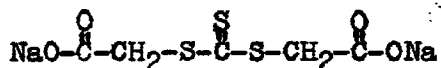
5.

Varios ejemplos especificos y no limitativos de

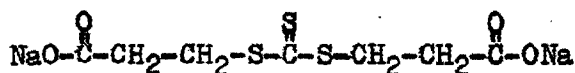


las sales de $\text{HO}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}_1-\text{S}-\overset{\text{S}}{\parallel}{\text{C}}-\text{S}-\text{R}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$, donde R_1 y R_2 son grupos alquilénicos que tienen 1 a 5 átomos de carbono, a los que puede hacerse referencia en general, por tritocarbonatos di(carboxialquilicos) y son adecuados para uso en la presente invención, son:

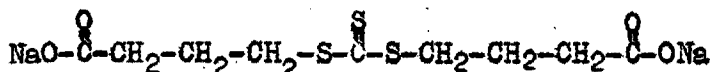
5.



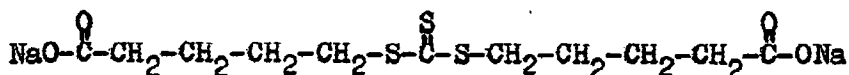
tritocarbonato di(sodiocarboximetílico)



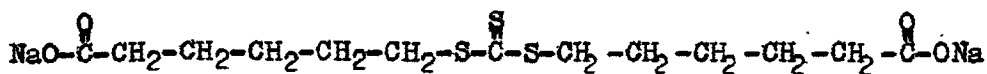
tritocarbonato di(sodiocarboxietílico)



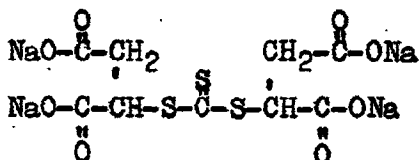
tritocarbonato di(sodiocarboxipropílico)



tritocarbonato di(sodiocarboxibutílico)



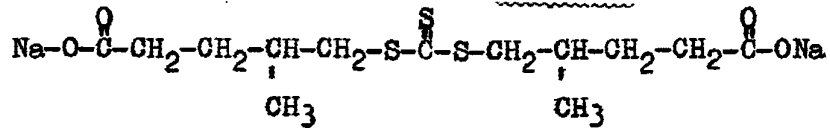
tritocarbonato di(sodiocarboxiamfílico)



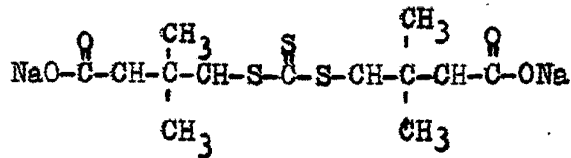
tritocarbonato di(1,2-disodiocarboxietílico)



297449



tritiocarbonato di(sodiocarboxiisocamfilico)



tritiocarbonato di(sodiocarboxiterciariamfilico)

Las anteriores sales pueden prepararse haciendo reaccionar tritiocarbonatos di(carboxialquilicos) con álcalis. Se comprenderá que puede emplearse otros cationes en lugar del sodio en los anteriores tritiocarbonatos; sin embargo, el sodio es preferible por razones de economía. Las sales de los tritiocarbonatos di(carboxialquilicos) se forman preferiblemente en la pasta de imprimir cuando se les añade álcalis, disociándose subsiguientemente en los agentes reductores activos bajo la influencia del vapor de agua. Sin embargo, estas sales pueden prepararse antes de incorporarse en la pasta de imprimir.

5.

10.

El tiosulfato de sodio S-sodiocarboximetilo es la sal sódica del ácido S-carboximetil-tiosulfúrico y puede prepararse haciendo reaccionar cloroacetato sódico con tiosulfato sódico.

15.

El agente reductor, mientras se encuentra en el vaporizador, reduce el tinte sulfurado en su lugar reducible normal, y reduce al colorante azo-disulfuro como sigue. Cuando el colorante azo-disulfuro contiene un

20.

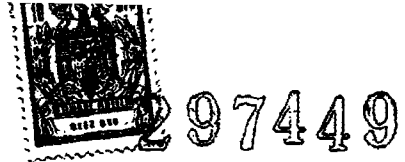


97449

- enlace disulfuro, R-S-S-R, se considera que se encuentra en su estado oxidado normal. En el vaporizador, se reduce una molécula del colorante formando dos moléculas de R-S-Na. Tras su subsiguiente oxidación, se devuelve el colorante a su condición oxidada normal, R-S-S-R. Cuando el colorante azo-disulfuro es uno que tras su reducción y subsiguiente oxidación produce un grupo disulfuro conectado a núcleos aromáticos, se convierten dos moléculas del colorante (R-S-X), donde X puede ser un grupo ciano o sulfónico, mediante el agente reductor en el vaporizador a dos moléculas de R-S-Na, que tras su subsiguiente oxidación se convierten a R-S-S-R.
- 5.
- 10.

- Se comprenderá que el anterior átomo de sodio se empleó a efectos ilustrativos, pudiéndose sustituir por un catión equivalente.
- 15.

- Entre las ventajas de los agentes reductores de acción demorada citados que son adecuados para su empleo en el método de la presente invención figuran la de que son solubles en agua en la pasta de imprimir, no corren los cilindros impresores, no se transforman en agentes reductores activos hasta calentarse en el vaporizador, ni los agentes reductores de acción demorada ni los agentes reductores activos producidos por aquellos tienen un olor inconveniente, los agentes reductores activos formados a partir de los agentes reductores de acción demorada son solubles en agua y por consiguiente fácilmente separables de las fibras después de la oxidación y los agentes reductores de acción demorada son comparativamente económicos calculados sobre la base de costo por yarda cuadrada de material impreso.
- 20.
- 25.
- 30.



- Una de las importantes ventajas del método de la presente invención es el de que puede aplicarse ahora a las fibras una pasta de imprimir que contiene tinte sulfurado y colorante azo-disulfuro. Esto constituye una
5. importante mejora porque proporciona colores y tonalidades que no pueden obtenerse mediante el empleo de tinte sulfurado o colorante azo-disulfuro aisladamente, proporcionando además un incrementado brillo de las tonalidades respecto al obtenible con el uso de tinte sulfurado
10. sólomente. Los tintes sulfurados son de los menos costosos que tienen propiedades de estabilidad generalmente buenas, pero no tienen el extraordinario brillo de color que es característicos de los tintes azo-disulfuro. Imprimiendo con el colorante azo-disulfuro y el tinte sulfurado conjuntamente, se obtiene el valor colorante inherente del tinte sulfurado y el brillo inherente del colorante azo-disulfuro.
- 15.

- La pasta de imprimir debe comprender un colorante seleccionado del grupo consistente en tinte sulfurado,
20. colorante azo-disulfuro y mezcla de ellos, agua, agente espesador, álcali un agente reductor de acción demorada seleccionado del grupo consistente en $\text{HOOC-R}_1\text{-S-C-S-R}_2\text{-COOH}$, donde R_1 y R_2 son grupos alquilénicos que tienen de 1 a 5 átomos de carbono, una sal de dicho $\text{HOOC-R}_1\text{-S-C-S-R}_2\text{-COOH}$
25. y tiosulfato de sodio S-sodiocarboximetilo, pudiendo comprender adicionalmente un agente solubilizante y un agente higroscópico.

- La composición sugerida de la pasta de imprimir, basada en el porcentaje en peso de la misma, se indica
30. seguidamente.



297449

5. La cantidad de colorante a emplear en la pasta de imprimir estará determinada por la intensidad que se desee en la tonalidad. En líneas generales, resultará adecuado para la mayoría de los fines del 1 a 5 % y preferiblemente el 3% aproximadamente de tinte concentrado.

10. La cantidad de agente reductor de acción demorada a utilizar en la pasta de imprimir estará determinada por la cantidad de colorante y en cierto modo por el tinte particular que se emplee; por ejemplo, los negros de azufre requieren algo mas agente reductor que una cantidad equivalente de los otros tintes sulfurados. La pasta de imprimir tendrán del 0,5 al 4 % preferiblemente el 1 % aproximadamente, de agente reductor de acción demorada.

15. La cantidad de álcali a emplear en la pasta de imprimir estará determinada por la cantidad de agente reductor usada en dicha pasta, la alcalinidad de la base seleccionada y también por el hecho de que la sal del tritriocarbonato di(carboxialquílico) se forme antes de incorporarse éste a la pasta o subsiguientemente, requiriéndose más álcali en la pasta de imprimir cuando el tritriocarbonato di(carboxialquílico) no se haya formado en una sal antes de su incorporación en la pasta.

20. Resultará adecuado del 2 al 12 % aproximadamente de álcali, y preferiblemente un 6 % cuando se emplee la sal del tritriocarbonato di(carboxialquílico) y preferiblemente alrededor del 7% cuando se use el tritriocarbonato di(carboxialquílico). Puede emplearse cualquiera de los

25. álcalis, tales como los álcalis caústicos o carbonatos

30.



297449

alcalinos, ejemplos de los cuales son NaOH, KOH, CO_3Na_2 , CO_3K_2 y CO_3HNa .

5. Se emplea suficiente agua para formar una dispersión alcalina acuosa del colorante. La pasta de imprimir debe contener un total del 75 al 85 % aproximadamente de agua y preferiblemente el 80% aproximadamente.

10. La pasta de imprimir se espesa de manera convencional, usándose suficiente espesador para dar a la misma una viscosidad adecuada para el grabado específico que se desee. Puede emplearse cualquiera de los espesadores convencionales que sean compatibles con el álcali libre, tales como almidón, almidones convertidos, gomas naturales, almidón-tragacanto, emulsiones acuosas y oleosas, espesadores polímeros sintéticos, etc. Generalmente se usará del 1 al 7% y preferiblemente el 4% de espesador.

15. Puede emplearse ventajosamente en la pasta de imprimir un agente higroscópico, tal como glicol dietilénico, glicol monoetilénico y glicerina. Se utilizará del 0 al 4% aproximadamente de agente higroscópico y preferiblemente el 3%. Tal agente es recomendable, pues parece mejorar el rendimiento cromático, pero no es esencial.

20. También puede usarse ventajosamente en la pasta de imprimir un agente o auxiliar solubilizante, tal como urea, glicol, tiodietilénico y éter glicol-etílico. Es recomendable del 0 al 4% de agente solubilizante y preferiblemente el 3%, pues parece mejorar la estabilidad, pero sin ser esencial.

25. Los componentes de la pasta de imprimir pueden

30.

- mezclarse en cualquier orden, debiendo formar una dispersión homogénea, acuosa y alcalina. La pasta de imprimir puede prepararse y aplicarse a las fibras a temperatura ambiente, siendo recomendable que la impresión
5. no se caliente suficientemente para activar al agente reductor de acción demorada contenido en la misma antes de su aplicación a las fibras.
- La anterior pasta de imprimir puede aplicarse a fibras textiles, tales como hilos o tejidos de algodón
10. o celulosa regenerada, aisladamente o en mezclas con otras fibras.
- La pasta de imprimir puede aplicarse a las fibras por cualquier método seleccionado, tal como mediante una pantalla o formando contacto entre las fibras y un cilindro de imprimir giratorio, de cobre chapado de cromo
15. y grabado, que ha recibido la citada pasta mediante contacto con un cilindro suministrador que gira a través de una caja de color parcialmente sumergido en ella, empleándose una espátula para retirar la pasta de la
20. totalidad del cilindro de imprimir a excepción de los grabados. Se comprenderá que pueden obtenerse impresiones y diseños multicromáticos que requieren mas de un cilindro de imprimir, usando adicionales cajas de color y cilindros impresores.
25. Después de la aplicación de la pasta de imprimir a las fibras, se secan éstas suficientemente para evitar el marcado de las áreas impresas sobre otras áreas.
- Después del secado, se tratan con vapor de agua las fibras para activar al agente reductor de acción
30. demorada y reducir el colorante, Las fibras pueden so-



297448

meterse a vapor de agua neutro exento de aire a 100 - 107°C durante 2 a 10 minutos para conseguir este resultado.

5. Después del tratamiento con vapor de agua, se oxida el colorante. La oxidación puede efectuarse pasando las fibras a través de un baño que contenga un agente oxidante. Puede emplearse cualquiera de los baños oxidantes clásicos usados en relación con los colorantes sulfurados, tal como una solución acuosa de ácido acético y bicromato sódico, una solución acuosa de ácido acético y peróxido de hidrógeno o una solución acuosa de persulfato amónico. Se usará suficiente agente oxidante para oxidar al colorante. El agente oxidante se aplicará según costumbre por el método de pasada por almohadillas, sugiriéndose un baño que contenga 9,3 g de ácido acético glacial y 6,g, en peso de bicromato sódico por litro de agua. Para la obtención de los mejores resultados, es preferible mantener el baño oxidante entre 49 y 60°C. La oxidación se efectuará permitiendo que el agente oxidante permanezcan en contacto con el colorante durante 10 a 20 segundos aproximadamente.

15. Después de la oxidación, deberá lavarse y secarse la impresión. Esto puede efectuarse enjuagando la impresión con agua, enjabonando, enjuagando con agua y secando de la manera convencional.

20. Se comprenderá que el método de la presente invención puede llevarse a cabo de manera continua en un equipo a elevada velocidad colocado en tandem, tal como una máquina impresora multicromática, tambores de
- 25.
- 30.



297449

secado o secadora de lazadas, envejecedor rápido, ca-
jas de almohadillas con cilindros prendedores y tambore-
res de secado u horno.

Los siguientes ejemplos no limitativos se ofre-
cen a título ilustrativo.

5.

EJEMPLO I

Se prepara una dispersión acuosa y alcalina de
pasta de imprimir mezclando conjuntamente los siguien-
tes componentes en el orden indicado, a temperatura am-
biente, y todas las partes en peso:

10.

<u>Componente</u>	<u>Kilógramos</u>
Espesador (solución acuosa al 8% de al- midón-éter).	50
Agente reductor (triticarbonato di(sodio- carboximetílico)	1
Agente higroscópico (glicoldietilénico)	3
Agente solubilizante (urea)	3
Tinte (dispersión acuosa al 20% de sólidos de Sufur Yellow 4 C.I. Part II nº 53160)	15
Agua	22
Alcali (CO_3Na_2)	<u>6</u>
Total	100

20.

25.

30.

La anterior pasta de imprimir se aplica direc-
tamente a temperatura ambiente a género de algodón te-
jido y previamente blanqueado que pesa 150 g. por m²,
por medio de un cilindro grabado de cobre chapado de
cromo, usado conjuntamente con una máquina de imprimir
de tipo directo que funciona a 46 m por minuto. También
se emplean conjuntamente con la máquina de imprimir la
cubierta de caucho y el lienzo de absorción convencio-



nales.

5. El tejido se seca para evitar la formación de marcas pasándolo alrededor de unos 4 a 6 tambores de secado de aceto inoxidable, giratorios y calentados con vapor de agua, de 1,83 m de diámetro y mantenidos a una presión interna de vapor de agua de 1 a 2 kg/cm².

Se reduce el colorante pasando el tejido a través de un envejecedor neutro con vapor de agua exento de aire a 102-104°C durante 5 minutos.

10. Tras su salida del envejecedor de vapor de agua, se oxida el colorante pasando el tejido a 50 yardas por minuto a través de un aplicador con almohadilla provisto de 3 cavidades que contiene 9,3 g. fluidas de ácido acético glacial y 6 g. por peso de bicromato sódico por litro de agua a 54°C.

15. Finalmente el tejido es enjuagado, desengrado y secado en forma convencional pasándolo a través de una caja de almohadilla que contiene agua a 65°C, a través de una caja de almohadilla que contiene 3 g. en peso de jabón por litro de agua a 71°C, a través de dos cajas de almohadilla que contienen agua a 76°C y pasándolo alrededor de 16 tambores de secado giratorios de acero inoxidable, cilíndricos, calentados con vapor de agua, de 0,762 m. de diámetro, mantenidos a una presión interna de vapor de agua de 3,52 kg/cm².

EJEMPLO II

20. Este ejemplo es igual que el anterior, con la excepción de emplearse tejido de rayón de viscosa en lugar del tejido de algodón, 6,800 kg de una dispersión acuosa al 20% de sólidos de Sulfur Blue 13, C.I. Part.II;
- 30.



7449

nº 53235, sustituyendo al tinte y se emplea 0,454 kg de tritio carbonato di(sodiocarboxietílico) en lugar del agente reductor de acción demorada empleado en el ejemplo I.

5.

EJEMPLO III

Este ejemplo es igual que el primero, con la excepción de emplearse 6,800 kg de una dispersión acuosa al 20% de sólidos de Sulfur Red 5, C.I. Part II nº 53830 en lugar del tinte y 0,454 kg, de tritio carbonato di(sodiocarboxipropílico) en lugar del agente reductor de acción demorada empleado en el ejemplo I.

10.

EJEMPLO IV

Este ejemplo es igual que el primero, con la excepción de emplearse 6,800 kg de una dispersión acuosa al 20% de sólidos de Sulfur Black 11, C.I. Part. II nº 53290, en lugar del tinte usado en el ejemplo I, incrementándose a 0,908kg, la cantidad de agente reductor de acción demorada usada en el ejemplo I.

15.

EJEMPLO V

Este ejemplo es igual que el primero, con la excepción de emplearse 6,800 kg de una dispersión acuosa al 20% de sólidos de Sulfur Brown 10, C.I. Part II nº 53055, en lugar del tinte, y 0,908 kg de tritio carbonato di(carboximetílico) en lugar del agente reductor de acción demorada usado en el ejemplo I. Asimismo, la cantidad de CO_3Na_2 usada en el ejemplo I se incrementa a 3,175 kg.

20.

25.

EJEMPLO VI

Este ejemplo es el mismo del ejemplo I, con la excepción de emplearse 6,800 kg de una dispersión

30.



7449

acuosa al 20% de sólidos de Sulfur Green 14, en lugar del tinte usado en el ejemplo I.

EJEMPLO VII

- Este ejemplo es igual que el primero, con la excepción de que se emplea en lugar del tinte usado en el mismo, 6,800 kg, de una dispersión acuosa al 20% de sólidos de colorante azo-disulfuro formados mediante acoplamiento de una m-g de meta-nitroanilina diazotizada con una m-g de 1-fenil-3-metil-5-pirazolona, reduciendo el producto acoplado con sulhidrato sódico, filtrando, secando, condensando el producto seco resultante con una m-g de 2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina en presencia de acetona y ceniza de sosa a 5°C y reaccionando una m-g del resultante producto con media m-g de 4:4'-diaminodifenildisulfuro a 20°C.
- 5.
- 10.
- 15.

EJEMPLO VIII

- Este ejemplo es igual que el I, con la excepción de que se emplea 0,908 kg, de tritio carbonato di(sodiocarboxietílico) en lugar del agente reductor de acción demorada utilizado en el ejemplo I, y empleándose en lugar del tinte utilizado en dicho ejemplo 6,08 kg de una dispersión acuosa al 20% de sólidos de colorante azo-disulfuro formados mediante acoplamiento de una m-g de 4:4'-diaminodifenildisulfuro con 2 m-g de 5'-cloro-3-hidroxi-2', 4'dimetoxi-2-naftanilida.
- 20.
- 25.

EJEMPLO IX

- Este ejemplo es igual que el I, con la excepción de emplearse 0,454 de tritio carbonato di(carboximetílico) en lugar del agente reductor de acción demorada usado en el ejemplo I; se emplean 3,175 kg de CO_3HNa en
- 30.



- lugar del álcali usado en dicho ejemplo; y se emplean en lugar del tinte usado en el citado ejemplo 6,800 kg, de una dispersión acuosa al 20% de sólidos de colorante azo-disulfuro formados por acoplamiento de una m-g de 2,2'-dicloro-4:4'-diaminodifenildisulfuro con 2 m-g de 3-hidroxi-2-naft-orto-anisidina.
- 5.

EJEMPLO X

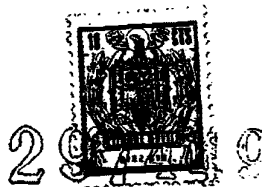
- Este ejemplo es igual que el I, con la excepción de que se emplea en lugar del tinte usado en el mismo 6,800 kg, de una dispersión acuosa al 20% de sólidos de colorante azo-disulfuro formados por acoplamiento de una m-g de meta-nitroanilina diazotizada con una m-g de 3-metil-5-pirazolona, reduciendo el producto resultante con sulhidrato sódico, filtrando, secando y condensando una m-g del producto seco con una m-g de 2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina en presencia de acetona y ceniza de sosa a 5°C y reaccionando una m-g del producto resultante con media m-g de 4:4'-diaminodifenildisulfuro a 20°C.
- 10.
- 15.

EJEMPLO XI

- Este ejemplo es igual que el I, con la excepción de emplearse en lugar del tinte usado en el mismo 6,800 kg, de una dispersión acuosa al 20% del tinte formado por acoplamiento de una m-g de 5-tiociano-2-aminotolueno diazotizado con una m-g de beta-naftol, y emplearse 0,908 kg de NaOH en lugar del CO_2Na_2 usado en el ejemplo I.
- 20.
- 25.

EJEMPLO XII

- Este ejemplo es igual que el primero, con la excepción de emplearse 6,800 kg de una dispersión acuosa
- 30.



5. al 20% del polvo colorante azo-disulfuro formado por diazotización de una m-g de 4:4'-diaminodifenildisulfuro y reacción de la misma con dos m-g de la sal sódica de acetoacet-orto-anisidida a un pH de 6,8, en lugar del tinte usado en el ejemplo I.

EJEMPLO XIII

10. Este ejemplo es igual que el I, con la excepción de emplearse en lugar del tinte usado en el mismo, 4,536 kg de una dispersión acuosa al 20% de sólidos de Sulfur Red 5, C.I. Part II nº 53830 y 2,268 kg de una dispersión acuosa al 20% de sólidos colorantes azo-disulfuro formados por acoplamiento de una m-g de para-nitro anilina diazotizada con una m-g de 1-fenil-3-metil-5-pirazolona, reduciendo el producto acoplado con sulfhidrato sódico, filtrando, secando, condensando el producto seco resultante con una m-g de 2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina en presencia de acetona y ceniza de sosa a 5°C y reaccionando una m-g del producto resultante con media m-g de 4:4'-diaminodifenildisulfuro a 20°C.

20. EJEMPLO XIV

25. Este ejemplo es igual que el I, con la excepción de emplearse en lugar del tinte usado en el mismo, 3,400 kg de una dispersión acuosa al 20% de los sólidos colorantes azo-disulfuros descritos en el ejemplo XIII anterior y 3,400 kg de una dispersión acuosa al 20% de sólidos de Sulfur Brown 52, C.I. Part II nº 53320.

EJEMPLO XV

30. Este ejemplo es igual que el I, con la excepción de emplearse en lugar del tinte usado en el mismo, 2,721 kg de una dispersión acuosa al 20% de los sólidos colo-



rantes azo-disulfuros descritos en el anterior ejemplo IX y 4,082 kg de una dispersión acuosa al 20% de sólidos de Sulfur Red 5.

EJEMPLO XVI

5. Este ejemplo es igual que el I, con la excepción de emplearse en lugar del tinte utilizado en el mismo, 3,402 kg de una dispersión acuosa al 20% del colorante azo-disulfuro descrito en el anterior ejemplo IX y 3,629 kg de una dispersión acuosa al 20% de sólidos de Sulfur Brown 52.
- 10.

EJEMPLO XVII

15. Este ejemplo es igual que el I, con la excepción de emplearse 0,454 kg de tritiocarbonato di(carboximetílico) en lugar del agente reductor de acción demorada utilizado en el mismo; emplearse 0,908 kg de KOH en lugar del álcali usado en dicho ejemplo; y emplearse 4,536 kg de una dispersión acuosa al 20% de sólidos de Sulfur Yellow, 1,814 y 2,268 kg de una dispersión acuosa al 20% de los sólidos colorantes azo-disulfuros descritos en el anterior ejemplo X, en lugar del tinte utilizado en el ejemplo I.
- 20.

EJEMPLO XVIII

25. Este ejemplo es igual que el I, con la excepción de emplearse 1,361 kg de tiosulfato de sodio S-sodio-carboximetílico en lugar del agente reductor de acción demorada utilizado en dicho ejemplo.

EJEMPLO XIX

30. Este ejemplo es igual que el ejemplo VII anterior, con la excepción de emplearse en lugar del agente reductor de acción demorada del mismo, 1,361 kg de tiosul-

2974



fato de sodio S-sodiocarboximetilo.

EJEMPLO XX

Este ejemplo es igual que el anterior ejemplo XIV, con la excepción de emplearse en lugar del agente reductor de acción demorada utilizado en el mismo,

5. 1,361 kg de tiosulfato de sodio S-sodiocarboximetilo.

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica,

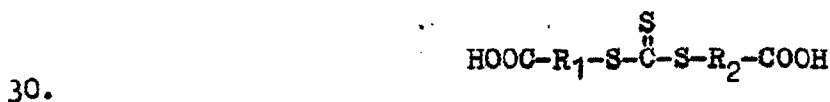
10. debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental, También se hace constar que el invento se refiere a una Solicitud de Patente, presentada en Norteamérica, con

15. fecha 11 de marzo de 1963, nº 264.044, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento, y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre :

20. "MÉTODO PARA ESTAMPAR TEJIDOS DE FIBRAS CELULOSICAS"; caracterizándose por lo siguiente:

1ª.- "Método para estampar tejidos de fibras celulósicas", que comprende las operaciones de aplicar

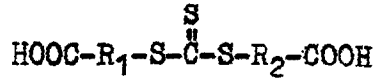
25. a las fibras una pasta de imprimir que incluye colorante, agua, álcali, agente espesador y un agente reductor de acción demorada, secar las fibras, tratarlas con vapor de agua y oxidar el colorante, caracterizado porque dicho agente reductor de acción demorada es



29744



donde R₁ y R₂ son grupos alquilenos que tienen de 1 a 5 átomos de carbono, o una sal de dicho



o S-sodiocarboximetil tiosulfato sódico.

5. 2^a.- Método, según reivindicación 1^a, caracterizado porque dicho colorante es un tinte sulfurado o un tinte azo-di sulfurado o una mezcla de ellos.

10. 3^a.- Método, según reivindicación 1^a, caracterizado porque la citada pasta de imprimir comprende adicionalmente un agente higroscópico y un agente solubilizante.

4^a.- Método, según reivindicación 1^a, caracterizado porque dicha sal de $\text{HOOC-R}_1\text{-S}-\overset{\text{S}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}\text{-S-R}_2\text{-COOH}$ es la sal sódica del mismo.

15. 5^a.- Método, según reivindicación 1^a, caracterizado porque dicho tratamiento con vapor de agua se efectúa durante 2 a 10 minutos a 100-107^oC en vapor de agua exento de aire.

20. 6^a.- Método para estampar tejidos de fibras celulósicas; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 24 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

MARTIN MARRAS CORPORATION

[Handwritten signature]
 10 MAY 1934
 J. GOMEZ