



CASE 2530/1+2/E

10

P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

187389

por "PROCEDIMIENTO PARA LA TINTURA DE FIBRAS ANIMALES", a favor de la firma suiza CIBA Société Anonyme, domiciliada en Basilea, Suiza.

- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

- Las fibras animales, como la lana, pelos y similares, se tiñen normalmente en baños tintóreos ácidos, acuosos, a temperatura de ebullic on. Sin embargo, hay casos en los que, por cualquier razón, no resulta aplicable esta modalidad de tratamiento. Así, vg. en la tintura de cueros y pieles animales, la sensibilidad de la parte cutánea frente a las elevadas temperaturas, impide la aplicación del procedimiento tintóreo normal. En otros casos, como por ejemplo al teñir la lana que se encuentra deteriorada de un modo desigual, vg. al rete ir vestidos usados que presentan lana deteriorada irregularmente debido a la acción de la luz, resulta difícilísimo lograr, con arreglo a los procedimientos normales, matices uniformes, particularmente matices claros e intermedios. En tales y similares casos, según demuestra la experiencia, hay que conformarse con las grandes desventajas que ofrece el proceso, como por ejemplo: una cantidad grande de trabajo a llevar
- 5.
- 10.
- 15.



187389

a cabo a mano y/o instalaciones complicadas, para que, a pesar de todo, lograr la finalidad perseguida.

Ahora bien, se ha encontrado que se pueden teñir fibras animales, particularmente pieles, cueros y similares, en forma ventajosa, si se trabaja en baños tintóreos que presentan una porción notable en disolventes orgánicos, miscibles con agua.

5. Como disolventes orgánicos que resultan miscibles con agua, entran en consideración, de preferencia, los alcoholes de peso molecular bajo, particularmente el alcohol etílico, alcoholes polivalentes, especialmente glicol, cetonas de peso molecular bajo como la acetona, ésteres alifáticos de bajo peso molecular como el éster etílico de ácido acético, así como mezclas de estos disolventes.

10. Como colorantes pueden emplearse para el presente procedimiento los que resultan solubles en, por lo menos, uno de los componentes de disolvente que están presentes en el baño tintéreo, es decir, en un disolvente orgánico o en el agua. Los colorantes, por lo tanto, pueden pertenecer a un grupo cualquiera, pudiendo ser vg. azocolorantes, triarilmetanocolorantes o antraquinonocolorantes; 15. a consecuencia de la presencia de grupos ácidos pueden ser vg. hidrosolubles, como sucede con los ordinarios colorantes ácidos y, en este grupo, dan resultados favorables ciertos colorantes ácidos que se desarrollan de un modo neutro. Han de citarse particularment los buenos resultados que se consiguen con el gran número de colorantes que no presentan grupos marcadamente ácidos, vg., ningún grupo sulfácido o carboxilo, resultando por consiguiente muy poco hidrosolubles. En muchos casos se obtienen resultados particularmente ventajosos con el empleo de compuestos metálicos complejos de azo- 20. colorantes, particularmente monoazocolorantes que contienen en 25. ambas posiciones-o con respecto al grupo azo, sendos grupos que 30.



187389

fomentan la formación de complejos. Un gran número de tales colorantes es conocido, habiendo sido particularmente recomendado hasta el presente para la tintura de lacas a base de nitrocelulosa y acetilcelulosa.

5. Como ejemplos de colorantes de esta índole, que se pueden emplear para el presente procedimiento, han de citarse:

- El colorante a base de anilina diazotada y 1-(2'-cloro-5'-sulfo)-fenil-3-metil-5-pirazolona, el cromocompuesto complejo (1:1 del colorante a base de ácido 1-diazo-2-oxinaftalina-4-sulfónico y 1-fenil-3-metil-pirazolona, el colorante indicado bajo el nombre de Wollechtblau (azul sólido para la lana) Bl, en Schultz; Tablas de Colorantes, 7ª edición, Nº 974, los cromo-, o respectivamente, cobaltocompuestos complejos de los colorantes a base de 5-nitro-2-amino-1-oxibenzol diazotado y 2-oxinaftalina, o respectivamente, 5,8-dicloro-1-oxinaftalina, los manganeso- y cobaltocompuestos complejos de los colorantes a base de 4-cloro-2-amino-1-oxibenzol diazotado, o respectivamente, 4-nitro-2-amino-1-oxibenzol y 1,3-dioxibenzol, los colorantes a base de anilina diazotada, o respectivamente, 2-nitro-4-metil-1-amino-benzol diazotado y 3-metilpirazolona, o respectivamente, 1-(2'-cloro)-fenil-3-metilpirazolona, los cobaltocompuestos complejos de los colorantes a base de 4-nitro-2-amino-1-oxibenzol diazotado y anilida acetoacética, o respectivamente, 1-fenil-3-metilpirazolona, los cromo-aluminiocompuestos complejos del colorante a base de 5-nitro-2-amino-1-oxibenzol diazotado y 1-fenil-3-metilpirazolona, el cromocompuesto complejo del colorante a base de 5-nitro-2-amino-1-oxibenzol diazotado y 2-amino-naftalina, así como el compuesto molecular de Rhodamin B extra (Schultz, Tablas de Colorantes, 7ª edición, Nº 364) y del cobaltocompuesto del colorante a base de 4-nitro-2-amino-1-oxibenzol diazotado y 1-fenil-3-metilpirazolona.



187389

El proceso tintóreo puede llevarse a cabo, por ejemplo, de manera que se introduce el material a teñir en un baño tintóreo consistente en agua y el disolvente orgánico a emplear, vg. alcohol, conteniendo la cantidad deseada de colorante. La proporción de la mezcla de ambos componentes puede oscilar dentro de límites relativamente amplios. No obstante, deberá existir siempre como mínimo, un aproximadamente 10, pero convenientemente un 20 % de disolventes orgánicos, miscibles con agua. Se obtienen resultados valiosos con proporciones cuantitativas de 4:6 a 6:4 entre agua y alcohol. Al efecto, habrá de tenerse en cuenta, desde luego, la solubilidad de los colorantes empleados en la mezcla a aplicar, de manera que colorantes sólo son teñidos de las mezclas que acusan una potencia disolvente suficiente para el colorante respectivo. Se pueden aplicar proporciones de mezcla semejantes, o las mismas, con otros disolventes ilimitadamente miscibles con agua, vg., con acetona. En el caso de disolventes que no son ilimitadamente miscibles con agua, debe tenerse un cuidado especial de que no se rebasen los límites de la mútua miscibilidad, de manera que, por ejemplo, los ésteres han de aplicarse a menudo en cantidades sensiblemente más reducidas, vg., desde un 10 % del baño, pudiendo dar a pesar de ello resultados aún favorables. Lo mismo es válido, asimismo, para los alcoholes polivalentes, a pesar de su generalmente buena miscibilidad en agua.

Con frecuencia resulta conveniente no producir la proporción de mezcla proyectada entre agua y disolventes orgánicos, sino hacia el final del proceso tintóreo, efectuando una parte, vg. 1/3 hasta 2/3 de la adición de agua sólo durante la tintura, si bien en esta operación hay que vigilar igualmente que la solubilidad de los colorantes empleados en la mezcla existente en el caso respectivo resulte aún suficiente. Viceversa puede adicionarse el colorante al



187380

baño tintóreo en porciones durante la tintura. Esto conviene, por ejemplo, si se emplean colorantes que tengan una solubilidad solamente muy reducida en el agua, y que son adicionados al baño tintóreo diluidos en disolventes orgánicos.

5. La tintura puede llevarse a cabo a temperaturas relativamente bajas, vg. entre 30 y 60° C. Ofrece una ventaja particular la posibilidad de teñir a tales temperaturas que no perjudican la parte cutánea de pieles y cueros, por ejemplo, a aproximadamente 40 a 60° C. Al teñir, se debe tener en cuenta, desde luego, la
10. volatibilidad, o respectivamente, el punto de ebullición del disolvente orgánico empleado.

- En muchos casos es ventajoso adicionar en el baño tintóreo, ya al principio de la tintura, una cierta cantidad de un ácido, convenientemente de un ácido volátil, como el ácido clorhídrico, ácido acético, o particularmente ácido fórmico. La adición puede
15. importar, vg. 5 g por litro del baño tintóreo.

- Se ha comprobado de manera sorprendente, que el presente procedimiento no conduce de ningún modo solamente a un tinte superficial material. Al contrario, es una ventaja esencial de este procedimiento el que, a menudo, pueden lograrse coloraciones muy uniformes de buenas propiedades de tintura a fondo. Constituye otra ventaja más, la circunstancia de que la parte de pelos en las pieles está, en la mayoría de los casos, sensiblemente más intensamente teñida que el
20. cuero, y que en comparación con procedimientos que trabajan con baños de tratamiento puramente acuosos, se produce en muchos casos un afieltramiento más reducido de las fibras. Por adición de medios capilaractivos, que pueden ser anión- ó catión activos, vg. de N-bencil- μ -heptadecil-bencimidazoldisulfonatos o productos de monoacilación cuaternados de ácidos grasos con etilendiamina puede
25. contrarrestarse en ciertos casos el encogimiento del cuero.
- 30.



187389

Mediante un adecuado tratamiento previo de los cueros, vg. por humectación de los mismos en la mezcla de disolventes que posteriormente sirve como baño tintóreo, puede mejorarse naturalmente en muchos casos aún la tintura a fondo.

5. Después de la tintura puede mejorarse, por un conveniente tratamiento de lavado, vg., con un dispersante, la solidez al frote de las coloraciones logradas, aún ulteriormente.

10. El presente procedimiento se presta especialmente, asimismo, para la tintura de cueros de ovejas, que hayan sido refinados por convenientes medidas de naturaleza mecánica o química, vg. por tratamientos de ninchamiento, eventualmente por tratamiento con formaldehído, o resinas sintéticas o respectivamente los productos de previa condensación de los mismos, de una manera semejante a pieles. Los cueros refinados de este modo son conocidos bajo diversas denominaciones, como Hudson seal, Beaver lamb, Mouton doré, y otras más. Los procedimientos para la preparación de cueros refinados quedan descritos, entre otras, en las patentes francesas N^o 759.162, N^o 808.707, N^o 827.131 y N^o 840.277.

15. Los siguientes Ejemplos dilucidan el presente invento, si bien sin limitarlo en manera alguna. Al efecto, significan las partes "partes en peso", los por cientos son "por cientos en peso" y las temperaturas están indicadas en grados Celsius.

EJEMPLO 1.

20. 20 partes de un cuero de oveja que ha sido aprestado mediante curtido de combinación de alumbre con cromocompuestos, materias curtientes sintéticos y similares, son teñidas sin previo tratamiento particular, en un baño que consiste en 500 partes de agua, 500 partes de alcohol, 0,25 partes de cobaltocompuesto complejo del colorante a base de 4-nitro-2-amino-1-oxibenzol diazotado y 30. 1-fenil-3-metilpirazolona, así como 5 partes de ácido fórmico al



187389

85 %. Se introduce a 30°, haciendo subir la temperatura en el espacio de media hora, a 50-55°, y se tiñe a esta temperatura aún durante otra media hora. Seguidamente es aclarado el cuero en agua; seguidamente es exprimido o centrifugado, engrasado y secado. El cuero queda teñido en un color anaranjado vivo. La coloración resulta sólida al frote y la flor del cuero poco teñida.

EJEMPLO 2.

25 partes de cuero de cordero, refinado a modo de piel por tratamiento con resina artificial, esquilado, son teñidas en un baño de la composición siguiente:

600 partes de agua, 400 partes de acetona, 0,2 partes del 1:1 cromocompuesto del colorante a base de ácido 1-diazo-2-oxinaftalín-4-sulfónico y 1-fenil-3-metilpirazolona, 5 partes de ácido fórmico al 85 %. Se trabaja por lo demás según se describe en el Ejemplo 1, obteniendo un cuero teñido de un vivo color de rosa. La coloración es sólida al frote y uniforme.

EJEMPLO 3.

20 partes de un cuero de oveja, aprestado mediante curtido de combinación, son introducidas a 30° en un baño de la composición siguiente:

0,3 partes del colorante a base de 1-amino-2-nitro-4-metilbenzol diazotado y 3-metilpirazolona, 0,06 partes del cromo-aluminio-complejo del colorante a base de 5-nitro-2-amino-1-oxibenzol diazotado y 1-fenil-3-metilpirazolona, 0,04 partes del cromocompuesto complejo del colorante a base de 5-nitro-2-amino-1-oxibenzol diazotado y 2-oxinaftalina, 500 partes de alcohol, 170 partes de agua, 2 partes de ácido fórmico al 85 %, 0,5 partes de la sal sódica del ácido N-bencil- μ -heptadecilbencimidazoldisulfónico. El baño es calentado a 50°-55°, adicionando 170 partes de agua; se tiñe a la temperatura indicada durante un cuarto de hora, adicio



187389

nando seguidamente 180 partes de agua, y se tiñe finalmente todavía durante medio hora a la misma temperatura. Se obtiene una coloración de un pardo rojizo uniforme, con buena penetración del cuero y ligera tintura de la parte cutánea.

5. EJEMPLO 4.

100 partes de gabardina de lana son teñidas a 50-60° en un baño que contiene: 3200 partes de alcohol, 800 partes de agua, 1 parte del cromocomplejo del colorante a base de 5-nitro-2-amino-1-oxibenzol diazotado y 2-oxinaftalina y, eventualmente, 4 a 8 partes de ácido fórmico al 85 %. Después de 2 horas de duración de tintura, se aclara la mercadería un tiempo breve en alcohol. Se obtiene una coloración uniforme de un gris oscuro; sólida a la luz y al frote. De estar la gabardina de lana empleada en parte deteriorada por la acción de frote y luz, se obtiene a pesar de ello una coloración en lo esencial uniformemente opaca.

EJEMPLO 5.

100 partes de cuero de cordero, esquilado y lustrado, son previamente tratadas durante 30 minutos, a 45° C., en un baño que contiene 2400 partes de alcohol y 1600 partes de agua y al que se había adicionado 8 partes de ácido fórmico al 85 %.

La solución de colorante es preparada del modo siguiente: 3 partes del cobaltocompuesto complejo del colorante a base de 4-nitro-2-amino-1-oxibenzol diazotado y 1-fenil-3-metilpirazolona, 2 partes del colorante a base de 1-aminobenzol diazotado y 1-(2'-clorofenil)-3-metilpirazolona, 1,2 partes del cromo-aluminio-complejo del colorante a base de 5-nitro-2-amino-1-oxibenzol diazotado y 1-fenil-3-metilpirazolona, 0,8 partes del cromocomplejo del colorante a base de 5-nitro-2-amino-1-oxibenzol diazotado y 2-oxinaftalina son disueltas por calentamiento en la menor cantidad posible de alcohol.



187389

5. Para la tintura que se lleva a cabo a 45-50° C., es adicionada la solución de colorante alcohólica al baño de tratamiento previo en tres porciones, en intervalos de cada vez aproximadamente 30 minutos. Después de la última adición es continuada la tintura aún durante 30-45 minutos. En la mayoría de los casos no se manifiesta un agotamiento completo del baño tintóreo.

10. El cuero teñido es liberado de baño excedente dejándolo escurrir y exprimiéndolo, lavándolo en un segundo baño que contiene sobre 1000 partes de agua 1 parte de N-bencil- μ -heptadecilbencilimidazol-disulfonato de sodio, a 40° C.

Resulta una coloración parda intensa y de muy buena coloración a fondo, solidez al frote y a la luz.

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.

NOTA

20. Hecha la descripción del presente invento, se hace constar que esta solicitud se acoge a los derechos de prioridad de la patente N° 32964, depositada en SUIZA en fecha 11 de Marzo de 1948, y se declaran como nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones:

25. 1.- Procedimiento para la tintura de fibra animales, caracterizado por el hecho de operar en baños tintóreos que presentan una porción considerable de disolventes orgánicos, miscibles en agua.



187389

- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de emplear como fibras animales las pieles o pieles verdes (cueros).
5. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de emplear como fibras animales los cueros (pieles verdes) transformados, por refinación a base de medidas convenientes, a modo de pieles.
10. 4.- Procedimiento según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado por el hecho de emplear alcoholes de bajo peso molecular, particularmente alcohol etílico, como disolventes orgánicos, miscibles con agua.
15. 5.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por el hecho de emplear cetonas de bajo peso molecular, especialmente acetona, como disolventes orgánicos miscibles con agua.
20. 6.- Procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, caracterizado por el hecho de emplear temperaturas tintóreas por debajo de 70° C.
25. 7.- Procedimiento según una cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado por el hecho de emplear una proporción de mezcla entre el agua y el disolvente orgánico de, por lo menos, un 20 % de disolvente orgánico, a lo sumo un 80 % de agua.
30. 8.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por el hecho de emplear colorantes ácidos.
- 9.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por el hecho de emplear colorantes que están libres de grupos ácidos.
- 10.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por el hecho de emplear compuestos metálicos complejos de monoazocolorantes de tal índole que contienen en cada posi-

10 MAR.

187389



ción vecina con respecto al grupo azo, un grupo que fomenta la formación de complejos.

5. 11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado por el hecho de que el material a teñir es sometido a un previo tratamiento mediante humectación, convenientemente en la mezcla de disolvente empleada para la tintura.

12.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado por el hecho de que el material teñido es sometido a un tratamiento posterior de lavaje con un dispersante.

10. 13. Procedimiento para la tintura de fibra animales.

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

Madrid, a 10 de Marzo de 1949.-

CIBA Société Anonyme:

p.a.