

PATENTE DE INVENCION

U.S. 290.305.



301409

Memoria Descriptiva

sobre

"Procedimiento para teñir un artículo moldeado que contenga material celulósico y poliamida".

Solicitante:

COURTAULDS NORTH AMERICA INC.,
entidad norteamericana, residente en
104, West 40th Street, Ne2 York 18,
New York, EE. UU. de A.

Este invento se refiere a un método de teñido y a los productos del mismo. Es especial se relaciona con un método para teñir artículos conformados que contengan material celulósico o de poliamidas.

5.

301409

25



En el teñido de la lana, la categoría o tipo de tintes con mordiente o de quelado ha sido tradicionalmente de importancia especial.

- En general, los tintes con mordiente
5. contienen por lo menos dos grupos dadores de electrones de una configuración tal que los iones metálicos que actúan como aceptores, de electrones penetran en un conjunto de quelado con las moléculas del tinte, cerrando así uno o varios
10. anillos heterocíclicos con estos grupos que están relativamente libres de esfuerzos estéricos (en general 5 o 6 anillos numerados). Los iones metálicos que penetran en dichos conjuntos de quelación o complejos, son los de las series de
15. transición de la tabla periódica, generalmente con números atómicos comprendidos entre 21 y 30.

- Los tintes con mordiente se han usado con anterioridad casi completamente en la lana aunque se ha realizado algún esfuerzo para aplicar tintes específicos a poliamidas. En general,
20. no son adecuados para teñir la celulosa, excepto la alizarina. Además, los tintes no son en ningún caso sustantivos para la celulosa, y en el grado en que pueden retenerse en la celulosa, se retienen por medios puramente mecánicos, dependientes
25. de la insolubilidad del complejo o quelado metálico.

- Al aplicar tintes con mordiente a la lana, se han utilizado dos métodos fundamentales.
30. En el caso más general, los tintes y el agente de

301409



quelado de la sal metálico, se aplican separadamente, y la quelación se realiza en la lana. En algunos casos, los quelados metálicos se forman antes del teñido. La preparación de estos quelados en forma tal que puedan aplicarse subsecuentemente a los artículos a teñir, ofrece problemas especiales, aunque las reacciones implicadas en su formación son esencialmente las mismas que cuando se forman sobre el mismo artículo.

5.

10.

En la práctica convencional, los tintes con mordiente se aplican a la lana en un proceso típico de partidas, del modo comunmente empleado en los tintes ácidos para lana. Luego se convierten en quelados de otro proceso

15.

lento por partidas.

20.

Se ha descubierto que las sales de metales son susceptibles de quelar tintes con mordiente y son ácidos Lewis en el estado sólido, pueden catalizar una reacción entre el tinte, el formaldehído y la celulosa. Así, resulta posible en una operación o una serie de ellas, fácilmente adaptables a un proceso continuo, formar los quelados o tintes demordiente y fijar éstos tintes a la celulosa. En

25.

una variación de este proceso, es posible emplear la misma técnica para fijar tintes con mordiente a artículos de poliamidas, por ejemplo artículos de nylon.

30.

Como antes se indicó algunos tintes con mordiente se han quelado antes de su aplicación

3014093



- al artículo a teñir. Una técnica para realizar esta quelación antes de la impregnación, consiste en aplicar el metal de quelación como componente de un complejo auxiliar formado por el metal y ácido salicílico. Ver patentes alemanas 741.462 y 858.118. Es posible sustituir los complejos de ácido salicílico con complejos del metal de quelación y algunos derivados amoniaca-
5. les de ácido carboxílico, por ejemplo ácido iminodiacético (IDA), ácido nitrolotriacético (NTA) y
10. ácido etilenodiamina tetraacético (EDTA).

- Se ha comprobado que estos últimos complejos auxiliares pueden usarse para la quelación in situ y cuando se combinan con la impregnación del artículo con formaldehído y una sal metálica que constituye un ácido Lewis, en estado dólido, se proporciona un producto en el que el tinte está energicamente ligado al artículo y tiene un valor de color mucho más elevado que si la quelación se realiza sin el complejo auxiliar.
15. Además, se comprueba que por este método los tintes con mordiente pueden fijarse enérgicamente no solo a los materiales celulósicos sino a los materiales a base de poliamidas.
- 20.

25. En su aspecto más amplio, este invento comprende un método para teñir artículos que contengan material celulósico y/o poliamídico, que comprende el depositar sobre el artículo un tinte con mordiente, un compuesto metálico susceptible de quelar el tinte, una sal metálica consti-
- 30.

301409



tuída por un ácido débil en esta sólido y formaldehído, y el calentar el artículo para quelar el tinte y fijarlo en la celulosa y/o a la poli-amida.

5. Este invento incluye un artículo coloreado que contenga material celulósico y/o poli-amida y un tinte con mordiente, quelado, químicamente ligado al material mediante formaldehído.
10. Los tintes con mordiente útiles en este invento, no pueden definirse rigurosamente en términos estructurales, ya que sus estructuras pueden variar entre amplios límites. Sin embargo puede decirse que
15. 1.- han de tener un grupo cromóforo, que puede ser un grupo azó, axometano, carbonilo u otro cromóforo conocido.
20. 2 - han de tener un grupo susceptible de formar un quelato o compuesto de coordinación estables con un metal de transición. El grupo puede ser, típicamente, un grupo hidroxilo, carbonilo, amino, imino, mercapto, azufre divalente o grupo análogo.
25. 3 - han de tener, por lo menos, un grupo, además del grupo susceptible de formar un quelato, que sea reactivo con el formaldehído, este es típicamente uno de los grupos incluidos en (2) anterior, con un átomo de hidrógeno activo.
- Constituyen ejemplos de tintes adecuados,

301409

20



Indice de Colores Nº		Indice de Colores Nº
Parte I		Parte II
Amarillo Mordiente	8	18821
Naranja	" 6	26520
Rojo	" 17	18750
Rojo	" 59	--
Azul	" 1	43830
Azul	" 13	16680
Verde	" 9	19515
Marrón	" 18	20150
Negro	" 5	26695
Negro	" 26	--

- La forma física o material de los artículos susceptibles de teñirse, puede variar en alto grado y por medio de este invento pueden teñirse películas, láminas, tableros o incluso objetos físicos de mayor masa. Este invento tiene su aplicación más importante, sin embargo, en el teñido del material en forma de filamentos, que puede presentar la forma de fibra estable por ejemplo filamento continuo o de estopa, hilaza o hilo. El proceso puede aplicarse a estructuras filamentosas, que pueden hallarse tejidas o en forma de géneros de punto, o de telas de otras clases, por ejemplo las llamadas telas "sin tejer" o incluso papel. Cuando el artículo es un material de celulosa en filamentos, puede ser de origen natural como algodón, yute, ramio, lino, cáñamo o sisal; o puede ser de origen sintético,
- 5.
- 10.
- 15.

301402



tal como rayón o preparado por los procedimientos de viscosa, cuproamonio o nitrato, o por la saponificación de esteres orgánicos de celulosa, tal como acetato de celulosa.

5. Cuando el substrato o base es una poli-amida, puede ser también de origen orgánico por ejemplo seda, o de origen sintético, por ejemplo nylon, tal como poli (hexametileno adipamida) o poli (caprolactam), o polipéptidos tales como glutamato de polimetilo o etilo.

10. Este invento puede usarse con estructuras contituídas totalmente por material celulósico, o material poliamídico del todo, mezclas de material celulósico y poliamidas, y mezclas de cualquiera o de ambos productos celulósicos y material a base de poliamida, con material distinto. Así, por ejemplo, pueden tratarse mezclas de rayón y/o nylon en forma de material filamentosos con poliesteres, por ejemplo tereftalato de polietileno o fibras de polimeros de adición sobre la base de acrilonitrilo.

20. Aunque por medio de este procedimiento pueden teñirse tejidos u otras estructuras que tengan incluso proporciones muy pequeñas de celulosa o poliamidas, con preferencia, las mezclas de esta índole contienen como mínimo el 35% en peso de material celulósico o poliamida.

25. Se comprenderá que en este proceso se utiliza un componente metálico por dos razones:
30. (1) Para llevar a cabo la quelación del tinte



301409

y (2) para catalizar la fijación del tinte en el artículo, por medio de formaldehído. Con preferencia se utiliza el mismo metal para los dos fines; sin embargo, esto no es estrictamente necesario.

5.

En general los metales susceptibles de formar quelatos con tintes con mordientes, son metales de la serie de transición, dotados de orbitales inferiores deficientes en electrones, en comparación con el gas inerte más próximo. Normalmente pertenecerán al cuarto periodo y a los grupos IB a VIIB (o sea los grupos "B") y VIII del sistema período con algunas adiciones notables, tales como Mg, Al, Zr, Mo, W, y Sn. Son de interés particular el Cr, Fe, Co, Ni y Cu.

10.

15.

En su mayor parte, los metales que son susceptibles de formarse quelatos lo son también para formar sales que constituyen ácidos Lewis en el estado sólido. Sin embargo, no todas las sales de estos metales son ácidos Lewis en estado sólido; y al contrario, no todas las sales que constituyen ácidos Lewis en estado sólido, forman quelatos. Generalmente cualquier sal de los metales antes indicados, a condición de que sea soluble en el grado de, por ejemplo, 0,1, mol/litro proporcionará iones del metal en concentraciones aprovechables, y por tanto proporcionará el quelato. Por otra parte, el hecho significativo frente a la catalisis de la reacción de fijación, es el comportamiento de la sal como un sólido y, a este

20.

25.

30.

301402 2



respecto, la naturaleza del anión es de la máxima importancia. Las sustancias tales como el acetato de magnesio, por ejemplo, pueden usarse para la quelación, pero no pueden utilizarse para catalizar la fijación. Por otra parte, los compuestos tales como BaCl_2 pueden utilizarse para catalizadores, pero no pueden emplearse para la quelación.

5.

10.

Como generalización, la sal de cualquier metal de los grupos IB a VIIB, II y VIII con un ácido monobásico enérgico que se ionice al 50% por lo menos en una solución acuosa a 20°C, constituirá un ácido Lewis en estado sólido, y un catalizador para la reacción de fijación. En general, los sulfatos de los metales son también

15.

adecuados.

Al determinar si cualquier sal dada es un ácido Lewis, puede utilizarse el procedimiento descrito en Walling JACS 72, pags. 1164-1168 y Pines y Haag, JACS 82, págs. 2471-2483.

20.

En el caso especial de que el agente de quelación sea un complejo auxiliar, debe usarse además una sal del tipo descrito para catalizar o fomentar la fijación.

25.

Las sales adecuadas incluyen los haluros, nitratos y sulfuros de los metales indicados.

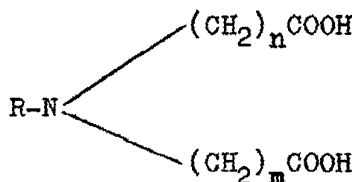
30.

Los complejos auxiliares que resultan útiles en conexión con este proceso, son quelatos del metal preciso para la quelación del tinte

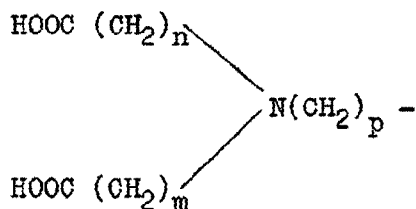
30140925



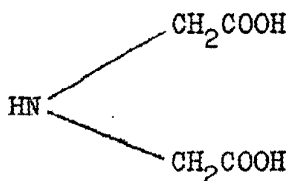
con mordiente, y derivados de ácido carboxílico de amoniaco. En general estos derivados amoniaca- les tienen la estructura siguiente.



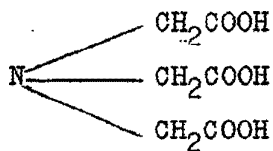
5. mn son números de 1 a 5 por ejemplo y R es hidró- géno, alquilo inferior con no más de 5 átomos de carbono, un grupo $-(\text{CH}_2)_n \text{COOH}$ o un grupo



10. en el que mn son números de 1 a 5, por ejemplo, y p es un número de 2 a 5 por ejemplo. Los valo- res de n, m, y p pueden ser los mismos o dife- rentes. Son ejemplos de estos compuestos el áci- do iminodiacético (IDA).



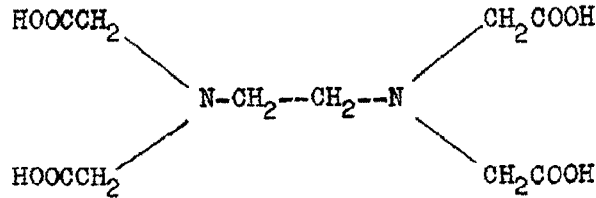
ácido nitrilotriacético (NTA).





301409

y ácido etilendiamino-tetraacético (EDTA).



El formaldehído utilizado puede añadirse a la solución en tratamiento en forma de solución normal acuosa al 40%, comercial. Si se desea, pueden usarse otros orígenes tales como paraformaldehído.

5.

Al aplicar este invento, pueden utilizarse distintos órdenes en las operaciones, y el más conveniente para cualquier caso dado puede a menudo estar determinado por factores esporádicos, tales como el tipo del equipo disponible.

10.

Dado que pueden existir cuatro reactivos, el tinte, el agente de quelación, el formaldehído y el catalizador, y tres etapas de procedimiento, impregnación, quelación y fijación, el número posible de órdenes o sucesiones, es bastante grande. En general, un factor crítico a tener presente es que el artículo a teñir no debe reaccionar con el formaldehído antes de aplicarse al tinte, ya que en caso contrario el tinte no puede fijarse en cantidades apreciables.

15.

20.

Son interesantes cuatro órdenes o sucesiones determinadas, a saber

30.

1) El tinte se fouldardea en el artículo y luego, desde un baño separado, se aplica



301409

formaldehído y una sal metálica o una mezcla de sales susceptibles de servir como agente de quelación y catalizador. El artículo impregnado se calienta a continuación para quelar y fijar el tinte.

5.

2) El tinte o sales metálicas, complejo auxiliar si se usa, y formaldehído, se aplican todos al artículo en una sola solución, y el artículo impregnado se calienta a continuación para dar lugar a la quelación y fijación.

10.

3) El tinte se aplica al artículo con una sal metálica que en las condiciones de reacción, no es susceptible de formar un quelato con el tinte, o solo puede formar un quelato parcial, pero es susceptible de catalizar la reacción tinte-artículo-formaldehído. Después de fijarse al artículo, el tinte, se quela utilizando uno de los complejos auxiliares antes descritos.

15.

4) El tinte y el agente de quelación (sal metálica, complejo auxiliar o una combinación de ambos, se depositan sobre el artículo y se calientan para llevar a cabo la quelación. El material impregnado se impregna a continuación en un segundo baño con un catalizador de sal metálica y formaldehído y se seca y cura para fijar el tinte.

20.

25.

Se comprenderá que aunque se han descrito cuatro sucesiones que pueden considerarse las más importantes, desde un punto de vista práctico, pueden emplearse otras. Las solubi-

30.



301409

- lidades de los distintos reactivos solos y en presencia unos de otros, desempeñan una gran parte en la determinación de la sucesión u orden a emplear en cualquier caso dado. Así, por ejemplo,
5. en general, el complejo auxiliar como antes se describe, taponará el pH de las soluciones en las que se coloca, a un valor comprendido entre 5 y 9. Esto afectará la solubilidad de algunos tintes y de ciertas sales, o sea algunas sales y algunos tintes no serán solubles en soluciones que contengan los complejos auxiliares.
10. En este caso, se utilizarán soluciones separadas.

- Las proporciones de ingredientes y las técnicas de manipulación, serán prácticamente iguales sea cual fuere la sucesión u orden que se utilice.
- 15.

- En generalm la concentración del tinte será tal que con la técnica de aplicación empleada, se deposite entre alrededor de 0,01% y 1% aproximadamente, en peso, del tinte sobre el artículo a teñir.
- 20.

- La concentración de sal metálica dependerá de la sal empleada y de que se utilice como agente de quelación para el tinte, o solamente como catalizador. Para la quelación, se precisará que se deposite sobre el artículo por lo menos una proporción de sal igual al equivalente molar, sobre la base del quelato tinte-metal a formar.
- 25.
30. En general, para la quelación no se utilizarán

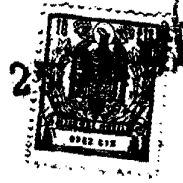


301409

25 JUN 1944

más de dos equivalentes molares con respecto al tinte.

5. Para fines catalíticos, la cantidad de sal metálica precisa será por los menos 0,003 mol por 100 g de celulosa o material de poliámi- da. En general no se usarán más de por ejemplo 0,09 mol por 100 g de material.
10. Así, si se emplea una sal a la vez como agente de quelación y catalizador, la canti- dad total de la misma depositada sobre el mate- rial estará comprendida entre el equivalente mo- lar del tinte más 0,003 mol por 100 g de material, al doble del equivalente mojar del tinte más 0,09 mol por 100 g de material.
15. Si se utiliza un complejo auxiliar como agente de quelación, entonces desde luego la cantidad de sal usada se reducirá en la can- tidad que es equivalente a la cantidad de comple- jo usado.
20. La concentración de formaldehído, se elegirá para proporcionar no menos del 0,1% en peso del mismo ligado al material tejido, des- pués del teñido y curado. No se acoplará más del 7% aproximadamente de formaldehído, y unos lí- mites normales será de 0,5 a 3%. La concentra- ción del formaldehído en el líquido de tratamien- to, se ajustará por tanto, teniendo presentes las limitaciones de técnicas convencionales de apli- cación, y las pérdidas de vaporización que nor- malmente se presentan durante el secado y el cu-
- 25.
- 30.



301409

rado.

- Las técnicas de aplicación empleadas, dependerán desde luego de la forma física del artículo teñido. En el caso de fibras cortas, se
5. pulveriza normalmente una cara o manta del material con la solución, y a continuación se escurre para eliminar el exceso. Con preferencia se utiliza la técnica descrita en la patente norteamericana nº 2.902.391. Un filamento continuo,
10. puede hacerse pasar a través de un baño o arrollarse un rodillo sobre el cual se rocía el reactivo. Un haz de filamentos, puede disponerse en forma de trenza y rociarse, o hacerse pasar continuamente a través de un baño. Los géneros de
15. punto o tejido pueden foulardearse utilizando técnicas bien conocidas en la especialidad, o rociarse.

- En todos estos casos, el tratamiento se aplica con preferencia de tal modo que después
20. de eliminar el líquido en exceso, por escurrido u otro medio, entre por ejemplo 120 y 40% del líquido, (sobre la base del peso del material sin impregnar perfectamente seco) permanece en dicho material.

25. En el nuevo procedimiento existen en general dos clases de reacción implicada. Son la quelación del tinte y la fijación del mismo a la base o sustrato, por medio de formaldehído.

- Ambas reacciones se fomentan por el calor. La reacción de quelación, en general preci-
- 30.



sará condiciones más suaves que la fijación. En general para la quelación bastan temperaturas de 90 a 120°C, durante uno a 15 minutos. Si la quelación ha de realizarse antes de la impregnación con formaldehído, el tratamiento con vapor matu-
5. rado a presión atmosférica es conveniente. Esto, desde luego, no puede llevarse a cabo después de la impregnación con formaldehído ya que el tratamiento con vapor eliminaría este cuerpo.

10. La reacción de fijación se realiza en ausencia práctica de agua, o sea el artículo ha de estar prácticamente seco antes de realizarse la reacción entre el formaldehído, el tinte y el material celulósico o de poliamida. Así, en la
15. práctica corriente, el sustrato o base impregnado, se calienta a 30-110°C aproximadamente durante cualquier tiempo preciso para reducir el contenido de agua a 5% por ejemplo y luego se cura calentando a 110-180°C durante 30 minutos a unos
20. segundos. Normalmente ambos secados y curaciones se realizan al aire libre aunque pueden utilizarse otros medios no acuosos.

El secado y la curación, desde luego pueden aplicarse en forma de operación única y
25. de hecho, la quelación, el secado y el curado pueden realizarse en la misma etapa de caldeo.

El producto obtenido de acuerdo con este invento, se caracteriza por tonalidades enérgicas y claras, que con la selección de condiciones de trabajo óptimas para el tinte y el artículo
30.



301403

- determinados, pueden ser de tonalidad y resistencia tintórea equivalente a la de los colores obtenidos en la lana con el mismo tipo. Con algunos tintes pueden obtenerse distintas tonalidades con solo cambiar el metal de quelación. Los tintes son resistentes a los alcalis en ebullición, durante periodos apreciables.
- 5.

- Los tejidos tratados de acuerdo con este invento, además de tener un color resistente tienen un elevado grado de resistencia a las arrugas y una gran estabilidad dimensional a causa de su reacción con el formaldehído. Esto es de un valor especial con los tejidos celulósicos cuya resistencia a las arrugas o cualidades de desgaste por lavado en el estado no-tratado puede ser elevada. En general, los tejidos celulósicos tratados de acuerdo con este invento tienen un ángulo Monsanto de recuperación de arrugas (W+F) de por lo menos 50% y a menudo de 150% superior al que tenían antes del tratamiento.
- 10.
- 15.
- 20.

- Este invento se describirá más detalladamente en conexión con los ejemplos específicos siguientes que están destinados a aclarar este invento y no deben tomarse de ningún modo con restricción del mismo; las proporciones son ponderales, salvo aviso en contrario.
- 25.

EJEMPLO 1.

Se prepararon seis baños cada uno de ellos con 1% de Negro Mordiente 26, 6% de formaldehído y 6% de una de las sales indicadas a con-



301409

tinuación. A continuación se fouldearon pedazos de tela suave de rayón viscosa, en cada uno de los bordes utilizándose uno sólo de éstos para cada muestra, hasta obtener el 100% de captación de

5. humedad. Las muestras impregnadas se calentaron luego a 150° Durante 10 minutos. A continuación, estas mezclas se sometieron a ebullición en una solución que contenía 5 g/l de fosfato trisódico y un detergente comercial. Las muestras tenían
10. los colores siguientes:

<u>Sal</u>	<u>Color</u>
MgCl ₂ .6H ₂ O	violeta
ZnCl ₂ .6H ₂ O	violeta obscuro
CuCl ₂ .6H ₂ O	castaño obscuro
NiCl ₂ .6H ₂ O	morado obscuro
CoCl ₂ .6H ₂ O	morado obscuro
FeCl ₂ .6H ₂ O	castaño brillante.

El Negro Mordiente 26 es excepcional en su estabilidad en soluciones acuosas en presencia de sales y por su facilidad en firmar quelatos metálicos. Los drásticos cambios de tonalidad registrados con las distintas sales después de la ebullición o cocción puede considerarse una prueba concluyente de que la quelación y la fijación, con propiedades excelentes de resistencia a la humedad, se realizaron simultáneamente.

20. EJEMPLO 2 -

Este Ejemplo aclara la preparación de

301409



complejos auxiliares para usarse en otros Ejemplos :

5. a.) Se disolvieron 27 g de cloruro crómico hexadritado en 900 cc de agua hirviendo, y a la solución hirviendo se añadieron lentamente 120 cc de una solución al 21% de ácido íminodiacético. La solución verde obscuro de cloruro crómico viró gradualmente a violeta intenso. La solución se enfrió y se diluyó a un volumen de 1,000 cc., con agua destilada, para proporcionar una solución 0,1 molar de Cr-IDA. La solución tenía un pH de 8,4.
10. b) Se disolvieron 80 g de cloruro crómico hexadritado en 800 cc de agua hierviendolo y a la solución en ebullición se le añadieron 300 cc de solución al 35% de la sal trisódica de ácido nitrolitriacético. La solución verde obscuro de cloruro crómico viró gradualmente al gris obscuro. Luego se enfrió y se ajustó a 1,000 cc con agua destilada, para proporcionar una solución 0,3 molar de Cr-NTA. La solución tenía un pH de 8.
15. c.) Se disolvieron 27 g de cloruro crómico hexahidratado en 900 cc de agua hirviendo y a la solución en ebullición se agregaron 37 g de la sal disódica de ácido etilenodiamina tetracético. Antes de enfriarla, la solución se ajustó a un pH de 6, con sosa caústica y luego se hizo hervir durante otros 15 minutos. La solución se enfrió a continuación y se diluyó hasta 1,000 cc para dar una solución 0,1 molar de Cr-ETDA.
- 20.
- 25:
- 30.



ejemplo 3 -

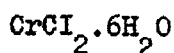
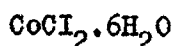
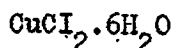
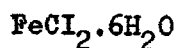
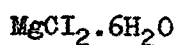
301403

5. Se preparó una solución al 1% de Negro Mordiente 26 que contenía 6% de cloruro de cromo hexahidratado y 6% de formaldehído. Se foulardeó en esta solución una muestra de tela suave de rayón viscosa hasta el 100% de captación de humedad, se calentó durante 8 minutos a 160°C y luego se hirvió o coció como se describe en el Ejemplo 1: Se obtuvo una tonalidad gris oscura. La muestra
10. se comprobó que contenía 3,61% de formaldehído acoplado, y mostraba propiedades excelentes de resistencia a las arrugas.

15. Se repitió el mismo proceso con dos baños, de, además de los ingredientes antes citados, contenían también, respectivamente, 0,04 y 0,08 mol/litro del complejo Cr-NTA preparado como se describe en el Ejemplo 2 (b). Las tonalidades resultantes eran, respectivamente, dos y tres veces más intensas en valor tintoral, comparadas
20. con la primera tonalidad, mientras que el contenido de formaldehído acoplado, era de 3,37 y 3,19%, respectivamente. A pesar del descenso de nivel en el formaldehído acoplado, la adición de complejo auxiliar a este baño había dado origen a un aumento de valor tintoral desde el gris oscuro al negro.
- 25.

EJEMPLO 4 -

30. A) En los volúmenes de 100 cc de agua en ebullición, se disolvieron, respectivamente, 0,01 mol de los cuerpos siguientes:



27
301409



A cada volumen se le añadieron lentamente 10 cc de una solución comercial al 35% de nitrolotriacetato trisódico. Al terminar la adición, el pH de las soluciones se ajustó a 7 con ácido clorhídrico y el volumen se ajustó a 100 cc con agua destilada, para compensar la evaporación.

5. B) Se foulardeó tela suave de rayón viscosa hasta el 100% de captación de humedad, en una solución de Negro Mordiente 26 al 1%, y se secó, La tela se subdividió en 12 partes. Cada una de 6 de estas partes se foulardeó al 100% de captación de humedad con una de las soluciones siguientes preparadas añadiendo la cantidad adecuada de la sal en cuestión a 100 cc de agua.

6% $MgCl_2 \cdot 6H_2O$

4,2% $ZnCl_2$

8,1% $FeCl_2 \cdot 6H_2O$

5,1% $CuCl_2 \cdot 6H_2O$

7,2% $CoCl_2 \cdot 6H_2O$

8,1% $CrCl_2 \cdot 6H_2O$

Estas muestras se calentaron luego, sin tensión, a 160°C durante 5 minutos y se hirvieron como se



301419

describe en el Ejemplo 1. Las tonalidades para el magnesio, zinc, cobalto y hierro, fueron las indicadas en el Ejemplo 1. La muestra al cromo, tenía un agradable color gris verde.

5. C) Las 6 muestras restantes de tela, se foulardearon hasta el 100% de captación, con soluciones preparadas mezclando 500 cc de las soluciones complejas descritas en la Sección A del principio de este Ejemplo, con 50 cc cada una de las soluciones salinas correspondientes descritas en la Sección B anterior. Las muestras del tejido, se calentaron luego suavemente a 160°C durante 5 minutos, y se hirvieron como en la Sección B. Las tonalidades obtenidas fueron esencialmente las que se consiguieron en dicha Sección, pero podían valores tintóreos alrededor del 50% superiores a los de esta última Sección. Se observó un especial que el complejo de cromo proporcionó lo que podía considerarse negro.
- 10.
- 15.
20. EJEMPLO 5 -
El Azul Mordiente 1, Índice de Color nº 43.830, es un tinte de comportamiento radicalmente distinto al del Negro Mordiente 26 utilizado en los Ejemplos 1, 3 y 4. Es poco soluble en agua caliente y completamente insoluble en presencia de sales. Así pues, no puede aplicarse en el proceso de etapa única, como puede hacerse con el Negro Mordiente 26.
25. Se preparó una solución, que contenía
30. 0,2% de Azul Mordiente 1 y 1% de Cr-IDA, tal como



301409

- se describe en el Ejemplo 2 (a). La solución se ajustó a un pH de 10 por la adición de NH_4OH para mantener el tinte en disolución. Con esta solución se foulardearon muestras de tela suave de rayón,
5. hasta el 100% de captación de humedad, después de lo cual presentaban una tonalidad color carne. Luego se colocaron en bastidores de agujas o clavijas y se expusieron al vapor saturado, durante 5 minutos. Las muestras en estas condiciones tenían
10. una tonalidad azul celeste claro, debida al complejo de Azul Mordiente 1, pero podían aclararse hasta la desaparición del tinte, por contacto con agua.

- Una muestra se foulardeó hasta el 100% de captación en un baño que contenía 6% de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y una proporción igual de formaldehído. Otra muestra se foulardeó análogamente en un baño que contenía 3% de hexahidrato de cloruro crómico y 6% de formaldehído. Las muestras se curaron a
15. continuación y se hirvieron con detergente no iónico (Tritón x-100) en la proporción de 5 g/l. La muestra de magnesio viró a una tonalidad azul más clara y más roja. La muestra de cromo viró a una tonalidad ligeramente más verde, muy parecida a la obtenida en el tejido convencional de la
20. lana, pero mucho más intensa.
- 25.

EJEMPLO 6 -

- Se repitió el procedimiento del Ejemplo 5, excepto que se omitió la etapa de tratamiento con vapor y las muestras se secaron sencillamente
- 30.



301409

en aire a la temperatura ambiente, después de impregnarse con el tinte y el complejo auxiliar. No se desarrolló color alguno hasta después de la operación de curado. Los productos finales eran de color prácticamente igual a lo que se obtuvieron en el Ejemplo 5.

5.

EJEMPLO 7 -

Se foulardearon muestras de popelina de algodón para un 100% de captación de humedad, en una solución que contenía 0,2% de Azul Mordiente, 1,5% de amoníaco y 1% de complejo Cr-NTA preparado de acuerdo con el Ejemplo 2 (b). Algunas de las muestras se expusieron a la acción del vapor saturado, a la presión atmosférica, durante cinco minutos. Otras muestras se secaron a 80°C durante 10 minutos. Todas las muestras se foulardearon otra vez en una segunda solución que contenía 3% de cloruro crómico hexahidratado y 6% de formaldehído. Después de calentar a 150°C durante 8 minutos, se sometieron a la ebullición como en el Ejemplo 1 y luego el aclarado; se acidificaron en ácido acético diluido se aclararon y se secaron.

10.

15.

20.

25.

Todas las muestras tenían una tonalidad Azul Celeste limpia y consistente y una excelente resistencia a la humedad así como al arrugado. No existía diferencia apreciable entre las muestras que se habían sometido a la acción del vapor y las que solamente se secaron.

EJEMPLO 8 -

30.

Se repitió el procedimiento descrito



en el Ejemplo 7, utilizando tela suave de rayón viscosa, con resultados semejantes.

EJEMPLO 9 -

- Se foulardearon muestras de tela suave de rayón y de popelina de algodón, hasta el 100% de captación de humedad, en una solución que contenía, 0,2% de Azul Mordiente 1 y 5% de NH_4OH , que se secaron para eliminar el NH_3 y luego se foulardearon hasta el 100% de captación de humedad en una segunda solución que contenía 3% de Cloruro crómico hexahidratado y 6% de formaldehído. Después de calentar a 160°C durante 8 minutos, habían adquirido una tonalidad gris-violeta -no uniforme. A continuación se foulardearon nuevamente hasta el 100% de captación de humedad. en una solución al 20% de Cr-NTA, se expusieron a la acción del vapor saturado, durante 5 minutos, y se hirvieron y acidificaron como anteriormente. En estas condiciones, tenían una tonalidad Azul Uniforme, lisa, aunque algo más apagada que la obtenida en los Ejemplos 7 y 8. La resistencia al lavado y a las arrugas eran excelentes.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

EJEMPLO 10 -

- Se preparó un baño que contenía 1% de Pardo Mordiente 18 (Índice de Colores 20.150), 2% de cafeína como solubilizador, 3% de cloruro crómico hexahidratado y 6% de formaldehído. Se foulardeó la tela suave de rayón viscosa en este baño, hasta el 100% de captación de humedad, se calentó a 160°C y se sometió a ebullición como
- 25.
- 30.



301402

en el Ejemplo 1. La muestra tenía un color Pardo Rojizo, 3,67% de formaldehído acoplado y una buena recuperación de las arrugas.

EJEMPLO 11 -

5. Se repitió el procedimiento del Ejemplo 10 excepto que el baño contenía 1% del complejo Cr-EDTA. Los productos tenían la tonalidad Pardo-verdosa obtenida en el teñido convencional de la lana y un 3,27% de formaldehído acoplado.

10. EJEMPLO 12 -

15. Se preparó un baño con 1% de Amarillo Mordiente 8 (Índice de Colores núm. 18.821) y 1% de complejo Cr-NTA. Una muestra de tela suave de rayón se foulardeó en esta solución hasta el 100% de captación de humedad, se secó y se foulardeó de nuevo en un baño que contenía 3% de cloruro crómico hexahidratado y 6% de formaldehído. Después de tratarse como en el Ejemplo 1, la muestra había adquirido la tonalidad Amarillo Verdosa típica en el matiz correspondiente de la lana. Su contenido de formaldehído acoplado era del 3,35% y acusaba excelentes propiedades de resistencia al arrugado y de retención del tinte.

20. EJEMPLO 13 -

25. Se preparó un baño con el 1% de Amarillo Mordiente 8 (Índice de Colores núm. 18.821) y 1% de complejo Cr-NTA. Una muestra de tela de nylon hilado (66) se foulardeó en esta solución, y se secó. Otra muestra se sometió además a la
- 30.



301409

- acción del vapor a la presión atmosférica durante 5 minutos. Estas muestras se foulardearon nuevamente en un baño que contenía 3% de cloruro crómico hexahidratado y 6% de formaldehído, y se
5. calentaron durante 10 minutos a 150°C. Después de la ebullición corriente en líquido alcalino, ambas muestras tenían una tonalidad Amarillo-Verdoso con un brillo excelente y muy buenas propiedades de resistencia a la humedad; la muestra que se
10. había sometido a tratamiento mediante vapor, acusaba un valor tintorial considerablemente inferior al de la que solamente se había secado.

EJEMPLO 14 -

- Se repitió el procedimiento del Ejemplo 13, con Rojo Mordiente 59, Azul Mordiente 1 y Negro Mordiente 26. Los productos de nylon proporcionaron colores resistentes análogos a los convencionalmente obtenidos en la lana.
- 15.

N O T A

20. 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
25. que el invento corresponde a una Solicitud de Patente presentada en Norteamérica, con fecha 25 de junio de 1.963, nº 290.305 acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye
- 30.



301409

la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO PARA TEÑIR UN ARTICULO MOLDEADO QUE CONTENGA MATERIAL CELULOSICO Y POLIAMIDA", caracterizándose por lo siguiente:

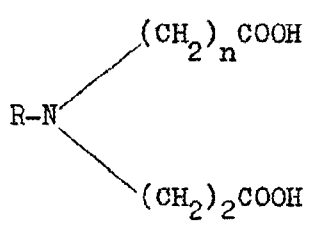
5. 1ª.- Procedimiento para teñir un artículo moldeado que contenga material celulósico y poliamida, caracterizado porque comprende el depositar en el artículo un tinte mordiente, un compuesto metálico susceptible de quelar el tinte, una sal metálica que constituya un ácido Lewis en el estado sólido, y formaldehído, y el calentar el artículo para quelar el tinte y fijarlo al material.
10. 2ª.- Procedimiento, según reivindicación 1ª. en el que el compuesto metálico de quelado y la sal metálica, son compuestos del mismo metal.
15. 3ª.- Procedimiento, según reivindicación 2ª, en el que el compuesto metálico de quelado y la sal metálica son el mismo compuesto químico.
20. 4ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 3ª, en el que el compuesto metálico de quelado es una sal o un complejo con un derivado de un ácido carboxílico de amoníaco, de un metal del periodo cuarto y de los grupos IB a VIIB y VIII de la Tabla periódica de Méndeleef, magnesio, aluminio, zirconio, molibdeno, tungsteno y estaño.
- 25.
- 30.



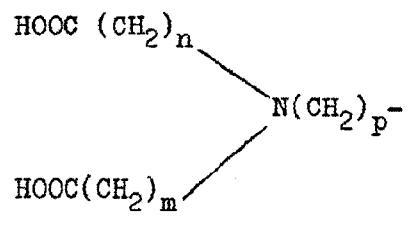
30129

5. 5ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 3ª, en el que el compuesto metálico de quelado es una sal o complejo don un derivado de un ácido carboxílico, de amoniaco, de cromo, hierro, cobalto, niquel o cobre.

10. 6ª - Procedimiento, según cualquiera de las reivindiaciones 1 a 5ª, en el que el compuesto metálico de quelado es un complejo de un derivado de amoniaco, de un ácido carboxílico, de la fórmula general



en la que R es hidrógeno, un grupo alquilo que no tenga más de alrededor de 5 átomos de carbono, un grupo $\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{COOH}$ o un grupo



15. en los que \underline{m} y \underline{n} son números comprendidos entre 1 y 5, y \underline{p} es un número comprendido entre 2 y 5.

20. 7ª.- Procedimiento, según reivindicación 6ª, en el que el derivado de amoniaco del ácido carboxílico, es ácido iminodiacético, nitrolo-triacético o etileno-diamina-tetraacético.



5. 8^a.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1^a a 7^a, en el que la sal metálica se deposita en el artículo, en una proporción de, por lo menos, 0,003 mol por 100 g de material.

10. 9^a - Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1^a a 8^a, en el que el compuesto metálico de quelado se deposita en el artículo en una proporción igual a entre 1 y 2 equivalentes molares de la cantidad de tinte depositado.

15. 10^a - Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1^a a 9^a, en el que, en el artículo, se deposita entre 0,01 y 10% de tinte, sobre la base del peso del material.

20. 11^a - Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1^a a 10^a, en el que el artículo moldeado está constituido por celulosa.

25. 12^a - Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1^a a 11^a, en el que el artículo moldeado se impregna con una solución acuosa que contiene el tinte Mordiente, el compuesto metálico de quelado, sal metálica y formaldehído.

30. 13^a - Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1^a hasta 11^a, que comprende el impregnar el artículo con un tinte Mordiente y un compuesto metálico de quelado; el calentar el artículo impregnado para llevar a cabo

301409



la quelación; el impregnar el artículo con una sal metálica que, en el estado sólido, es un ácido Lewis, y con formaldehído; y el calentar el artículo para fijar el tinte al material.

5. 14^a.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones: 1^a a 11^a, que comprende el impregnar el artículo con un tinte Mordiente, con formaldehído y con una sal metálica que en estado sólido, es un ácido Lewis pero que no puede quelar completamente el tinte citado; el calentar el artículo para fijar el tinte al material; el impregnar el artículo con un agente de quelado para el tinte, y el calentar el artículo para realizar el quelado.
10. 15^a - Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1^a a 14^a, en el que la sal metálica, que en estado sólido es un ácido Lewis, es un haluro, nitrato o sulfato de cromo, hierro, cobalto, níquel o cobre.
15. 20. 16^a - Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1^a a 15^a en el que la proporción de formaldehído empleado, es suficiente para proporcionar entre alrededor de 0,1 y alrededor de 7% en peso, de formaldehído químicamente acoplado en el producto final.
25. 17^a - Procedimiento, según reivindicación 13^a, en el que el artículo impregnado con el tinte y el agente de quelado, se calienta luego entre alrededor de 90°C y 120°C aproximadamente, durante 1 a 15 minutos aproximadamente para que-
- 30.



301409

lar al tinte.

5. 18^a.- Procedimiento, según reivindicación 13^a, en el que el artículo se impregna primero con el tinte y el compuesto de quelado y luego se calienta para quelar el tinte, y luego el artículo que contiene el tinte quelado, se impregna con formaldehído y la sal metálica, y se calienta entre alrededor de 110°C y 180°C aproximadamente para fijar el tinte al material.
10. 19^a.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el artículo se impregna primero con una solución amoniacal acuosa del tinte, y luego se calienta para eliminar el amoníaco.
15. 20^a.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el artículo moldeado es un material en forma de filamentos.
20. 21^a.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el artículo moldeado contiene, por lo menos, el 35% en peso de material celulósico o poliamida.
25. 22^a.- Procedimiento para teñir un artículo moldeado que contenga material celulósico y poliamida; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

301409



Esta Memoria consta de treinta y tres
hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

25 JUN 1964

COURTULDS NORTH AMERICA INC.,

J. GOMEZ ACEBO Y MODEJ