



140981

P A T E N T E
D E
I N V E N C I Ò N

a favor de la razón social: ACETA G.m.b.H., de nacionalidad alemana, residente en BERLIN-LICHTENBERG , (Alemania), por "PROCEDIMIENTO PARA ENNOBLECER PRODUCTOS NATURALES O ARTIFICIALES" .

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Se ha comprobado que pueden obtenerse productos formados naturales o artificiales, que se componen totalmente o en parte de sustancias proteicas, sus derivados, respectivamente productos de sustitución, o de
5 otras sustancias altimoleculares no proteicas con grupos alquilizables básicos, o que por alquilización se convierten en básicos, o se vuelven más fuertemente básicos, con obtención de una forma y estructura, pueden
10 removerse eficazmente con medios alquilizantes tales que no son capaces, o no solamente son capaces de reaccionar



con grupos carboxílicos. Con ello se obtienen productos de conversión muy valiosos, con nuevas propiedades y con una capacidad de reacción más o menos ampliamente modificada. En la mayoría de los casos se mejora la capacidad de admisión, respectivamente de fijación de sustancias con grupos ácidos, eventualmente combinados con bases. También en otro aspecto, por ejemplo en lo que respecta a la hinchabilidad, humedecido, estabilidad, el comportamiento del cuerpo puede ser substancialmente modificado.

Los productos naturales o artificiales que para este procedimiento entran en consideración y que eventualmente, aparte de los grupos carboxílicos, contienen otros grupos accesibles a la alquilización, son por ejemplo: lana, lana cromada, lana clorada, sales que reaccionan con alcalí o alcalinamente, tales como por ejemplo el tetraborato sódico, tiosulfato sódico, sulfito sódico, lana previamente tratada con sales rodánicas o con agua oxigenada, lana removida con esencias alquílicas de mostaza, seda natural recargada o sin recargar, seda artificial de fibroina, seda artificial de caseina, seda artificial animalizada con sustancias proteicas, crin, plumas, cerdas, pieles, asta, masas de caseina endurecidas y sin endurecer, hojas de gelatina, pieles animales sin curtir o curtidas mineral o vegetalmente, derivados de celulosa formados con nitrógeno básico en grupos etéricos, estéricos o amídicos, por ejemplo los productos de la acción de las aminas halogenalquílicas o iminas alquilénicas sobre celulosa, seda artificial de acetato de celulosa que contienen resinas artificiales básicas, o que por alquilización se vuelven básicas, etc.

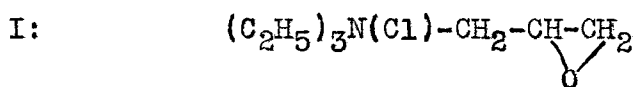


Los medios de alquilización utilizables para actuar sobre los productos, respectivamente cuerpos de esta índole, pueden ser, según el presente procedimiento, de la más diversa naturaleza. Pueden dividirse en medios de alquilización de tipo estérico, en los cuales hay que abarcar esterres susceptibles de reacción de los ácidos inorgánicos u orgánicamente inorgánicos, y medios que obran en adición, que no poseen estos grupos estéricos susceptibles de reacción. A estos últimos pertenecen, ante todo, los compuestos que reaccionan con separación de cuerpos anulares o con formación anular intermedia. Además, también los cuerpos que contienen compuestos dobles que se adicionan fácilmente, en particular a los grupos amínicos primarios, tales como, por ejemplo los compuestos α - β -carbonílicos no saturados.

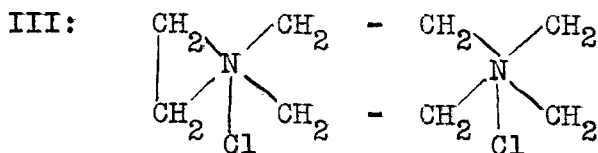
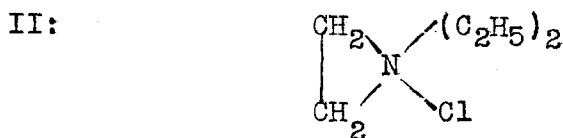
A este último grupo, aquí de particular importancia, pertenecen por ejemplo los compuestos siguientes: óxido etilénico, óxido propilénico, óxido butilénico, óxido ciclohexénico, epiclorhidrina, epifluorhidrina, epidiclorhidrina, glicida, butadiendióxido, óxido fenoxipropénico, óxido 1-metil-tio-2.3-propénico, ácidos glicídicos y sus sales, sales de ácido 1.2-propilenoxid-3-sulfónico, óxido 1-dietilamino-2.3-propénico, óxido 1-piperido-2.3-propénico, cloruro N-trietil-2.3-oxidopropil-1-amónico de la fórmula I, sulfuro 1.2-propilénico y su metilato yódico, sulfuro 1-clor-2.3-propilénico, etilenimina, butiletlenimina, cloruro dietil etilenimínico (II), cloruro NN'-dietilen-piperacínico (III), cloruro penta-metilen- β -oxi trimetilen-imínico (IV), cloruro metil-(γ -clor- β -oxipropil)- β -oxi-trimetilen-imínico, cloruro NN'-bis- β -oxi trimetilen-piperacínico (V), el pro-



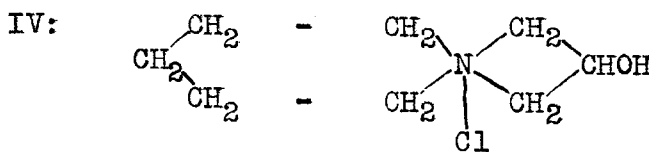
ducto de la acción de 2 mol de hidróxido de potasa que es el cloruro ciclohexil-tri-(β -clor- β' -oxipropil)-amónico, meta no diazoico de acroleina, así como cualesquiera combinaciones deseadas de estos cuerpos, tales como por ejemplo el cloruro etil- β -cloretíl-etilenimínico, cloruro etil-bencil-etilenimínico de cloruro dietil-etilen-imínico y epi clorhidrina.



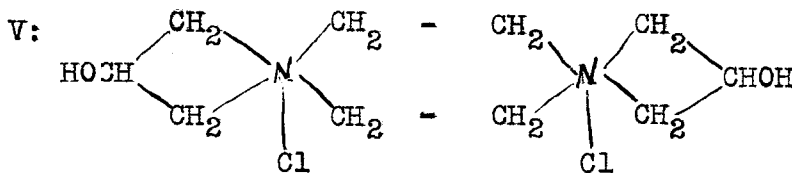
80



85



90





Al grupo de los medios de alquilización del tipo estérico pertenecen, por ejemplo, las sustancias siguientes: bromuro metílico, yoduro metílico, bromuro etílico, yoduro etílico, yoduro n-butílico, cloruro bencílico, cloruro p-nitro
95 bencílico, clorhidrina etilénica, éster metílico de ácido cloracético, aldehído cloracético, cloracetona, 1.3-dicloroacetona, 1.4-dibromdiacetil, sulfato clormetilbenzólico de sosa, sales xilolsulfonácidas halogenadas en las cadenas laterales, éster alquílico de sulfácido alquílico, éster
100 alquílico de ácido toluolsulfónico, éster alquílico de ácido naftalinsulfónico, sales de esteres alquílicos de carboxi arilsulfácido, sulfito- β -cloretil-metílico, amina di- β -cloretil-metílica, sulfato de sosa dimetilaminoetánico. También estas sustancias pueden ser mezcladas entre sí según se quiera, o bien emplearse en mezcla con medios de alquilización del primer grupo. Así por ejemplo, mezclas de
105 óxidos alquilénicos y compuestos de halógeno que reaccionan fácilmente, son muy eficaces.

Medios de tratamiento, con respecto a los cuales
110 los productos según el procedimiento poseen una capacidad de reacción modificada, respectivamente mejorada, son por ejemplo colorantes y derivados de colorantes, taninos naturales o artificiales, mordientes o cáusticos, sustancias
115 espesantes y de reserva, medios protectores contra la polilla, además productos para la acilificación tales como el anhídrido de ácido acético en presencia de ácido sulfúrico (compárese Münz y Hayn, Chemiker-Zeitung 1922, pág. 945), estos últimos especialmente cuando, como en el caso de
120 óxidos alquilénicos, los grupos hidroxílicos hayan entrado en la formación del cuerpo.



Los medios de alquilización pueden actuar sobre el producto a tratar en estado líquido, disueltos, respectivamente dispersados en agua y en disolventes orgánicos, o también en forma gaseosa, a temperatura ordinaria o más elevada, y con presión ordinaria, más reducida o más elevada. Un tratamiento particularmente cómodo y ventajoso en la fase gaseosa se lleva a cabo en aparatos cerrados, debiendo procurarse, al menos durante el tratamiento de cantidades de alguna consideración, que se obtenga una buena mezcla. Una reacción particularmente uniforme se obtiene cuando los gases o vapores se hacen actuar bajo una presión rítmicamente variada, por ejemplo, con oscilaciones de presión de 40-250 mm de columna de agua.

Aun tratando o trabajando con soluciones de las substancias de reacción, se recomienda el empleo de aparatos cerrados con un constante movimiento circulatorio de la lejía, por ejemplo de los conocidos aparatos tintóreos o para teñir, en particular cuando los medios de tratamiento poseen ya a la temperatura de trabajo una considerable presión de vapor. Un procedimiento sencillo, en muchos casos aplicable al tratamiento de tejidos, en particular de lana, consiste en que el material en forma de materia fibrosa, madejas, convenientemente después de un humedecido previo se coloca en una caldera giratoria de tal modo que ya no se pueda mover y que luego, después de la adición del medio de tratamiento el recipiente cerrado se deja lentamente girar a la temperatura necesaria.

La temperatura de acción está limitada hacia arriba solo por la capacidad de resistencia del material a tratar. Con productos sensibles y delicados, tales como



por ejemplo lana, es conveniente emplear temperaturas medias de, por ejemplo, 40° hasta 80°C. El tratamiento de cuerpos planos, en particular tejidos, puede efectuarse también localmente por impresión de una condensación, que
155 contiene un poco o nada de óxido alquilénico volátil, la sal de un ácido glicídico u otras de las sustancias antes mencionadas.

Para llevar a cabo la reacción, no se necesitan en general catalizadores especiales. Con óxidos alquilénicos y sulfuros alquilénicos la rapidez de conversión es en muchos casos aumentada, cuando se trabaja en presencia de sustancias básicas, por ejemplo la trietil
160 amina, dietilanilina, piridina, o también en presencia de otros medios conocidos que activan la conversión con óxidos alquilénicos, por ejemplo, en presencia del acetato
165 sódico, cloruro sódico, fluoruro sódico, cloruro de calcio, cloruro de magnesio, perclorato de magnesio, cloruro de tetrametil-amoniaco. También pueden emplearse con ventaja productos con caracter capilaractivo, por
170 ejemplo, cloruro de trimetildodecilamoniaco. Ya pequeñas cantidades de esta substancia, por ejemplo hasta un 5% de amina trietílica, respecto del material tratado, son eficaces. Al mismo tiempo es conveniente también con
175 óxidos alquilénicos y sus derivados tratar productos en estado debilmente ácido, respectivamente en un medio debilmente ácido, por ejemplo en presencia de ácido acético o de ácido fórmico. Con compuestos de halógeno que reaccionan lentamente puede activarse la conversión mediante
180 la adición de una pequeña cantidad de un yoduro, por ejemplo yoduro de potasa o yoduro trimetildodecilamoniaco.



Medios que combinan ácidos y reaccionan neutra o alcali-
namente, respectivamente amortiguando, que en combinación
con medios de alquilización susceptibles de reacción de
tipo estérico pueden emplearse, son, por ejemplo, el bi-
185 carbonato sódico, el acetato potásico, borax, fosfato só-
dico, el silicato sódico, el óxido de magnesio y el car-
bonato de calcio.

La rapidez de reacción es también substancialmente influi-
da por el estado de hinchazón del cuerpo o material. Por
190 lo tanto, la presencia de agua, respectivamente de vapor
de agua es, en la mayoría de los casos, muy necesaria pa-
ra la reacción; en particular con fibras hidrófilas, ta-
les como la lana, que se trata a temperaturas posiblement-
te bajas para no perjudicar al material, es de importan-
195 cia un cierto contenido de humedad. Una lana de oveja
ordinaria completamente seca reacciona a bajas temperaturas,
por ejemplo a 40°C, también con medios de alquilización
relativamente susceptibles de reacción, tales como el
brometil, solo muy poco o muy despacio, de modo que, por
200 ejemplo, en dos o tres horas no se produce un efecto prac-
ticamente utilizable. Al trabajar en la fase gaseosa es
conveniente, por ejemplo con lana, una relativa humedad
del aire de 50 hasta 100%. Un considerable aumento de la
capacidad de reacción puede ser alcanzado por la presen-
205 cia de, o tratamiento previo con, medios de hinchazón es-
pecíficos para el material a tratar. Medios de hinchazón
apropiados para materias proteicas, tales como la lana,
son, por ejemplo, la formamida, acetamida, tiourea, fenol,
resorcina, metanol, glicol, sales de ácido salicílico, sa-
210 les de ácido cresolsulfónico, rodanidos. Sin embargo, es-



tos medios deben ser empleados con precaución ya que al emplearlos en grandes cantidades o en condiciones de trabajo no apropiadas podrían acarrear perjuicios. Para cuerpos de celulosa y derivados de celulosa entran en parte en consideración las mismas sustancias, y además medios específicos de por sí conocidos, por ejemplo alcoholes para celulosa acética. También pueden estar presentes medios de blanqueo oxidantes o reductores, así como los conocidos medios protectores de fibra para las fibras animales, tales como por ejemplo la lejía de sulfito, productos de condensación del sulfácido fenólico y formaldehído, y además aldehído y materias que lo rinden, antioxidígeno y otros. Al principio de esta descripción ya se ha dicho que los cuerpos a tratar pueden ser también sometidos a un tratamiento previo con medios de reacción químicamente variable. Así por ejemplo, la capacidad de reacción de la lana frente a óxidos alquilénicos y otros medios de alquilización aumenta considerablemente por medio de una suave cloración.

No es absolutamente necesario que las sustancias de acción obren sobre los productos en un estado previamente formado. Pueden obtenerse también de los productos brutos por medio de la transposición, condensación o separación y de este modo reaccionan más o menos en estado naciente. Así por ejemplo, pueden obtenerse óxidos alquilénicos en calor húmedo por la acción de los óxidos metálicos o hidróxidos, tales como el óxido magnésico o hidróxidos de plomo de hidrinas halogénicas. A partir de las sales cuaternarias que llevan sobre el nitrógeno grupos γ -clor- β -oxi-propílicos puede formarse por la acción



de medios alcalinos la epíclorhidrina. Por la acción del
óxido 1,2-propilénico sobre cuerpos empapados con una so-
lución de tiourea se forma, primero, el sulfuro 1,2-propil-
lénico. Alquilos halogénicos se ponen en libertad en la
245 separación térmica de alquilatos halogénicos o sales imi-
noetéricas inestables. También la fácil desprendibilidad
o separabilidad de las sales cuaternarias polialquilen-po-
liamínicas, por ejemplo de los productos de polimerización
de las aminas halogenalquílicas se puede aprovechar para
250 los fines de la invención.

En la conversión con óxidos alquilénicos y sus
derivados puede ser ventajoso efectuar, o por lo menos in-
troducir, la reacción en un estado levemente ácido, o en
un medio levemente ácido, por ejemplo en presencia de áci-
255 do acético, ácido fórmico, ácido láctico o ácido oxálico.
El empleo de ácidos más fuertes que no pertenecen al gru-
po de hidrógeno halogénico, tales como por ejemplo el áci-
do sulfúrico de taurina oleilmetílica, sulfácido isobutil-
naftalínico, en general solo es conveniente cuando no se
260 requiere ninguna acción particularmente amplia. En la
elección de la condición de trabajo debe observarse el he-
cho de que la lana, en presencia de ciertas moderadas can-
tidades de fuertes ácidos, soporta mejor temperaturas más
elevadas y tiempos de tratamiento más largos que en el es-
265 tado neutro o alcalino.

Cuando los restos que entran en el cuerpo o en
los componentes altimoleculares, susceptibles de reacción,
contienen todavía grupos estéricos fácilmente capaces de
reacción, por ejemplo halógeno en el grupo cloroxipropíli-
270 co, entonces estos cuerpos pueden más tarde, en particular



simultáneamente con un procedimiento de tinte o de estampado ser tratados con medios que producen una nueva modificación de la afinidad de color o tinte en el sentido deseado. Medios que pueden reforzar el carácter básico son

275 aminas, en particular las terciarias, tales como la amina trimetálica, piridina, isoquinolina y tioureas; otras sustancias apropiadas para la sustitución son sulfitos, tiosulfatos, sales de ácido graso mercáptico o sales -sulfonácidas, sulfhidratos de aminas o débiles bases inorgánicas.

280 Por la conversión con los medios de alquilización o mezclas de los mismos, en tanto no entren simultáneamente grupos ácidos, la afinidad de los productos tratados para colorantes ácidos es considerablemente aumentada. Estos efectos son particularmente fuertes sobre la lana y

285 otros pelos animales. A consecuencia de ello es posible teñir la lana, tratada según la invención, en presencia de fibras artificiales de acetato no resistentes a la cocción a una temperatura más reducida que no les perjudica (debajo de 85°C), sin que se produzca un empeoramiento del aprovechamiento del colorante o de la solidez de los tintes. Al

290 contrario, aun con los colorantes ordinarios de igualamiento se obtiene una mayor solidez o resistencia al lavado y al agua, que con los colorantes usuales hirvientes sobre la lana no tratada. Además, por ejemplo al emplearse epiclor

295 hidrina, es posible reducir substancialmente la adición de ácido durante el proceso de coloración, o teñir completamente sin la adición de ácido, de modo que en los tejidos de mezcla con lana y seda artificial de acetato, previamente teñida, los colorantes de acetato con solidez de color

300 moderada, han menos de sufrir, y se obtienen efectos bico-



lores más puros.

También al teñir o recubrir semi-lana o mezclas de lana y fibras artificiales en un baño neutro de sal de Glauber con colorantes ácidos, respectivamente substantivos, la mejora de la capacidad de absorción o atracción de la lana es de una importancia considerable.

El aumento de la afinidad de colorante es también de particular importancia para la impresión. En este caso la capacidad de admisión de las fibras de lana para colorantes es generalmente mejorada mediante la cloración, pudiendo sin embargo producirse fácilmente desperfectos o daños en las fibras particularmente sensibles, tales como la pérdida o disminución de la resistencia a la humedad. Un tratamiento de la lana con epiclorhidrina, según se describe en el ejemplo 6, da por resultado un mayor aumento de afinidad que una coloración suave. Si se desea excepcionalmente un efecto particularmente fuerte, entonces la lana puede ser tratada ulteriormente, después de una cloración previa, todavía con los medios según la invención.

El aumento de la afinidad con medios de tratamiento ácidos corresponde a un retroceso de afinidad con sustancias básicas, a no ser que con los medios de tratamiento se introduzca, o respectivamente forme, todavía un residuo ácido, como por ejemplo en el caso de emplearse el oxidsulfonato propilénico de sosa. Se obtiene, por ejemplo sobre una lana o seda artificial tratada con epiclorhidrina con colorantes básicos, tales como el violeta metílico (Schultz, 7ª ed., tomo I, pág., 327) tintes substancialmente más débiles. El aumento de las propiedades



básicas puede ser todavía más visible, si con igual grado de sustitución, el cuerpo reactivo, tal como por ejemplo el cloruro N-dietil-etilenimínico, contiene todavía nitrógeno básico. En cambio, removiendo la lana con oxid sulfonato propilénico de sosa, se obtiene, al contrario, una fuerte reducción de la capacidad de admisión para los colorantes ácidos, mientras que la afinidad para sustancias básicas aumenta correspondientemente.

El trabajo en conjunto de materias proteicas tratadas y no tratadas, o de colorantes que han sido tratados con diversa intensidad o con medios de acción opuesta, pueden obtenerse diversos valiosos efectos. Así por ejemplo, pueden obtenerse fuertes tintes de tono-en-tono, pudiendo variar las diferencias en la profundidad de la tonalidad por la temperatura del teñido y/o por la naturaleza y calidad de la adición de ácido. Por recubrimiento o tinte previo con colorantes básicos, o el empleo simultáneo de varios colorantes ácidos con una capacidad de atracción relativamente distinta para la materia fibrosa tratada y no tratada, respectivamente tratada con medios que obran en sentido opuesto, pueden conseguirse también efectos bicolores. Así por ejemplo, se obtienen diferencias extraordinariamente grandes al teñir con colorantes unidos, o sea de un solo color, o mezclas de colorantes la lana ordinaria y la lana que ha sido tratada con epiclorigidrina, después de una cloración previa. Claro está que el procedimiento no se limita al tratamiento de cuerpos de un solo material. Con un resultado igualmente bueno, y hasta con especial ventaja, pueden ser variadas también en la forma descrita las mezclas de fibras, por ejemplo



hilos mezclados de seda natural de acetato y lana, hilos de mezcla de fibra de mechón de viscosa y lana, tejido de mezcla, prendas de vestir destinadas a ser teñidas con un nuevo color y material viejo.

- 365 El procedimiento puede emplearse también en com
binación con un proceso de lavado, teñido o estampado, o
en combinación con la fijación de otros medios de trata-
miento tales como por ejemplo los cáusticos o mordientes.
Así por ejemplo, pueden adicionarse a los medios de alqui-
370 lización que reaccionan fácilmente, tales como por ejem-
plo las aminas halogenalquílicas, respectivamente aminas
polihalogenalquílicas, pastas de estampado o de impresión
con colorantes ácidos, prolongándose los tiempos de vapori-
375 zación, si ello fuera necesario. El material, también des-
pués del estampado o de la impresión y del secado interme-
dio o vaporización con aire húmedo y temperaturas adecua-
das puede dejarse reposar hasta que el procedimiento de
alquilización sea lo suficientemente avanzado. Además,
también tejidos de lana, paños de fieltro y otros cuerpos
380 de superficie espesos pueden ser impresos con fuertes so-
luciones de colorantes a temperatura ordinaria o moderada-
mente elevada, y luego, por depósito caliente húmedo en
presencia de un medio de alquilización, como por ejemplo
la epíclorhidrina, el tinte puede ser fijado en la solidez
385 que se desee. El medio de alquilización puede ser de ante-
mano contenido en el líquido de impresión, mientras sea
suficientemente no volátil. De este modo es conse-
guir colores o tintes muy uniformes y de buena solidez so-
bre material espeso.
- 390 De una importancia particular es el tratamiento



ulterior de tejidos teñidos con colorantes solubles en
agua con los medios de alquilización, o cualesquiera com-
binaciones deseadas de los mismos. Para la ejecución
práctica de un tratamiento ulterior o de acabado de esta
395 naturaleza, los tejidos, pieles, cueros, etc. teñidos
pueden ser impregnados con una solución de los medios de
alquilización, y luego con una humedad del aire y tempe-
ratura apropiadas reposar hasta que la reacción esté ter-
minada o suficientemente avanzada. Claro está que tam-
400 bién en este caso el procedimiento puede ser activado por
adiciones de hinchazón y respectivamente, u otras adicio-
nes que activan la reacción, o tratamientos previos, así
como un ajuste apropiado del valor- p_H , o bien, pueden ser
influidos en un sentido determinado. Con particular ven-
405 taja se trabajan las materias que reaccionan con vapores,
ya que de este modo todo peligro de un desteñido, por ejem-
plo en el caso de tejidos de mezcla de varios colores, o
artículos de estampado, es evitado. También los medios de
avivado, que eventualmente se hallan sobre el material,
410 permanecen sin influir, mientras que durante un tratamien-
to húmedo en parte se desprenden, o al menos pueden des-
plazarse sobre puntos determinados.

De todos modos, debe observarse en ambos casos
que diversos colorantes experimentan o sufren desviacio-
415 nes de tono o matiz que pueden hacer que sea necesario
tenerlo en cuenta durante el teñido. Particularmente in-
clinados a las variaciones de color son, por ejemplo los
colorantes p-oxiazoicos con hidrógeno hidroxílico facil-
mente desplazable, por ejemplo el naranjado I (Schultz,
420 7^a ed., tomo I, pág. 84) y colorantes con grupos amínicos



susceptibles de reacción, en particular primarios, tales como el safirol de alizarina. Según la naturaleza de la modificación del colorante puede producirse un efecto ipsocromo o batocromo. Los desplazamientos o variaciones de color pueden ser contrarrestados por un conveniente ajuste del valor- p_H . En general estas modificaciones son tanto más fuertes, cuanto más la reacción se desplaza hacia el lado alcalino. Es conveniente, por tanto, ejecutar o por lo menos empezar en estos casos la reacción con los óxidos alquilénicos en un medio levemente ácido. En presencia de fuertes ácidos que no reaccionan con los óxidos alquilénicos, o que reaccionan con aquellos difícilmente, tal como por ejemplo el ácido sulfúrico, el efecto, por ejemplo ^{con}epiclorhidrina, es menos bueno y también puede comprobarse que la reacción se efectúa diferentemente o con desviación, no solo cuantitativa, sino también cualitativamente.

Medios de alquilización monovalentes, tales como el óxido propilénico, el etil yódico, etil brómico, cloruro bencílico, éster metílico de ácido cloracético, cloracetona, reaccionan en particular con la lana y productos artificiales o naturales, químicamente similares, menos intensamente y no dan por resultado en condiciones suaves, por ejemplo a temperaturas de 50 á 60°C, ninguna mejora de la solidez tan amplia como los medios de alquilización con menos de un grupo funcional, tal como la epiclorhidrina, butadiendióxido y otros. Sin embargo, se consigue un considerable aumento del efecto al combinar medios sencillos de alquilización del tipo estérico con medios sencillos de alquilización del tipo de los óxidos alquilénicos o sus análogos, por ejemplo, con mezclas



moleculares de óxido 1.2-propilénico y yoduro etílico, éster metálico de ácido cloracético, cloruro bencílico o cloracétona.

- 455 La solidez final de un tinte es, en general mejor cuando la alquilización se efectúa después del teñido, ya que evidentemente después de la acción del medio de alquilización puede tener todavía lugar un desplazamiento del colorante hacia el punto de mayor basicidad, respectivamente de mayor afinidad. A este desplazamiento del colorante corresponde una insignificante pérdida en la intensidad del tinte, que puede observarse también en casos, en que una modificación química del colorante debe ser considerada como completamente excluida.
- 460
- 465 Para el tratamiento ulterior entran en consideración principalmente tintes con cualesquiera colorantes con grupos ácidos, ante todo los colorantes típicos de lana y de seda, y de estos a su vez son preferidos los llamados colorantes de igualamiento, en particular también los valiosos, altamente sólidos a la luz representan
- 470 tes de esta clase, por ejemplo los productos designados como "colorantes antralánicos" (I.G.) que se encuentran en el mercado. Ahora bien, artículos que son difíciles de teñir igualmente, pueden ser teñidos uniformemente con colorantes de igualamiento, después de lo cual la solidez o resistencia al agua y lavado que falta, puede alcanzarse mediante un tratamiento ulterior, por ejemplo con epíclor
- 475 hídrina. La turbación de la tonalidad con la elección adecuada del colorante es insignificante en comparación con la fuerte modificación de la tonalidad, del color y
- 480



y brillantez que se produce al efectuar posteriormente el cromado en la forma normal.

485 Aun cuando en el caso de los colorantes de igualamiento el efecto aparece particularmente visible, el procedimiento puede ser también de un gran valor al ser aplicado a tintes con colorantes más resistentes al agua y al lavado, por ejemplo con productos que se venden en el mercado con la designación de colorantes supramínicos (I.G.), colorantes supranólicos (I.G.) o colorantes palatínicos
490 sólidos (I.G.). Hasta con los colorantes para el cromado o cromización ulterior o metacrómicos, pueden obtenerse perfeccionamientos que en casos de límite pueden ser de cierta importancia.

495 Este perfeccionamiento ulterior de tintes con medios de alquilización, en primera línea, para tintes con colorantes ácidos, respectivamente tintes con grupos ácidos tiene importancia, pero, ello no obstante, el procedimiento es aplicable principalmente también a los colorantes básicos, debiendo emplearse, sin embargo, medios que
500 introducen grupos ácidos, por ejemplo el ya mencionado anteriormente 1.2-propileno-3-sulfonato de sosa. En este punto conviene también mencionar que los productos sometidos a este tratamiento ulterior han podido ser ya previamente tratados, antes o después del teñido, con medios de alquilización, eventualmente de otra naturaleza. Por ejemplo, la lana puede ser sometida en estado bruto, convenientemente libre de ácido, primero a la acción de sulfuro propilénico, y luego ^{después de} trabajada en tejidos, teñida con colorantes ácidos, pudiendo efectuarse después, para el mejoramiento de la solidez, todavía un tratamiento ulterior,
510



por ejemplo con epíclorhidrina. El cuerpo modificado por un tratamiento de alquilización, particularmente lana y otras sustancias queratinosas formadas, pueden presentar además una resistencia química considerablemente aumentada.

515 Con la lana este efecto aparece particularmente visible al emplearse sustancias susceptibles de reacción con, por lo menos, dos sustancias modificables o convertibles, con la formación de por lo menos un grupo modificable, tales como por ejemplo el butadiendióxido, sulfuro 1.2-propilénico,

520 epíclorhidrina, óxido 1-clor-2.3-propilénico, cloruro de tracloroxipropilamónico, lana tratada con estas o similares sustancias, requieren un tiempo substancialmente más largo para disolverse en alcalí, de modo que los materiales tratados se prestan particularmente bien para artículos,

525 respectivamente artículos de mezcla que han de ser sometidos a un proceso de tinte alcalino, por ejemplo AS-colorantes sulfúricos de tina o naftólicos, u otro tratamiento alcalino de ennoblecimiento, por ejemplo un lavado alcalino, un proceso de mercerización o de encogimiento.

530 Al teñir con AS-colorantes naftólicos, es además importante también la circunstancia de que la lana, que ha sido previamente tratada con óxidos alquilénicos, por ejemplo con epíclorhidrina, muestra en menor grado la indeseable copulación propia o auto-copulación de lana con sales

535 diazónicas que el material no tratado. Esto tiene por consecuencia el que pueden obtenerse tonalidades de color substancialmente más puras. Por ejemplo, sobre la lana previamente tratada con epíclorhidrina y luego blanqueada con agua oxigenada y con benzol 2.3-oxinphtoydamínico y la

540 sal diazónica del azul sólido base BB (Schultz, 7ª ed.,



tomo II, pág. 91) un buen azul marino, mientras que una
lana ordinaria de igual modo previamente tratada tan solo
rinde un gris azul verdoso. Esta comprobación es absolu-
tamente sorprendente, ya que por lo demás corresponde a
545 un aumento de la afinidad de color de la lana, también
una auto-copulación reforzada. Esta comprobación muestra,
por lo tanto, como las demás ya descritas, que el trata-
miento de alquilización de la lana no significa ninguna
reactivación de las fibras en el sentido de un aflojamien-
550 to de estructura, sino una modificación específica de ca-
racter químico.

Se ha comprobado además, que muchos de los medios
de alquilización antes mencionados, en particular los óxi-
dos alquilénicos e iminas alquilénicas, respectivamente
555 sus derivados, así como las aminas halogenalquílicas y ami-
nas polihalogenalquílicas que reaccionan análogamente so-
bre aquellas, modifican los productos proteicos de tal mo-
do que están sometidos en un grado mucho menor a la corro-
sión por pequeños parásitos, así como al ataque de bacte-
560 rias de los hongos de moho. En determinadas circunstan-
cias puede obtenerse también un completo y permanente efec-
to protector. Buenos resultados se consiguen en este sen-
tido, por ejemplo, con epiclorhidrina, que ofrece la ven-
taja de ser aplicable en tratamiento gaseiforme también
565 a objetos tales que no pueden ser sometidos, o no pueden
serlo sin tomar ciertas medidas, a un tratamiento húmedo
con soluciones de los conocidos medios contra la polilla,
tales como alfombras, prendas confeccionadas, uniformes
y otros. Objetos ya atacados por la polilla, por ejemplo
570 muebles tapizados, con relleno de lana o de crin, colchas



guateadas, almohadas, pueden de este modo ser librados de una manera sencilla de la polilla y protegidos contra el ataque de esta última.

575 A parte de los óxidos alquilénicos o iminas alquilénicas ya mencionados, tales como la epiclorhidrina, epifluorhidrina, butadiendióxido, imina butiletilénica, halogenidas dialquiletilenimínicas etc., entran también en consideración los productos que poseen restos capilar-activos, grupos específicamente protectores de acción de
580 por sí conocida y/u otros grupos solubles en agua como básicos, por ejemplo derivados del óxido propénico de ácidos halogenoxitritrifetilmetansulfónicos.

También cuando solo se trata de proteger productos acabados contra los parásitos nocivos para tejidos,
585 pueden emplearse todas las medidas adicionales antes descritas, tales como la adición de medios de hinchazón y catalizadores, medios de blanqueo y medios de protección de fibras. Al tratarse de productos delicados, el trabajo en la fase gaseosa con elevada humedad del aire requiere
590 precaución. Debe evitarse que en la refrigeración la humedad se condense, para lo cual es conveniente, antes de abrir la cámara, expulsar el aire húmedo secado por calor, o alejar por lo menos la cantidad principal del aire húmedo por evacuación.

595 EJEMPLO 1.-

Lana de céfiro se trata en agua en la proporción de lejía de 1:40 durante 8 horas a 40°C con una solución de un 1% de solución de óxido propilénico. La lana, salvo una leve coloración amarillenta, permanece exteriormente sin
600 modificación. Ahora muestra, en particular en un baño de



tinte neutro o ligeramente ácido una afinidad substancialmente más fuerte para los colorantes ácidos, por ejemplo el azul directo de alizarina A (Schultz, 7^a ed., tomo compl., pág. 62), como una muestra comparativa, que de igual manera ha sido tratada pero tan solo con agua. Al adicionar a la solución del óxido propilénico todavía un 2% de amina trietánica, relativamente a la lana, los tintes obtenidos son todavía más profundos.

EJEMPLO 2.-

Se calienta lana de céfiro en un recipiente cerrado de una cabida de 100 partes de volumen con relación a una parte de peso de lana en estado húmedo durante 8 horas en vapor de óxido propilénico (25% del peso de lana), a 50°C. La lana oxipropilada se comporta respecto de los colorantes con atracción particularmente neutra de un modo similar como en el ejemplo 1. De igual modo pueden ser ennoblecidos también cuerpos embobinados de hilo, por ejemplo hilos sencillos con crespón de lana. La resistencia al secado y a la humedad del hilo no ha sido modificada durante el tratamiento. Al trabajar juntamente según el modelo crespón sin tratar y crespón tratado, se tiene la posibilidad de obtener simultáneamente el encogimiento y los efectos de tono-entono.

EJEMPLO 3.-

Un hilo de mezcla de un 50% de lana y un 50% de fibra de mechón de viscosa se conserva durante 16 horas a 40°C en aire que contiene óxido propilénico. Al teñir juntamente con un 1% de pardo (pegubraun) (Schultz, 7^a ed., tomo ii., pág. 173) un hilo de esta manera tratado se tiñe ya a 50 hasta 85°C con mucha mayor intensidad y también con mayor unifor-



mitad que el hilo no tratado.

EJEMPLO 4.-

Seda natural no recargada se calienta durante 14
horas a 92% de relativa humedad del aire en una cámara cerrada
635 de cabida de 160 partes de volumen, con un 20% de óxido etilé
nico a 50°C. La afinidad de la seda de esta manera tratada,
exteriormente no modificada con respecto a los colorantes ácidos,
tales como la eosina S (Schultz, 7ª ed., tomo I, pág. 375), azul
de lana azoico (Schultz, 7ª ed., tomo I, pág. 55), azul directo
640 de alizarina A (véase arriba), rojo amidonaftólico BB (Schultz,
7ª ed., tomo I, pág. 58) es considerablemente aumentada.
Además, la resistencia al agua de los tintes es mejorada. Ex-
teriormente la seda permaneció sin variación. La resistencia
a la ruptura quedó insignificanemente reducida, mientras el
645 alargamiento de rotura experimentó un aumento correspondiente.

EJEMPLO 5.-

Género de lana se empapa con una solución de 10% de gli-
cida en agua y se escurre con centrífuga. El género de esta mane-
ra tratado no se modifica exteriormente al calentarlo durante 9
650 horas a 50°C, pero muestra una capacidad de admisión muy aumentada
para muchos colorantes ácidos, tales como por ejemplo el azul di-
recto de alizarina A (véase arriba).

EJEMPLO 6.-

Hilo de lana se empapa bien con agua que contiene
655 un 1% de yoduro dodeciltrimetilemónico, luego se escurre
fuertemente por centrifugación y después se cuelga duran-
te 12 horas a 50°C en una cámara rellena con un 20% de epi-
clorhidrina, con relación al peso de la lana. A una parte de
lana corresponden 100 partes de volumen de contenido de cabida.
660 La afinidad de la lana sustituida con epiclorhidrina para



colorantes o componentes de colorantes con grupos ácidos, tal como por ejemplo el azul directo de alizarina A (véase arriba), rojo tiacínico R (Schultz, 7^a ed., tomo I, pág. 121), o verde de indigosol JBA (Schultz, 7^a ed., tomo compl., pág. 109) ha aumentado extraordinariamente. Una acción similar pero no tan fuerte resulta al ser tratada la lana seca del mismo modo con una mezcla de epíclorhidrina-aire, con 75% de humedad del aire relativa. Es de suponer, que después de la absorción o admisión de grupos cloroxipropílicos se producen otras transformaciones secundarias que aumentan el efecto. La cuestión de si al lado de los grupos amínicos hay otros grupos que sufren una modificación, y cuales estos grupos son, permanece abierta. Después de que la lana haya sido suficientemente sustituida, las reacciones de los grupos amínicos son tan solo débilmente positivas, o faltan por completo. Así por ejemplo, la lana tratada hasta su aumento de peso de aproximadamente un 11% con epíclorhidrina en la fase gaseosa al ser hervida durante poco tiempo, ya no produce ninguna reacción ni hidrínica, contrariamente a lo que ocurre con el material de partida. Esta lana ofrece también mayor estabilidad contra los rayos ultravioleta, aun después de un previo blanqueo con agua oxigenada. En su consecuencia el efecto de blanqueo es relativamente resistente o permanente. Lana ordinaria, ya después de una exposición a la luz substancialmente más breve, produce una reacción considerablemente más fuerte sobre azufre inestable o débil. Los tintes obtenidos sobre la fibra tratada con colorantes ácidos, tales como, por ejemplo el rojo amidonaftólico BB (véase arriba) en presencia del ácido sulfúrico son además



más resistentes al agua y al lavado que los tintes iguales hechos sobre lana ordinaria. Además conviene advertir que el hilo de lana tratado tiende menos a encogerse, debido a lo cual se presta particularmente, por ejemplo
695 a la confección de listas u orillas en las telas de lana. Entonces no existe ya en el abatanado el peligro de que las listas u orillas sean abatanadas más o menos rápidamente que la pieza.

EJEMPLO 7.-

700 10 kilogramos de lana bien lavada y acondicionada con 95% de relativa humedad del aire a temperatura ordinaria es insertada en partes de un kilo en tejido de algodón libre o suelto, y se coloca en un recipiente de una cabida de 100 litros. Luego se agrega 1 kilo de ep
705 clorhidrina, se cierra el recipiente y se deja girar primero completamente despacio durante 6 horas a la temperatura de recinto u ordinaria, y luego durante 10 horas a 55°C. La lana se prosigue trabajando luego en la forma usual para obtener estambre.

710 EJEMPLO 8.-

Una parte de peso de un tejido resistente al ácido, obtenido de un hilo de mezcla de 70 partes de lana y 30 partes de fibra artificial de cloruro polivinílico se trata durante 14 horas con 92% de humedad del aire
715 y a 50°C en 100 partes de volumen del aire con un 15% de epiclorhidrina en forma vaporosa. El tejido puede ser ahora teñido con colorantes de lana a 60 hasta 75°C sin perjudicar a las fibras de resina artificial, sensibles al calor.



720 EJEMPLO 9.-

Una mezcla de fibras de dos tercios de seda de acetato brillante y un tercio de lana se trata a 20-50°C con una fusión oleínica finamente dispersada, que contiene un 50% de epíclorhidrina. La masa fibrosa, librada del exceso por presión, que contiene un 10% de oleína, se mantiene durante 12 horas a 40° hasta 60°C en recipientes cerrados. A continuación el material es ulteriormente tratado de la forma acostumbrada. Se obtiene un hilo que a pesar de su pequeño volumen de lana, con una temperatura de teñido relativamente más reducida que no ataca la seda de acetato y con buen aprovechamiento de colorante da por resultado con colorantes ácidos fuertes efectos de mezcla.

El hilo se caracteriza también por su pequeña encogibilidad y se presta particularmente bien para géneros de punto.

EJEMPLO 10.-

Se impregna la lana con una solución de un 5% de piperidopropenoxidacetato, se escurre por centrifugación y se calienta durante 16 horas a 40°C. El aumento de la afinidad de colorante es muy considerable. Un efecto todavía más fuerte se consigue empleando la base libre, pero en general la reacción fuertemente alcalina no es de desear. En lugar del piperidopropenoxidacetato puede emplearse también el producto de depósito del sulfato dimetílico sobre el óxido piperidopropénico.

EJEMPLO 11.-

La lana se trata con una solución de un 3% de 1-N-octahidrocarbazolil-2.3-propenoxidacetato a 40 hasta 50°C, calentándose luego durante 16 horas a 60 hasta 65°C.



La afinidad para colorantes ácidos queda aumentada.

EJEMPLO 12.-

755 Se impregna hilo de céfiro a 50°C con una solución de 3% de 1-dodecil-metilamino-2.3-propenoxi-metosulfato que en un litro contiene 5 g de yoduro dodeciltrimetilamónico, y después de escurrir por centrifugación se calienta durante 16 horas a 50°C. Los tintes con colorantes ácidos, en particular con tinte neutro, resultan más profundos. Al mismo tiempo se consigue un efecto de ablandamiento resistente al lavado.

756

EJEMPLO 13.-

765 1 kilogramo de lana se impregna con una solución de un 15% de tiourea, se escurre por centrifugación y se trata luego con 75% de humedad de aire relativa durante 14 horas a 50°C con un 25% de óxido propilénico en un recipiente de 100 litros de contenido. La lana alquilizada es luego tratada (grundiert) a 30°C con una dispersión alcalina de benzol 2.3-oxinaftoil-1-amínico (naftol AS) [solución I] durante 3/4 de hora, luego se escurre por centrifugación y sin lavado intermedio se desarrolla a la temperatura de recinto u ordinaria durante 3/4 de hora con una solución de la sal diazónica de la base de azul sólido BB (véase arriba) [solución II]. Se consigue un azul marino respunteado de rojo, mientras que sobre la lana no tratada se obtiene tan solo un azul verdoso sucio y más débil.

770

775

SOLUCIÓN I.-

780 Para 100 partes de lana se disuelve una parte de naftol AS en dos partes de volumen de alcohol, 0,5 partes de volumen de lejía de sosa cáustica de 34°Bé y una parte de volumen de agua. Esta solución se introduce



785 en una lejía que contiene 850 partes de volumen de agua de 35°C, 12 partes de volumen de rojo turco de 50% y 8 partes de volumen de lejía de sosa caustica de 34°Bé. La absorción del naftol se completa por una adición paulatina, efectuada con precaución poco a poco, de 300 partes de volumen de una solución de un 20% de cloruro de sosa.

SOLUCIÓN II.-

790 Para 100 partes de lana se diazoan 5,4 partes de azul sólido de base BB con 6,2 ccm de ácido clorhídrico de 20°Bé y 1,4 partes de nitrito de sosa. Luego se diluye con agua que contiene 4 partes de acetato de sosa, a 2000 partes de volumen.

EJEMPLO 14.-

795 Hilo de lana no teñido se calienta en un recipiente cerrado con un 20% de sulfuro 1.2-propilénico con 75% de relativa humedad del aire durante 14 horas a 55°C. El material exteriormente no modificado muestra una considerable mejora en la resistencia al alcalí. Si la lana, antes de su tratamiento, se impregna con una solución de borax de 0.2% y se escurre por centrifugación, entonces 800 la resistencia al alcalí es determinada según la rapidez de disolución en una lejía n/2 normal a 95°C de una manera todavía más favorable.

EJEMPLO 15.-

805 Material de lana se calienta con una mezcla separadamente vaporizada de un 10% de epíclorhidrina y 10% de sulfuro propilénico en un recipiente cerrado de una cabida de 50 partes de volumen durante 12 horas con un 75% de relativa humedad del aire a 50 hasta 55°C. La lana 810 tratada muestra un considerable aumento de la afinidad



para colorantes ácidos.

EJEMPLO 16.-

Hilo de lana se trata con una solución de 10%
de potasa 1.2-propilenoxid-3-sulfonácida, recientemente
815 preparada de potasa γ -clor- β -oxipropan- α -sulfonácido
y la cantidad equimolecular de hidróxido potásico duran-
te 20 minutos a la temperatura de recinto u ordinaria,
se escurre por centrifugación y se calienta durante 12 ho-
ras a 50°C. La afinidad con respecto a los colorantes
820 ácidos queda disminuida a consecuencia de la presencia de
un grupo de ácido sulfónico, mientras que la afinidad
para los colorantes básicos, por ejemplo violeta metílico,
ha sido visiblemente aumentada. La lana tratada de esta
manera presenta una mayor humectabilidad y puede ser
825 teñida a temperaturas relativamente más bajas en tonali-
dades muy profundas.

Esta comprobación demuestra que al tratar la la-
na según la invención, se produce un fenómeno químico por
sustitución y no tan solo una modificación física de la su-
830 perficie.

Un efecto similar, pero más débil se obtiene al
sustituir la potasa propilenoxidsulfonácida o sulfonato
propilenoxídico de potasa por el glicidato de potasa.

EJEMPLO 17.-

835 Seda artificial desbastada no sobrecargada se
trata de la misma manera como la lana según el ejemplo
16. El resultado en el aspecto tintóreo es el mismo.
La afinidad con relación a los colorantes ácidos queda
reducida, mientras que los colorantes básicos son absor-
840 bidos con mayor intensidad.



EJEMPLO 18.-

Tela para trajes de señora de un hilado de mezcla de 50% de lana y 50% de fibras de mechón de viscosa se impregna con una solución de 10% de la sal amoniaca
845 spirocíclica producida de piperidina cloroxipropílica por transposición de la fórmula IV a temperatura de recinto u ordinaria, se presiona después de 20 minutos y se almacena durante 16 horas a 50°C. La afinidad del material, en particular de la parte de lana para colorantes con grupos
850 ácidos, por ejemplo azul directo de alizarina A (véase arriba), naranjado II (Schultz, 7ª ed., tomo I, pág. 86), rojo tiacínico R (véase arriba) y pardo (pegubraun) (véase arriba) ha sido considerablemente aumentada.

Es posible recubrir los componentes de hilado ya con una temperatura relativamente más reducida con lo
855 cual se consigue una substancial protección de los tejidos.

El mismo efecto se produce cuando en lugar del derivado de la piperidina se emplea la sal amoniaca cuaternaria, obtenida por la alquilización intramolecular de
860 la amina β -cloretílica de la fórmula II.

EJEMPLO 19.-

Recortadura de cuerno o asta se calienta durante 10 horas en un recipiente cerrado con una solución acuosa de 10% de óxido propilénico a 60°C. La recortadura lavada
865 con agua y secada se tiñe con azul directo de alizarina A (véase arriba) más profundamente que la recortadura de cuerno calentada en igual forma pero tan solo con agua.

EJEMPLO 20.-

870 Cuero tratado con alumbre se cuelga en estado



húmedo durante 8 horas a 50°C en aire que contiene óxido etilénico. El cuero o la piel tratados se tiñen por colorantes ácidos más profundamente que el cuero no tratado.

EJEMPLO 21.-

875 Placas de presión de caseína endurecida se colocan durante 10 horas a 30°C en una solución acuosa de 10% de óxido propilénico. Aun después de un buen lavado con agua, las piezas tratadas se tiñen con colorantes ácidos más profundamente que placas que han permanecido durante
880 igual tiempo en agua a 30°C.

EJEMPLO 22.-

La lana se empapa a temperatura de recinto u ordinaria con una solución con acción anti-oxigénica, que contiene un 3% de manita y un 1% de sulfito sódico, se
885 escurre mediante centrifugación y se trata en ausencia de oxígeno del aire con un 15% de sulfuro propilénico durante 14 horas a 50°C y un 75% de relativa humedad del aire. Después de eliminar el exceso de sulfuro propilénico, se trata ulteriormente con yoduro metílico de 10%, suponiéndose
890 que se forman grupos sulfónicos. La lana así tratada ofrece una fuerte afinidad para los colorantes ácidos.

EJEMPLO 23.-

1.7 partes de lana se calientan con 0.5 partes de vapor de bromuro etílico en 1000 partes de volumen de
895 aire a 75% de humedad relativa del aire durante 14 horas a 80°C. La lana que exteriormente permanece sin variación apreciable, admite en lejía neutral la materia de colorante azul directo de alizarina A (véase arriba), o naranjado II (véase arriba) (cada uno de un 2%) más
900 fuertemente que la lana no tratada que se halla en el



mismo baño tintóreo. Los tintes son también más resis-
tentes al lavado que los tintes de igual profundidad sobre
la lana previamente no tratada. Iguales diferencias de
tinte aparecen cuando la lana ha sido enjabonada antes
905 del teñido.

EJEMPLO 24.-

Lana teñida con un 2% de color naranjado II
(véase arriba) se trata durante 16 horas a 50°C y con un
75% de relativa humedad del aire con vapor yodetílico.
910 La resistencia al lavado del tinte es considerablemente
mejorada. De igual modo puede ser perfeccionada la resis-
tencia al lavado de un tinte de un 2% de fucsina azoica
G (Schultz, 7ª ed., tomo I, pág. 87) sobre la lana .

EJEMPLO 25.-

915 La lana se calienta con un 75% de relativa hu-
medad del aire durante 16 horas a 80°C con un 20% de clo-
ruro bencílico, con relación al peso de la lana. La made-
ja tratada es todavía completamente blanca. Al teñirla,
el azul directo de alizarina A (véase arriba) es fuerte-
920 mente admitido y absorbido por el material tratado ya
a 60°C. Aun después de un tratamiento intermedio con amo-
niaco se obtienen casi las mismas diferencias relativas.

EJEMPLO 26.-

925 Se impregna la lana con una solución neutra de
10% de bencilcloridsulfonato de sosa con adición de 1/10
mol de yoduro de potasa, con relación a la sal bencilclorid-
sulfácida, se escurre con centrifugación y se calienta
durante 16 horas con 92% de relativa humedad del aire a
70°C. Los colorantes básicos, por ejemplo violeta metílico
930 (véase arriba) se fijan en presencia de acetato sódico de



una manera considerablemente más fuerte que la lana sin tratar.

EJEMPLO 27.-

935 Se impregna la lana con una solución $\frac{n}{5}$ normal de cloruro tetracloroxipropilamónico, y después de escurrir con centrifugación, se calienta durante 16 horas a 80°C. Después de lavar bien con agua, la lana tratada se tiñe con azul directo de alizarina A (véase arriba) de una manera considerablemente más fuerte que igual material no
940 tratado.

EJEMPLO 28.-

10 partes de hilo de céfiro se remueven en una dispersión acuosa de 5 partes de lechada de creta y 5 partes de éster toluolsulfácidometílico, ambos dispersados
945 con un 20% de oleilpoliglicol durante una hora a 65°C, y durante una hora a 75°C en proporción de lejía de 1:20. A continuación se lava y enjabona bien. La lana tratada se tiñe con colorantes ácidos, por ejemplo con azul directo de alizarina A (véase arriba) considerablemente más
950 fuertemente que el material de partida.

EJEMPLO 29.-

Hilo de céfiro se tiñe con un 3% de rojo amido naftólico BB (Schultz, 7ª ed., tomo I, pág. 58) en la forma acostumbrada y se calienta luego durante 12 horas con
955 un 8% de óxido propilénico y un 20% de yoduro etílico, con 92% de relativa humedad del aire, en un recipiente cerrado de una cabida de 100 partes de volumen a 50°C. La lana ulteriormente tratada puede ser lavada con jabón a 80°C sin una modificación apreciable del tinte y sin desteñirse y
960 manchar género blanco. El tinte no tratado ulteriormente



en iguales condiciones en su mayoría se destiñe. El género blanco en este caso es intensamente manchado.

EJEMPLO 30.-

965 La seda artificial de fibroina fué calentada durante 16 horas a 80°C y con un 75% de relativa humedad del aire en presencia de vapor yodetílico. La seda artificial tratada se tiñe con naranjado II (véase arriba) en igual baño de una manera bastante más profunda que el material no tratado.

970 EJEMPLO 31.-

Una seda artificial de acetato que contiene una resina artificial básica de la serie polivinílica (cabida de las fibras sobre azoe básico terciario de 0.4%) se tiñe con un 2% de azul directo de alizarina A (véase arriba) en presencia del ácido acético. La seda artificial teñida se cuelga durante 14 horas a 80°C y con 75% de relativa humedad del aire en presencia de vapor yodetílico. La resistencia al lavado del tinte queda considerablemente mejorada.

980 EJEMPLO 32.-

Pesada tela de lana se imprime con una solución concentrada de azul patentado V (Schultz, 7ª ed., tomo I, pág. 349), que contiene una pequeña cantidad de un medio neutro de condensación y sosa oleilmetiltaurínica, escurriéndose a continuación por presión de modo tal que aproximadamente un 2% del colorante se fije sobre las fibras. Después de un breve paso por un dispositivo secador el material se expone en estado enrollado con 90% de relativa humedad del aire y a 60°C durante 8 horas a la acción de un 5% de epiclorhidrina. Al final se vaporiza y se acaba

985

990



en la forma acostumbrada.

EJEMPLO 33.-

Una tela de lana que ha sido tratada durante 14 horas a 75 % de relativa humedad del aire y 50°C con un 25% de vapor de epiclorhidrina, se imprime con colorantes ácidos, por ejemplo con azul brillante de batanado B (Schultz, 7ª ed., tomo II, pág. 41), o con un 5% de nerol TL (Schultz, 7ª ed., tomo I, pág. 237) extra en presencia de tiourea etilénica. Se obtienen impresiones muy profundas y saturadas.

EJEMPLO 34.-

Un tejido de lana que ha sido impregnado con 1/5 de solución normal de cloruro tetracloroxipropilamónico y después del escurrido por centrifugación ha sido calentado durante 16 horas a 80°C, se tiñe en presencia de un 7, 5% de bases piridínicas con un punto de ebullición de 125-150°C en baño neutro con un 4% de azul directo de alizarina A (véase arriba). El colorante se fija ya muy debajo de la temperatura de ebullición sobre la fibra.

EJEMPLO 35.-

Hilo de lana que ha sido tratado con un 12% de epiclorhidrina en un recipiente de un contenido de 25 partes de volumen durante 14 horas a 50°C y 92% de relativa humedad del aire se tiñe en presencia de un 10% de bases piridínicas de un punto de ebullición 125 hasta 150°C sin adición de ácido, con un 4% de azul directo de alizarina A (véase arriba). En presencia de la piridina el colorante se fija con mayor rapidez sobre la fibra.

EJEMPLO 36.-

Un tejido de lana se imprime con una pasta de



Imprimir de composición normal, que contiene además del nerol TL (véase arriba) cloruro tetracloroxipropilamínico, se vaporiza en la forma acostumbrada y luego se deja reposar todavía durante 10 horas a 60°C y 92% de relativa humedad del aire. Se obtiene una impresión con buenas cualidades de solidez.

EJEMPLO 37.-

100 gramos de lana teñida con un 3% de azul directo de alizarina A se tratan a 55°C durante 8 horas bajo rítmicas oscilaciones de presión de unos 60 hasta 100 mm de columna de agua con 15 partes de epiclorhidrina en 10 litros de aire con una relativa humedad del aire de 90%. La resistencia al lavado del tinte queda considerablemente aumentada. El género blanco no será, en el lavado con jabón (según las normas de la Comisión de Resistencia de la Asociación de Químicos Alemanes, 5ª edición 1935) prácticamente manchado, y el baño jabonoso se tiñe tan solo muy débilmente, mientras que el tinte no tratado se destiñe fuertemente y mancha el género blanco con intensidad.

Un resultado análogo se obtiene con un tinte de verde de alizarina-cianina G (Schultz, 7ª ed., tomo I, pág. 532).

EJEMPLO 38.-

En lugar de la epiclorhidrina se emplea en el ejemplo anterior igual cantidad de óxido 1,2-propilénico. También ^{en}este caso la mejora de la resistencia, en particular de la resistencia al agua, es considerable, aun cuando no tan amplia.

EJEMPLO 39.-

Lana teñida con color naranjado II (véase arriba) es impregnada con una solución de un 5% de la sal trimetilen



imínica dicuaternaria de piperacina dicloroxipropílica. El material débilmente secado se enrolla y se calienta durante 14 horas a 80°C y 75% de relativa humedad del aire. Se consigue una considerable mejora en la resistencia al lavado.

1055 EJEMPLO 40.-

La lana que ha sido teñida con un 3% de rojo amido naftólico BE (véase arriba) en solución de ácido fórmico, se calienta en un recipiente de contenido de 25 partes de volumen con un 12% de epiclorhidrina durante 10 horas a 50°C y 92% de relativa humedad del aire. El tinte prácticamente no modificado demuestra ser completamente resistente al agua y no sufre tampoco en el lavado con jabón y sosa a 80°C, según las normas de la Comisión de Resistencia ningún debilitamiento. El género blanco no se mancha. Mejoras igualmente importantes se obtienen en tintes ácidos con los colorantes siguientes:

- Flavacina (Schultz, 7ª ed., tomo I, pág. 300)
- Escarlata Victoria 3 R (" " " *Tomocompl. I, pag. 143*)
- Rojo radio VB (Schultz, 7ª ed., tomo II, pág. 180)
- 1070 Rojo brillante de supranol 3 B (Schultz, 7ª ed., tomo II, pág. 204)
- Violeta de lana azoico 7 R (" " " *Tomocompl. I, pag. 70*)
- Azul sulfácido R (Schultz, 7ª ed., tomo I, pág. 110)
- Amidoazul GCR (Schultz, 7ª ed., tomo II, pág. 15)
- Verde de naftalina V (Schultz, 7ª ed., tomo I, pág. 322).

1075 EJEMPLO 41.-

Fieltro de lana teñido con un 3% de rojo de antraán G (Schultz 7ª edic. *Tomocompl. I pag. 68*) se calienta con 75% de relativa humedad del aire con un 20% de epiclorhidrina en un recipiente cerrado de un contenido de 50 partes de volumen durante 15 horas a 50°C. El fieltro tratado



muestra ahora una muy buena resistencia al agua. También en el lavado con jabón y sosa a 50°C, según las prescripciones normativas, los tintes y géneros blancos lavados simultáneamente permanecen sin alterarse. El fieltro ulteriormente no tratado, por el contrario se destiñe en la lejía fuertemente y mancha muy intensamente lana blanca.

También un tinte de un 9% del mismo colorante sobre fieltro de pelos queda muy mejorado con este tratamiento. El tinte o color es prácticamente resistente al agua y se comporta en el enjabonado a 50°C de un modo similar al de un tinte más débil sobre fieltro de lana.

EJEMPLO 42.-

Hilo de céfiro que ha sido teñido con 0.5% de azul sólido de palatina RRN (Schultz, 7ª ed., tomo compl. pág. 116)

- 1095 5% de bordó sólido de palatina N(" " " " " " 117)
- 2% palatín-rosa sólido BN (" " " " " " 118)
- 2,5% de palatín-naranjado GEN (" " " " " " 118)

en un color de bordó profundo se calienta con un 20% de epíclorhidrina y 90% de relativa humedad del aire durante 15 horas a 60°C. El tinte es ahora resistente al agua, mientras que antes del tratamiento el género blanco era intensamente manchado.

EJEMPLO 43.-

Una tela de lana teñida con un 7% de amido-negro A2G se calienta en un recipiente de cabida de 25 partes de volumen durante 15 horas a 50°C y 90% de relativa humedad del aire con un 15% de epíclorhidrina. La resistencia al lavado y a la transpiración o exudación queda muy considerablemente aumentada.



1110 EJEMPLO 44.-

Lana teñida con el rojo amidonaftólico BB se impregna con una solución de 10% de tiourea y se trata con una mezcla de 10% de óxido propilénico y un 10% de epíclorhidrina durante 12 horas a 55°C. La resistencia del tinte es considerablemente mejorada. Un resultado parecido se obtiene con el empleo de una mezcla de sulfuro 1,2-propilénico y epíclorhidrina. La acción puede efectuarse también en dos fases.

EJEMPLO 45.-

1120 Lana teñida con rojo amidonaftólico BB en presencia del ácido sulfúrico, lavada con una solución de acetato sódico diluida, se calienta en un recipiente cerrado de cabida de 25 partes de volumen durante 14 horas a 50°C con un 15% de butadiendióxido. La resistencia al agua y al lavado del tinte es considerablemente mejorada.

EJEMPLO 46.-

1130 Piezas de género de lana teñidas se impregnan sobre el foulard con una solución de 5% de cloruro N-dietilenimínico, se retuerce, se seca ligeramente y en estado enrollado se calienta durante 8 horas a 70°C y 75% de relativa humedad del aire. El tejido queda protegido contra la apolilladura.

EJEMPLO 47.-

1135 Una piel blanca de conejo se calienta durante 15 horas a 55°C y 92% de relativa humedad del aire en un recipiente cerrado de cabida de 50 partes de volumen con un 15% de epíclorhidrina. La piel exteriormente sin modificar se tinte con un gris-ursólico B más obscuramente y ante todo de un modo más resistente a la fricción que una piel sin tratar. Puede prescindirse de la acostumbrada prepara-

1140



ción de la piel por destrucción y tratamiento con mordientes.

EJEMPLO 48.-

Una seda de acetato obtenida por el hilado en
1145 seco de una solución de cloruro metilénico-alcohol, com-
puesta de 80 partes de acetato de celulosa con 54% de ácido
acético, y 20 partes de éster del ácido celulo^{se}isonicotíni
co, obtenido según la patente francesa N^o 664.480 se tiñe
en presencia de una lechada de creta con una dispersión de
1150 éster tolu^{cl}sulfácido metílico de 10% y un 3% de azul direc-
to de alizarina A (véase arriba) durante una hora a 50-65°C.
El baño queda completamente agotado. Al baño se añade con-
venientemente el éster de sulfácido toluó^{cl}ico mezclado con
medios de emulsión en porciones. Para el mejor aprovecha-
1155 miento del colorante puede agregarse todavía al baño sulfa-
to de sosa en cantidades hasta un 50% de la fibra. De
igual modo puede ser impresa seda también con colorantes
ácidos.

N O T A

1160 Es objeto de esta patente de invención que se
solicita "Procedimiento para ennoblecer productos natura-
les o artificiales", que se caracteriza y define por las
reivindicaciones siguientes que constituyen su novedad y
sobre las cuales ha de recaer la propiedad y la explota-
1165 ción exclusiva:-

1.- Procedimiento para ennoblecer productos na-
turales o artificiales que contienen sustancias altimole-
culares con residuos básicos o que se vuelven básicos por
alquilización, en particular sustancias proteicas, sus
1170 derivados o ramificaciones, o que se componen completamente



de aquellas, c a r a c t e r i z a d o porque estos productos se tratan con medios de alquilización, respectivamente con sustancias que obran de forma alquilizante, tales que en su capacidad de reacción no se limitan a una esterificación de grupos carboxílicos.

1175 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, c a r a c t e r i z a d o porque se emplean materias fibrosas animales, en particular lana y otros pelos o crines animales.

1180 3.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, c a r a c t e r i z a d o porque como medio de alquilización se emplean sustancias que pueden reaccionar con compuestos alquilizables, en particular con los que contienen grupos amínicos con hidrógeno susceptible de reacción con desprendimiento o separación anular y adición.

1185 4.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, c a r a c t e r i z a d o porque se emplean óxidos alquilénicos y sus derivados.

1190 5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1-3, c a r a c t e r i z a d o porque se emplean sulfuros alquilénicos y sus derivados.

6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1-3, c a r a c t e r i z a d o porque se emplean iminas alquilénicas y sus derivados.

1195 7.- Procedimiento según las reivindicaciones 1-2, c a r a c t e r i z a d o porque se emplean medios de alquilización de tipo estérico.

1200 8.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, c a r a c t e r i z a d o porque se emplean sustancias susceptibles de reacción, con acción alquilizante,



tales que por lo menos poseen dos grupos desplazables, respectivamente susceptibles de reaccionar con grupos amínicos, de los cuales por lo menos uno posee el caracter de un medio alquilizante.

1205 9.- Procedimiento según las reivindicaciones 1-4, y 7-8, c a r a c t e r i z a d o porque se emplea epihalo hidrina.

1210 10.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, c a r a c t e r i z a d o porque simultáneamente con medios de alquilización de tipo estérico obran heterociclos que reaccionan con separación anular.

1215 11.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, c a r a c t e r i z a d o porque por lo menos un componente de las substancias en acción presenta el nitrógeno en forma pentavalente (5-valente) u otro grupo con un caracter básico igualmente fuerte.

1220 12.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, c a r a c t e r i z a d o porque se opera en presencia de humedad.

1220 13.- Procedimiento según las reivindicaciones 1-12, c a r a c t e r i z a d o porque además, o en lugar del agua, se hallan presentes también otros medios que activan la reacción y/o que determinan la hinchazón.

1225 14.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, c a r a c t e r i z a d o porque el material es previamente tratado con medios reactivos y/o que determinan la hinchazón.

1230 15.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, c a r a c t e r i z a d o porque los medios de alquilización se hacen obrar en forma de vapor sobre los



productos.

1235 16.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, c a r a c t e r i z a d o porque el tratamiento se efectúa con vapores de medios de alquilización con frecuentes oscilaciones rítmicas de la presión.

17.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, c a r a c t e r i z a d o porque se trabaja en presencia de medios que combinan o ligan ácidos.

1240 18.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, c a r a c t e r i z a d o porque se opera en presencia de medios de blanqueo y/o protectores de fibras.

19.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, c a r a c t e r i z a d o porque el tratamiento se efectúa antes de un teñido o tinte.

1245 20.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, c a r a c t e r i z a d o porque el tratamiento se efectúa simultáneamente con un teñido o tinte.

1250 21.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, c a r a c t e r i z a d o porque el tratamiento se efectúa después de un teñido o tinte.

1255 22.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, c a r a c t e r i z a d o porque los productos tratados, en cuanto todavía contienen grupos estéricos susceptibles de reacción, son removidos con sustancias alquilizables preponderantemente ácidas o básicas.

23.- Procedimiento para ennoblecer productos naturales o artificiales.

La presente memoria consta de cuarenta y tres hojas foliadas y mecanografiadas por una sola cara.

1260

Madrid, a 25 de enero de 1936.

JAIMES
P. F.