

178638



P A T E N T E  
D E  
I N V E N C I Ó N 178638

por "PROCEDIMIENTO PARA LA TINTURA DE FIBRAS ANIMALES, ASI COMO DE AQUELLAS QUE SE COMPORTAN DE UN MODO SIMILAR", a favor de la firma suiza: CIBA Société Anonyme, con domicilio en Basilea, Suiza.

- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

Se ha encontrado que las fibras animales, así como también las fibras de un comportamiento similar en su tintura al de las fibras animales, pueden teñirse de una manera particularmente sencilla, si se pone en contacto la fibra, saturada con la solución de colorante, súbitamente con una solución de ácido calentada.

5.

Como fibras animales que pueden ser teñidas según el presente procedimiento, entran en consideración, vg., la seda y, especialmente, la lana. Las fibras que presentan un comportamiento tintóreo similar, son por ejemplo: las fibras artificiales, conocidas bajo las denominaciones de Tirol n y Lanital, que consisten esencialmente de case n. Además, entran en consideración, las sedas artificiales y las lanas celulósicas a base de celulosa y derivados de celulosa, animalizadas por adición de materias adecuadas, así como otras fibras, animalizadas por un tratamiento especial.

10.

15.

178638



Según el presente procedimiento, las Fibras de esta índole, primero son saturadas o impregnadas con una solución de colorante. Este tratamiento puede lograrse del modo conocido, por inmersión de las fibras respectivas en una solución de colo-

5. rante, convenientemente en unión con un exprimido posterior de las fibras. Este tratamiento, según el presente procedimiento, no es necesario que dure más que lo suficiente para lograr una impregnación uniforme del material fibroso. No hace falta, ni es oportuno, extender esta duración de tratamiento por más allá de ese momento. Al emplearse material de una aptitud de absorción normal, vg., en el caso de tejidos que estén alisados, y convenientemente también lavados y secados, esta impregnación dura un tiempo brevísimo, pudiendo efectuarse, vg., en un foulard.
- 10.

15. La concentración de la solución de colorante, tiene que determinarse, desde luego, de modo que teniendo en cuenta el efecto de exprimido, exista la cantidad de colorante deseada sobre la fibra. Esto hace necesarias, eventualmente, concentraciones relativamente elevadas de colorante en el baño de impregnación, las cuales, con algunos colorantes, solamente pueden lograrse en un medio no esencialmente ácido, vg., aproximadamente neutro, o alcalino, convenientemente, a lo sumo débilmente alcalino. La elección de un baño de impregnación no ácido, ofrece por regla general, la ventaja adicional de que un desarrollo del colorante en el baño de impregnación es ampliamente evitado.
- 20.
- 25.

- La temperatura del baño de impregnación, en algunos casos, es de importancia subordinada, pudiéndose elegir potestativamente dentro de amplios límites, vg., con miras a las condiciones de solubilidad de los colorantes empleados, vg.,
- 30.



178638

entre 20 y 95°. No obstante, en algunos casos resultan diferencias en el resultado del teñido, de modo que conviene comprobar mediante ensayos con cada colorante y material fibroso, la temperatura más favorable del baño de impregnación. En muchos casos, una temperatura de aproximadamente 75°C., proporciona buenos resultados.

5.

Un cierto hinchamiento del material fibroso, que puede ser activado, vg., por temperatura aumentada del baño de impregnación, así como una buena penetración del material fibroso, vg., por adición de ciertos medios de humectación, repercuten favorablemente en muchos casos. Sin embargo, hay que tener en cuenta que algunos medios de humectación, vg., tales como los del tipo de los ácidos alquilnaftalinasulfónicos, retardan o entorpecen de alguna otra manera, el desarrollo de los colorantes.

10.

15.

Con solubilidad insuficiente del colorante, en la mayoría de los casos se puede poner remedio mediante adición de medios intermediarios de disolución, como: urea, tioglicol, o éter monoetílico de glicol, por elección de sales colorantes de solubilidad particularmente fácil, vg., sales de litio, por aumento de la temperatura de la solución de colorante, o por una combinación de tales medidas. En algunos casos, puede adicionarse con buen efecto al baño de impregnación, asimismo, un espesante, como mucílago de tragacanto, o éteres celulósicos hidrosolubles, especialmente, éter de ácido celulosaglicólico, es decir, convenientemente sólo en tales cantidades que el baño tenga aún fluidez líquida. Se pueden emplear, vg., por litro 50 a 100 g de mucílago de tragacanto, al 6 %, o solución de éter de ácido celulosaglicólico, al 10 %.

20.

25.

30.

Empleándose colorantes especiales, pueden ser convenientes



178638

tes otras adiciones. Así, por ejemplo, conviene la adición de formaldehído-sulfoxilatos a baños de impregnación que contienen sales sensibles de ésteres de leucocolorantes de cuba.

5. Como colorantes pueden emplearse para el presente procedimiento, prácticamente todos aquellos colorantes que de algún modo tienen afinidad para la fibra animal, por ejemplo, los usuales colorantes de ácido, incluso tales que contienen en combinación compleja metales, especialmente, cromo; luego, también colorantes substantivos (directos), así como en particular aquellos colorantes que requieren un tratamiento posterior especial, vg., colorantes de cromado, así como sales de ésteres de leucocolorantes de tina. Desde luego, hace falta con colorantes de tratamiento posterior de todas clases, hacer seguir al presente procedimiento de teñido un correspondiente tratamiento posterior.
- 10.
- 15.

- La fibra saturada de este modo, con una solución de colorante, seguidamente es unida súbitamente con una solución de ácido calentada. Como solución de ácido pueden emplearse, las soluciones de ácido sulfúrico acuosas, usuales en la tintura de la lana, con un contenido de aproximadamente 0,5 á 30 g de ácido sulfúrico por litro de baño, convenientemente más o menos 1 g. de ácido sulfúrico por litro de baño. En lugar del ácido sulfúrico pueden emplearse asimismo, en muchos casos, otros ácidos, vg., ácido fórmico o ácido oxálico, o sea con ventaja con tales colorantes que son sensibles al ácido mineral. Con frecuencia, resultan ventajosas también mezclas de diferentes ácidos, vg., mezclas de ácido sulfúrico y ácido fórmico, así con los ésteres de ácido leucosulfúrico del indigo. En muchos casos parece ser oportuno, emplear soluciones ácidas con tales valores pH que corresponden a la óptima velocidad de fijación
- 20.
- 25.
- 30.

1786382



47

- de las fibras respectivas, siempre que no influyan desfavorablemente en el colorante en sí, vg., produciendo floculación de la coloración por fijación excesivamente rápida. Al efecto, se puede graduar potestativamente el valor pH deseado por empleo
5. de sales ácidas solas, o empleando tales sales juntamente con otros componentes, vg., por medio de sales monobásicas de ácido ortofosfórico. Estas resultan particularmente recomendables con colorantes de fijación muy rápida, como lo ésteres de ácido sulfúrico de muchos leucocolorantes de cuba. Ocasionalmente es favorable también el tamponado del ácido empleado, por sus propias sales, vg., ácido sulfúrico y sulfato sódico. Muy en general, habrán de afinarse para la obtención de resultados óptimos, la concentración y especie de la solución ácida, así como su tamponado eventual, a carácter y cantidad del
10. colorante empleado. Las condiciones óptimas pueden establecerse de un caso al otro por ensayos previos.

- En la mayoría de los casos no es indicado incluir en el empleo materias anión- ó cationactivas, en el baño de ácido, o incluso nocivo. En cambio, pueden poseer una influencia ventajosa, eventualmente, algunos agentes mojantes (medios humectantes) no ionizados. Como tales han de citarse, a título de
20. ejemplo, productos de condensación a base de alcoholes de peso molecular más elevado y óxido de etileno, los cuales -como es sabido- presentan radicales de éter poliglicólico.

25. Según el presente procedimiento es oportuno emplear soluciones de ácidos muy calentadas, es decir, aquellas que tienen una temperatura de más allá de 80°C., vg., soluciones en ebullición.

30. Por regla general, puede ser brevísima la duración de tratamiento de la fibra saturada con la solución de colorante

178638<sup>86</sup>



en el baño de ácido calentado, importando por ejemplo de 1/2 a 10 minutos. En muchos casos basta con una duración de tratamiento de aproximadamente 2 a 7 minutos. La duración de tratamiento depende principalmente del colorante y de la intensidad de la coloración.

5.

El presente procedimiento permite llevar a cabo un procedimiento tintórico continuo para fibras animales, especialmente lana, puesto que tanto la saturación de la fibra, como igualmente la unión con la solución de ácido, solamente requie-

10.

ren un tiempo breve. Así, se puede hacer pasar la fibra, vg., en forma de un tejido, género de punto, hilo, o igualmente como cinta peinada, o en otra forma suelta, por un foulard, provisto de cilindros escurridores, situados convenientemente también por debajo del nivel del líquido, haciéndola pasar

15.

seguidamente en una cuba de rodillos, o una disposición similar, directamente, o insertando un pase de aire por el baño ácido. Desde luego, hay que tener cuidado de que el valor pH del baño de ácido, comprobado como óptimo para la coloración respectiva, quede mantenido constante por mejora posterior del ácido y de eventuales sales "tampón".

20.

La mercadería impregnada, puede también secarse antes del tratamiento ácido. En algunos casos se obtienen de este modo, coloraciones algo más intensas.

El éxito del presente procedimiento es sorprendente en varios aspectos. No se podía prever que la fijación de los colorantes fuese posible dentro de un lapso de tiempo tan breve. Además, era de temer que la coloración resultase extraordinariamente desigual, debiéndose suponer, finalmente, que en el baño de ácido quedaría separada, por lavado, una fracción del colorante, relativamente grande, e incalculable en el caso indi-

25.

30.

178638



vidual, e incontrolable. No es imprescindible que la realización del procedimiento se efectúe de modo continuo. El material fibroso puede ser tratado asimismo, de un modo no continuo, siempre que tenga lugar un tratamiento a modo de choque de la fibra tratada en una primera fase, con una solución de ácido calentado.

5.

El género teñido con arreglo al presente procedimiento, puede ser aclarado inmediatamente después del tratamiento mediante ácido, y acabado del modo usual, cuando se empleen colorantes que no requieran un tratamiento posterior especial.

10.

De elegirse para llevar a cabo el presente procedimiento, colorantes que requieran un tratamiento posterior especial, puede efectuarse este tratamiento posterior en continuación al presente procedimiento tintóreo, de modo en sí conocido. No obstante, en muchos casos conviene llevar a cabo también este tratamiento posterior de una manera abreviada del modo respectivo, para que se adapte al procedimiento de tintura continuo. Así se pueden desarrollar, vg., tanto colorantes de cromado, principalmente tales que resulten estables frente a

15.

un exceso de bicromato, como también sales de ésteres de leucocolorantes de cuba, de manera que se lleva la mercadería, inmediatamente después de su salida del baño ácido, a un baño de cromado, con ventaja relativamente muy calentado. Este baño puede contener, vg., hasta 30 g de ácido sulfúrico por litro, convenientemente alrededor de 5 a 10 g de ácido sulfúrico por litro, así como una cantidad conveniente de bicromato potásico ó -sódico, vg., 0,5 a aproximadamente 3 g por litro. En determinados casos conviene substituir el ácido sulfúrico por otros ácidos, vg., por ácido fórmico. A veces basta también con el

20.

25.

empleo de baños al bicromato alcalino que no contienen ninguna adición de ácido. Con colorantes de cromado posterior, conviene

30.

178638



5. emplear un baño de ebullición, mientras que con sales de ésteres de leucolorantes de tina, con frecuencia, da mejores resultados una temperatura de 85-95°C., El cromado, o respectivamente, la oxidación quedan terminados bajo estas condiciones, en la mayoría de los casos, ya dentro de aproximadamente 15-60 segundos. La mercadería tratada posteriormente de este modo, seguidamente es aclarada convenientemente y luego tratada en un baño conveniente, que puede surtir efecto neutralizante, siendo apto, simultáneamente, de separar el exceso de compuestos crómicos de la fibra. Como baño de neutralización, pueden emplearse cualesquiera baños de acción alcalina, los cuales pueden contener como álcali, vg., carbonato sódico, amoníaco, bórax, fosfato de sodio secundario o terciario, o incluso, carbonato amónico. Al emplearse temperaturas relativamente altas, vg., 80°C., es suficiente una duración de tratamiento de aproximadamente 2 minutos en la mayoría de los casos, de modo que un perjuicio de la lana que entra en consideración, queda evitado a consecuencia de la duración corta de tratamiento, particularmente cuando se emplean álcalis débiles, como fosfato de sodio secundario.
- 10.
- 15.
- 20.

25. En caso de que el tratamiento posterior antes descrito, tuviese consecuencias no deseadas, vg., sobreoxidación de los colorantes empleados, o una coloración restante de la lana, debida al exceso de cromo, la fibra puede ser saturada con ventaja, primera con una solución de dicromato, a lo sumo débilmente ácido, vg., una solución de bicromato, y llevada seguidamente en un baño de desarrollo ácido. La fibra puede ser, por ejemplo, después de su salida del baño ácido que sirve para la fijación del colorante, enérgicamente exprimida, siendo tratada seguidamente en un foulard con efecto de escurrimiento más redu-
- 30.

178638 26



5. cido, con una solución de bicromato concentrada, convenientemente algo espesada. Por graduación adecuada de ambos efectos de escurrimiento y de la concentración de la solución de cromato, puede procurarse que le sea proporcionada a la fibra la cantidad requerida en último término, eventualmente aumentada por una cierta tolerancia de seguridad. Otra posibilidad de carga con cromo de una tira de mercadería que esté pasando, sería el rociamiento con una solución de cromato finamente pulverizada. Asimismo un baño de sumersión, vg., en el foulard,

10. puede ser empleado para la carga con cromo. Pero en este caso, depende la cantidad bicromato absorbido muchísimo de la duración de inmersión, concentración, temperatura y pH del baño de cromo.

15. La fibra, cargada de este modo con sales ácidas de cromo y colorante, puede ser llevada inmediatamente después a un baño ácido, que para sales estéricas de leucocolorantes de tina puede contener, convenientemente vg. 2 a 50, convenientemente 5 a 10 gramos de ácido sulfúrico por litro. En muchos casos conviene adicionar al baño una reducida cantidad, vg.,

20. 0,5 a 2 g por litro, de tiocianuro amónico. Otras materias como ácido oxálico, o sulfitos, pueden dar en algunos casos, igualmente, resultados buenos. Por regla general, es conveniente una temperatura de aproximadamente 90°C.

25. Con frecuencia es conveniente, en el tratamiento posterior de colorantes de cromado, operar con baños en ebullición, pero relativamente de acidez débil, vg., fórmicos, o acéticos. El ácido sulfúrico sobrante, procedente del baño de fijación hirviendo, en este caso puede ser neutralizado por adición de, vg., formiato sódico, o acetato sódico. También

30. aquí repercute con mucha frecuencia una adición de tiocianuro



178638

de amonio favorablemente. Estas adiciones de sales "tampón" y de tiocianuros pueden ser introducidas, asimismo, en el baño de carga con cromo, precedente. Entonces el baño caliente de tratamiento posterior, a menudo no requiere adiciones de ninguna clase.

5.

La duración del tratamiento en este baño de desarrollo depende de la clase y cantidad del colorante empleado. En la mayoría de los casos queda entre 1 y 7 minutos, excediendo este límite solamente en casos excepcionales.

10.

En el método de trabajo antes descrito, de la carga con cromo separada y del cromado propiamente dicho, no se lleva ningún bicromato sobrante, o solamente poco, sobre la fibra.

Per consiguiente, puede quedar suprimido el baño caliente alcalino para la separación del exceso de cromo. Solamente al

15.

emplear grandes cantidades de ácido sulfúrico, como lo requiere la oxidación de los ésteres de ácido sulfúrico de los leucocolorantes de tina, se recomienda un tratamiento posterior alcalino en frío con vg., 1 g de carbonato sódico anhidro por litro.

20.

Otra posibilidad de la oxidación de coloraciones con sales estéricas de los leucocolorantes de tina, consiste en hacer pasar la mercadería a 85-90°C., durante 15-30 segundos por un baño que contenga por litro, por ejemplo,

50 g de ácido sulfúrico conc.,

30 g de clorato sódico, y

25.

0,3 g de vanadato amónico.

Después de la terminación del procedimiento tintóreo con inclusión de tratamientos posteriores, eventualmente necesarios, puede aclararse y acabarse el género del modo usual.

30.

En muchos casos es conveniente adicionar a los baños de lavado y neutralización, aún productos de lavar de naturaleza

178638



natural o sintética, que pueden servir para separar partículas de colorantes superficialmente segregadas.

Para la terminación del tratamiento, puede ser aclarada la mercadería así teñida, todavía del modo usual, con agua fría, vg., corriente.

5.

Para llevar a cabo el presente procedimiento pueden emplearse las máquinas continuas de teñir, conocidas de la tintorería del algodón, cuyas tinas o cubas respectivas deben estar hechas, desde luego, debido al carácter ácido del baño de fijación y, eventualmente, de tratamiento posterior, de material resistente a los ácidos, vg., de acero ácidorresistente.

10.

El peinado podría tratarse en una máquina que estuviese construída de un modo semejante a la conocida alisadora (lisseuse), lana suelta en una máquina de lavar a modo de la leviatán,

15.

etc. Conviene determinar el tiempo del paso de la mercadería por los baños de tratamiento cerca o encima del mínimo, con el cual se va presentando en el baño de fijación una concentración del colorante, eventualmente pequeñísima, pero constante, llevando a término la reacción deseada en un eventual baño de tratamiento posterior.

20.

Los ejemplos siguientes dan una clara idea de la presente invención, aunque en modo alguno limitan el alcance de la misma.

EJEMPLO 1.

25.

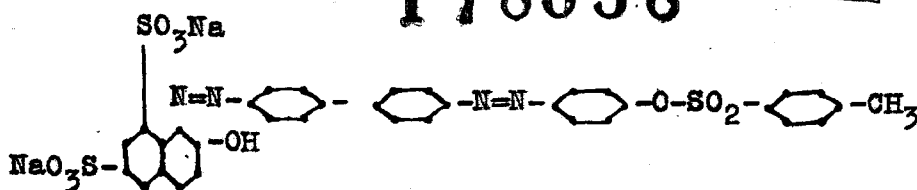
La mercancia de lana en trozos, seca, de calidad ligera, es impregnada en un foulard, o en una máquina de impregnar, a 80°C., con una solución que contiene por litro:

40 g del colorante de la fórmula



947

178638



- 5. 40 cm<sup>3</sup> de tiodiglicol  
2 g de sal sódica del ácido bencil- $\gamma$ -heptadecilbencimidazol-disulfónico.

La mercancía impregnada y escurrida pasa inmediatamente, o sobre una pasada de aire, a una cuba de rodillos de material ácidorresistente que contiene una solución en ebullición de 5 g de ácido sulfúrico conc. por litro. La mercancía pasa por esta cuba de rodillos en estado ancho. La duración de la pasada importa 3-4 minutos. Seguidamente es aclarado en agua tibia, convenientemente con adición de 1 g de sal sódica del ácido bencil- $\gamma$ -heptadecilbencimidazol-disulfónico, u otro producto de lavar ácidorresistente similar, por litro de baño de enjuagar. Lavado y enjuagado, puede efectuarse en una máquina de lavar a lo ancho, o en una máquina de lavar <sup>en</sup> madejas, en el procedimiento continuo. Seguidamente es secado. Se obtiene una coloración de un rojo intenso.

20. EJEMPLO 2.

- La lana suelta, lavada, es saturada hasta su completa humectación en un baño de 80°C., que contiene por litro:
  - 60 g de negro sólido para paño B (Tuchehtschwarz B) en forma de polvo colorante concentrado (Schultz Tablas de Colorantes, 7ª Edic., Nº 594),
  - 60 cm<sup>3</sup> de tiodiglicol,
  - 2 g de sal sódica del ácido bencil- $\gamma$ -heptadecilbencimidazol-disulfónico.

La lana es libertada, por exprimido, centrifugado o aspiración, del exceso de la solución de colorante, y pasa

30.

178638



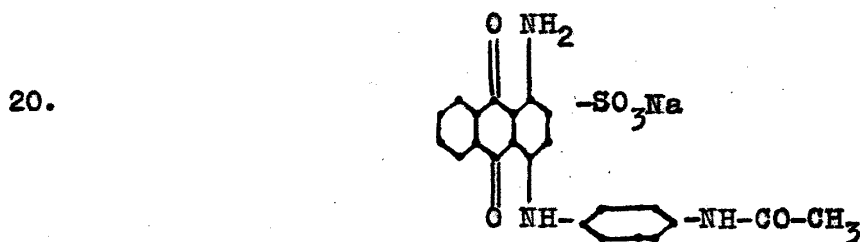
durante 8 minutos, a un baño en ebullición que contiene por litro:

- 5. 7 cm<sup>3</sup> de ácido fórmico,
- 3 cm<sup>3</sup> de una solución <sup>di</sup> de un 20 % aproximadamente del producto de condensación de más o menos 20 moles de óxido de etileno, y 1 mol de una mezcla comercial de alcohol octadecílico y -cetílico.

- 10. Seguidamente es tratado en agua tibia, eventualmente con adición de un producto de lavar ácidorresistente, enjuagado en frío, y secado. Se obtiene una coloración negra.

EJEMPLO 3.

- 15. Cinta peinada de lana es teñida, de un modo similar al descrito en el Ejemplo 1. En el chasis del foulard de impregnación se encuentra una solución de aproximadamente 80°C. conteniendo 8 g del colorante de la fórmula:



- 25. y 2 g de sal sódica del ácido bencil- $\epsilon$ -heptadecilbencimidazol-disulfénico. El peinado es pasado por el foulard y llevado seguidamente a un baño en ebullición, que contiene 1 g de ácido sulfúrico conc., y 4 g de sulfato sódico crist. por litro. En este baño es tratado, durante 5 minutos, a temperatura de cocción, enjuagándose, seguidamente, en un próximo baño con
- 30. agua tibia como la mano, el cual aún puede contener 1 g de sal

178638

26



sódica del ácido bencil-~~-~~heptadecilbencimidazol-disulfónico por litro; luego se aclara a fondo en agua corriente fría, y se seca. Se obtiene una coloración azul.

EJEMPLO 4.

5. Se procede como en el Ejemplo 1, si bien el baño de impregnación de 70°C., contiene por litro:

30 g de color naranja II (Orange II) (Schultz, l.c., N° 189),

10. 2 g de sal sódica del ácido bencil-~~-~~heptadecilbencimidazol-disulfónico.

El baño de fijación en ebullición que sigue a continuación, por el cual la mercancía impregnada es pasada durante 5 minutos, contiene 1 g de ácido sulfúrico cono., por litro. Seguidamente se enjuaga como en el Ejemplo 1. Se obtiene una coloración de un color naranja intenso.

15.

EJEMPLO 5.

Se procede con arreglo al Ejemplo 1, si bien el baño de impregnación a 90°C., contiene por litro

20. 40 g de negro ácido HA (Schwarschwarz HA) como polvo colorante concentrado (Schultz, l.c., N° 299),  
120 cm<sup>3</sup> de tioglicol,

2 g de sal sódica del ácido bencil-~~-~~heptadecilbencimidazol-disulfónico.

25. El baño de fijación en ebullición que sigue a continuación, contiene por litro

1 g de ácido sulfúrico cono.,

2 g de sulfato sódico crist.,

3 cm<sup>3</sup> del producto de condensación-óxido de etileno, mencionado en el Ejemplo 2.

30. La duración de la pasada es de 7 minutos. Seguidamente

178638

26 17



es enjuagado (aclarado) convenientemente, con adición de sal sódica del ácido bencil- $\lambda$ -heptadecilbencimidazol-disulfónico, y secado. Se obtiene una coloración negra.

EJEMPLO 6.

5. Se procede según se indica en el Ejemplo 1, si bien el baño de impregnación, a 80°C, contiene por litro:

25 g de rojo clorantina 8BN (Chlorantinrot 8BN) como polvo colorante contrado (Schultz, l.c., N° 425),  
20 cm<sup>3</sup> de tioglicol,

10. 2 g de sal sódica del ácido bencil- $\lambda$ -heptadecilbencimidazol-disulfónico.

El baño de fijación contíguo, en ebullición, por el cual la mercadería pasa en estado ancho, contiene

1 g de ácido sulfúrico conc., y

15. 1,5 cm<sup>3</sup> del producto de condensación-óxido de etileno, indicado en el Ejemplo 2, por litro.

La duración de la pasada es de 7 minutos. Seguidamente es aclarado, convenientemente, con adición de un producto de lavar ácidoresistente, volviéndose a enjuagar en el agua, y se seca. Se obtiene una coloración intensa de rojo vinoso.

20.

EJEMPLO 7.

Empleándose cinta peinada de lana, se procede como en el Ejemplo 3. El baño de impregnación de 80°C., contiene por litro

25. 40 g de amarillo directo sólido FF (Direktechtgelb FF) (Schultz, l.c., N° 935),

2 g de sal sódica del ácido bencil- $\lambda$ -heptadecilbencimidazol-disulfónico.

El baño de fijación en ebullición, que sigue a continuación, contiene 1 g de ácido sulfúrico conc., 16 g de sulfato

30.



178638

sódico crist., y 1,5 cm<sup>3</sup> del producto de condensación-óxido de etileno, citado en el Ejemplo 2, por litro. La duración de la pasada es de 6 minutos. Seguidamente se enjuaga y seca, como en los Ejemplos anteriores. Se obtiene una coloración amarilla.

5. EJEMPLO 8.

La mercadería de lana en trozos, seca, de calidad ligera es impregnada en un foulard, o en una máquina de impregnar, a 80°C., con una solución que por litro contiene 15 g del cromocompuesto complejo del colorante a base de 1-oxi-2-aminobenzol-

10.

-4-sulfamida diazotada y 1-(3'-sulfamido)-fenil-3-metil-5-pirazolona, como polvo de colorante concentrado, así como 2 g de sal sódica del ácido bencil-~~z~~-heptadecil-bencimidazol-disulfónico. La mercadería impregnada y exprimida va pasando inmediatamente, o sobre una pasada de aire a una cuba de rodillos a

15.

base de material ácidorresistente, la cual contiene una disolución, en ebullición, de 1 g de ácido sulfúrico conc., y 2 cm<sup>3</sup> del producto de condensación-óxido de etileno, mencionado en el Ejemplo 2, por litro. La duración de la pasada importa

20.

6 minutos. Seguidamente se aclara a fondo con agua tibia, convenientemente, con adición de un producto de lavar resistente a los ácidos, aclarándose una vez más en agua fría, y se seca. Se obtiene una coloración anaranjada.

EJEMPLO 9.

25.

La mercadería de lana en trozos, seca, es impregnada en un foulard o en una máquina de impregnar -con introducción de mercancía libre de aire- con una solución a 80°C, que contiene por litro:

30.

12 g del colorante obtenible según la patente alemana Nº 199.943, Ejemplo 1 (abase de 2,6-dicloro-benzaldehído y 2 moles de ácido o-cresotínico y oxidación)

178638

26



2 g de sal sódica del ácido bencil-~~κ~~-heptadecilbencimidazol-disulfónico.

5. En estado ancho, llega al baño de fijación en ebullición que, por litro, contiene 2 cm<sup>3</sup> de ácido fórmico al 85 %, y 4 g de formiato sódico. La duración de la pasada es de 6 minutos. Seguidamente es exprimida y llega inmediatamente, convenientemente, aún en estado ancho, en el baño de cromado en ebullición. Este contiene, por litro, 2 g de ácido sulfúrico y 1 g de bicromato potásico ó -sódico. La duración de pasada es
10. de 45 segundos. Seguidamente es enjuagado en agua tibia. Para la separación de la cromocoloración amarilla pasa la mercadería a un baño a 80°C., que contiene por litro 10 g de fosfato disódico crist. y 1 g de sal sódica del ácido bencil-~~κ~~-heptadecilbencimidazol-disulfónico. La duración de pasada es 2 minutos. Seguidamente es enjuagado a fondo. Se obtiene una coloración de un azul puro.
- 15.

EJEMPLO 10.

- La lana suelta lavada, es saturada hasta la humectación completa en un baño de 80°C., que por litro contiene 10 g
20. de colorante pbtensible de ácido 4-cloro-2-amino-1-oxibenzol-6-sulfónico diazotado y 1-fenil-3-metil-5-pirazolona. La lana es libertada por exprimido, centrifugación, aspiración del exceso de la solución colorante, y llega durante 6 minutos en un baño hirviendo que contiene por litro 1 g de ácido sulfúrico conc., y 2 g de sulfato sódico crist.. Seguidamente
25. es exprimida y rociada con una solución que, por litro, contiene

30 g de bicromato potásico, o -sódico,

250 g de acetato sódico crist.

30. Al efecto, se ha arreglado la disposición de manera

178638



que la cantidad aplicada por rociamiento y recogida de la solución anterior, importa un 50 % del peso en seco de la lana suelta. De este modo, se efectúa una carga de la lana con 1,5 % de bicromato y de una cantidad suficiente de sal tampón para el amortiguamiento del ácido sulfúrico sobrante. Seguidamente pasa la lana durante 7 minutos a un baño maría hirviendo, luego se enjuaga en caliente y en frío, y se seca. Se obtiene una coloración encarnada.

5.

EJEMPLO 11.

10.

Se monta un baño de impregnación que contiene por litro

25 g del colorante a base de 4-cloro-2-amino-1-oxibenzol diazotado, y ácido 1,8-dioxinaftalina-3,6-disulfónico,

20 cm<sup>3</sup> de tioglicol, y

15.

2 g de sal sódica del ácido bencil-~~o~~-heptadecil-benzimidazol-disulfónico.

Un tejido de lana es tratado en el foulard con este baño, a 80°C., reduciendo el contenido de humedad por exprimido a un 100 %. Seguidamente es tratado el tejido durante 7

20.

minutos a temperatura de cocción, en un baño que, por litro, contiene 2 g de ácido sulfúrico conc., y 2 cm<sup>3</sup> del producto de condensación-óxido de etileno, mencionado en el Ejemplo 2.

25.

Después de un exprimido enérgico, se somete a un tratamiento en un baño de bicromato espesado que, por litro, contiene 26 g

de bicromato de sodio y 100 g de solución etérea de glicol celulósico al 10 %. Al efecto, queda arreglada la disposición de manera que el aumento en peso de la mercadería húmeda

30.

en el foulard de tratamiento importa, en comparación con el foulard de exprimido anterior, un 80 % sobre el peso en seco de la mercancía. Con otras condiciones de exprimido, tiene que ser

178638



5. modificada la concentración de bicromato proporcionalmente del baño. Seguidamente se pasa a un baño que contiene, por litro,  $1/2 \text{ cm}^3$  de ácido fórmico al 85 %, 1 g de formiato sódico, y 1 g de tiocianuro amónico. En este baño la lana es tratada durante 7 minutos a temperatura de cocción; seguidamente se aclara y termina del modo usual. Se obtiene una coloración marrón oscura.

EJEMPLO 12.

10. La lana suelta es impregnada, a 70° C., con una solución que contiene por litro;

25 g de sal sódica del éster de ácido leucosulfúrico del 6,6'-dietoxitioíndigo,

25 g de sal sódica del éster de ácido leucosulfúrico del 4,4'-dimetil-6,6'-diclorotioíndigo,

15. 50  $\text{cm}^3$  de tiodiglicol,

15 g de sulfoxilato de formaldehído sódico,

2 g de sal sódica del ácido bencil- $\kappa$ -heptadecil-bencimidazol-disulfónico.

20. Seguidamente se pasa, durante 7 minutos, a un baño hirviendo, que contiene por litro  $1 \text{ cm}^3$  de ácido fórmico, al 85 %, 4 g de formiato sódico, y  $3 \text{ cm}^3$  del producto de condensación-óxido de etileno, mencionado en el Ejemplo 2.

Luego llega la lana a un baño de oxidación de 90°C., el cual contiene, por litro, 10 g de ácido sulfúrico conc., y 1 g de bicromato sódico. La duración de la pasada es de 1 minuto.

25. A continuación se enjuaga en caliente, pasando durante 5 minutos a un baño de neutralización. Este contiene, por litro, a 60°C, 10 g de carbonato amónico y 1 g de sal sódica del ácido bencil- $\kappa$ -heptadecilbencimidazol-disulfónico. Seguidamente se enjuaga a fondo y se seca. Se obtiene una coloración escarlata.

30.

178638

26



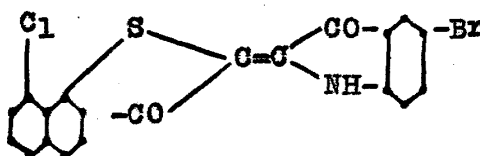
EJEMPLO 13.

La muselina de lana, seca, es impregnada en un foulard de tres cilindros, o en una máquina de impregnar moderna, con introducción libre de aire del género, con una solución de 75°C

5. que contiene, por litro:

5 g de sal sódica del éster de ácido leucosulfúrico del colorante de la fórmula

10.



10 g de sulfoxilato de formaldehído sódico,  
2 g de sal sódica del ácido bencil- $\gamma$ -heptadecilben-  
cimidazol-disulfónico.

15. La mercadería pasa inmediatamente a una cuba de rodillos, de material ácidoresistente, que contiene por litro una solución, aproximadamente en ebullición, de 10 g de fosfato monoamónico, y 1 cm<sup>3</sup> del producto de condensación-óxido de etileno, citado en el Ejemplo 2. La duración del tratamiento en este baño importa 3 minutos.

20. A continuación se trata la mercadería exprimida del modo descrito en el Ejemplo 10, con una disolución espesada que contiene por litro

25. 9 g de bicromato potásico, 6 -sódico,  
9 g de tiocianuro amónico, y  
100 g de disolución de éter glicolcelulósico  
al 10 % .

30. A continuación se trata, durante 2 minutos a 90°C. en un baño que contiene, por litro, 10 g de ácido sulfúrico conc. Seguidamente es aclarado en caliente, eventualmente con



178638

adición de un producto de lavar ácidorresistente, luego neutralizado en frío con 1 g de carbonato sódico anhidro por litro, volviéndose e enjuagar, y se seca. Se obtiene una coloración gris.

5. EJEMPLO 14.

Se trata un tejido de lana en un foulard a 70°C., en un baño que contiene por litro

10 g de sal sódica del éster de ácido sulfúrico de ácido del leuce-4,4'-dimetil-6,6'-dicloro-  
-tiqíndigo,

10.

10 g de sulfoxilato de formaldehído sódico,  
100 g de solución de éter glicolcelulósico al 10 %, y  
2 g de sal sódica de ácido bencil- $\alpha$ -heptadecil-  
bencimidazol-disulfónico.

15.

Seguidamente la lana es tratada durante 5 minutos a temperatura de cocción, en un baño que contiene por litro 15 g de fosfato mono-amónico y 1 cm<sup>3</sup> del producto de condensación-óxido de etileno, descrito en el Ejemplo 2. Seguidamente se trata, como se explica en el Ejemplo 10, con un baño que por

20.

litro contiene 13 g de bicromato sódico y 100 g de solución de éter glicolcelulósico al 10 %, llevando la mercadería en un baño que contiene, por litro, 10 g de ácido sulfúrico conc. y 1/2 de tiocianuro amónico. En este baño se trata la mercancía durante 4 minutos, a 90°C. Seguidamente es aclarado en caliente, neutralizando en frío con solución diluída de carbonato sódico, otra vez enjuagado y secado. Se obtiene una coloración sólida, color de rosa.

25.

EJEMPLO 15.

Se procede con mercancía de lana en trozos, con arreglo al Ejemplo 1. El baño de impregnación, de 70°C., contiene

30.

178638

26



por litro:

160 g de sal sódico de éster de ácido leucosulfúrico de indigo,

20 g de sulfoxilato de formaldehído sódico,

5.

2 g de sal sódica de ácido bencil- $\lambda$ -heptadecilbencimidazol-disulfónico.

El baño de fijación que sigue a continuación, contiene una solución que está para hervir de 1 g de ácido sulfúrico conc. 1 cm<sup>3</sup> de ácido fórmico al 85 %, y 3 cm<sup>3</sup> del producto de condensación-óxido de etileno, mencionado en el Ejemplo 2, por litro.

10.

La duración de la pasada es de 7 minutos. Seguidamente se trata de acuerdo con lo descrito en el Ejemplo 10, con una solución espesada que contiene, por litro, 35 g de bicromato potásico, o- sódico, y 100 g de disolución de éter glicolcelulósico al

15.

10 %. Seguidamente se pasa, durante 3 minutos, a un baño de 80-90°C., que contiene por litro:

8 g de ácido sulfúrico conc., y

2 g de tiocianuro amónico.

A continuación se enjuaga en agua tibia, que contiene por litro 1 g de sal sódica del ácido bencil- $\lambda$ -heptadecilbencimidazol-disulfónico. Seguidamente es neutralizado en frío, con 1 g de carbonato sódico anhidro por litro, enjuagado y secado. Se obtiene una fuerte coloración de un intenso azul.

20.

#### EJEMPLO 16.

25.

Se procede con cinta peinada de lana, según el Ejemplo 3, pero con un baño de impregnación que contiene por litro, a 60°C.:

30 g de sal sódica del éster de ácido leucosulfúrico de dimetoxidibenzantrona,

30.

10 g de sulfoxilato de formaldehído sódico,

1 7 8 6 3 8



2 g de sal sódica del ácido bencil- $\alpha$ -heptadecilbencimidazol-disulfónico.

5. El baño de fijación consecutivo, en ebullición, contiene por litro, 1 cm<sup>3</sup> de ácido fórmico, 8 g de formiato sódico, y 5 cm<sup>3</sup> del producto de condensación-óxido de etileno, mencionado en el Ejemplo 2. La duración de tratamiento es de 6 minutos. Seguidamente llega el peinado en el baño de oxidación. Este contiene, a 90°C., por litro, 50 g de ácido sulfúrico conc., 30 g de clorato sódico, y 0,3 g de vanadato amónico. La duración de la pasada es de 20 segundos. Después del exprimido, es enjuagado en caliente, y llevado seguidamente en un baño de neutralización frío, que por litro contiene 2 g de carbonato sódico anhídrico, y eventualmente, 1 g de sal sódica de ácido bencil- $\alpha$ -heptadecilbencimidazol-disulfónico. Luego se enjuaga a fondo, y se seca. Se obtiene una coloración verde.
- 10.
- 15.

Como es natural, queda sobreentendido que la protección que se recaba para la invención, no queda limitada, a los ejemplos de ejecución práctica indicados en la descripción, pues la protección se extiende a todas aquellas formas equivalentes de ejecución basadas en la solución lograda por el invento.

20.

NOTA

25. Hecha la descripción del presente invento, se hace constar que esta solicitud se acoge a los derechos de prioridad de la patente N<sup>o</sup> 13.234, depositada en SUIZA en fecha 28 de Junio de 1946, y se declaran como nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones:

178638

2 47



5. 1ª.- Procedimiento para la tintura de fibras animales, así como de aquellas que se comportan de un modo similar, caracterizado porque se pone en contacto la fibra, saturada con la solución de colorante, súbitamente con una solución de ácido calentada.
- 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se efectúa el proceso de saturación con solución de colorante neutra hasta alcalina.
10. 3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado porque se emplea una solución de ácido altamente calentada, convenientemente hirviendo.
- 4ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado porque se lleva a cabo el procedimiento tintóreo de un modo continuo.
15. 5ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 4ª, caracterizado porque se emplean colorantes ácidos.
- 6ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 4ª, caracterizado porque se emplean colorantes directos.
20. 7ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 6ª, caracterizado porque se emplean colorantes de tratamiento posterior.
- 8ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 7ª, caracterizado porque se emplean colorantes de cromado.
25. 9ª.- Procedimiento según la reivindicación 7ª, caracterizado porque se emplean ésteres de ácido sulfúrico de leucocolorantes de tina.
30. 10ª.- Procedimiento según la reivindicación 7ª, caracterizado porque se pone en contacto la mercadería teñida con un colorante de tratamiento posterior, súbitamente con un baño de tratamiento posterior calentado.

178638



1947

11.- Procedimiento según la reivindicación 10<sup>a</sup>, caracterizado porque se emplea como baño de tratamiento posterior, un baño que contiene ácido crómico, calentado a por lo menos 85°C.

5. 12.- Procedimiento según la reivindicación 7<sup>a</sup>, caracterizado porque se impregna la mercadería teñida con un colorante de tratamiento posterior, con una solución de cromato, poniendo seguidamente en contacto con un baño de ácido calentado.

10. 13.- Procedimiento según la reivindicación 12<sup>a</sup>, caracterizado por el empleo de un baño de impregnación de cromo y/o un baño de ácido de tratamiento posterior con un contenido de tiocianuros.

15. 14.- Procedimiento según la reivindicación 12<sup>a</sup>, caracterizado por el empleo de colorantes de cromado, y por un contenido de medios amortiguadores de ácidos en el baño de impregnación crómica y/o en el baño ácido de tratamiento posterior.

15<sup>a</sup>.- Procedimiento para la tintura de fibras animales, así como de aquellas que se comportan de un modo similar.

20. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, que consta de veinticinco hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 26 de Junio de 1947.-

GIBA Société Anonyme.-

JAIMÉ ISERN

P.a. D. P.