



25 3385

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

por "PROCEDIMIENTO PARA TEÑIR LANA", a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, domiciliada en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

5. Se ha descubierto que puede teñirse ventajosamente la lana, eventualmente en presencia de otras fibras, con colorantes para lana, si se tiñe en baños que contengan agentes reservantes de la lana afines a las fibras y hexametilentetramina y que reaccionen en forma ácida, por lo menos al principio de la operación tintórea.

10. La lana se tiñe en el procedimiento que aquí se expone con colorantes para lana. Estos pueden pertenecer a diversas clases de colorantes, en particular a la clase de los colorantes azoicos ácidos o de los colorantes antraquinónicos



25 3385

- ácidos. Entre los colorantes azoicos merecen considerarse en primer lugar los colorantes monoazoicos. Particularmente ventajosos para el procedimiento que aquí se expone resultan ser los complejos de cromo o de cobalto de colorantes mono-
5. azoicos que contienen por átomo de metal ligado complejamente más de una molécula de colorante, mientras se halla libre de grupos de ácido sulfónico, así como de grupos de ácido carboxílico no participantes en la formación del complejo, una molécula de colorante por lo menos. Además de eso, el
10. átomo de metal pesado puede estar ligado a dos moléculas de colorante iguales o a dos moléculas de colorante diferentes una de otra. El grupo formador de complejo perteneciente al colorante puede ser, por ejemplo, una agrupación o-oxi-o'-aminoazoica, una agrupación o-oxi-o'-carboxiazoica o, de
15. preferencia, una agrupación o,o'-dioxiazoica. Colorantes de esta clase que entran en consideración para el procedimiento que aquí se expone se han dado a conocer en gran número en los últimos años.

- Con los colorantes de esta clase se tiñe la lana, en
20. el procedimiento aquí expuesto, en presencia de un agente reservante para lana afín a las fibras. Por tales se entienden los compuestos sin carácter colorante que - por lo menos cuando se les emplea solos y no, como en el procedimiento aquí expuesto, en presencia de hexametilentetramina - pueden
25. prenderse a la lana en menor o mayor parte y que en las condiciones mencionadas son aptos para impedir o siquiera disminuir notablemente el prendimiento de colorantes substantivos para algodón a la lana. Estos agentes de reserva para lana pueden presentar composición química enteramente distinta.
30. De conveniencia contienen un grupo ácido formador de sales,

25 3385



por ejemplo un grupo HO, HS o HO<sub>3</sub>S. Entran en consideración compuestos de la naturaleza siguiente, por ejemplo:

- a) Productos de condensación de ácidos alquilnaftalínsulfónicos con benzoína.
5. b) Tiofenoles o fenoles que se han hecho solubles en agua por reacción con sulfuros, sulfitos o formaldehído sulfítico (por ejemplo, los correspondientes compuestos alcalinos o amónicos) o por sulfonación.
- c) Productos de condensación a base de halogenuros de bencilo y ácidos naftalínsulfónicos.
10. d) Tanino.
- e) Productos de transformación a base de formaldehído y ácidos naftalínsulfónicos.
- f) Compuestos complejos de metales del grupo sulfhídrico, como el antimonio o de preferencia el estaño, y fenoles sulfurados. Estos últimos pueden prepararse por reacción de fenoles con álcalis o alcalinotérreos en presencia de azufre.
15. g) Productos de condensación sulfonados a base de compuestos oxiarilo y formaldehído, en particular los que se obtienen por condensación de compuestos oxiarilo de la serie bencénica, como el fenol o el cresol, con formaldehído, sulfonación y nueva condensación del producto de sulfonación con formaldehído.
20. Los agentes de esta clase se conocen en gran número; véase, por ejemplo, Diserens, "Die neuesten Fortschritte in der Anwendung der Farbstoffe" ("Los últimos progresos en el empleo de los colorantes"), tomo segundo (1949), páginas 468 a 475 y 500 a 503, y la patente alemana 562 502.
25. El baño tintóreo debe dar reacción ácida, por lo me-
- 30.



25 2285

nos al principio del proceso tintóreo. La reacción ácida requerida se obtiene ventajosamente por la adición de ácido acético al baño tintóreo. Dado que la hexametilentetramina desprende continuamente amoníaco durante el tinte, con el tiempo va aumentando el pH del baño tintóreo y, de otra parte, también el de la lana. Sin embargo, con las cantidades de ácido acético que son usuales en el tinte con baños ácidos es posible conducir sin dificultades el proceso tintóreo de manera que, aún con una duración de tinción relativamente prolongada, el pH no rebase nunca sensiblemente el valor 7, evitándose así con seguridad cualquier perjuicio a las fibras de lana por causa de alcalinidad excesiva.

La cantidad de agente reservante para lana, afín a las fibras, que ha de agregarse al baño tintóreo puede variar dentro de límites bastante amplios. Puede ser, por ejemplo, de un 0,3 a un 3% en relación con el peso del material de fibra que se ha de teñir. La cantidad de hexametilentetramina debe ajustarse a la cantidad de agente reservante y a la cantidad de ácido, pero también en este caso existen límites bastante amplios, dentro de los cuales no sólo es realizable el procedimiento, sino que además da resultados favorables. Como norma general puede admitirse que para 1 parte de agente reservante deben emplearse por lo menos 1/2 parte y a lo sumo 5 partes de hexametilentetramina.

Por lo demás, la lana puede teñirse de la forma acostumbrada. Puede emplearse en forma de lana suelta, lana peinada, hilo, madeja o pieza. En el procedimiento que aquí se expone no sólo se produce una reserva de las fibras de lana para los colorantes para lana, sino que además, sobre todo con los productos de la composición que se indicó más

25 3385



arriba, en los apartados b) y f), se obtiene una mejora notable en la igualdad de la tintura y una penetración excelente del tinte.

- Ventajas particularísimas brinda el procedimiento en
5. el tinte de mezclas fibrosas a base de lana y fibras celulósicas, y sobre todo en el tinte de la llamada "semilana". Permite sin inconvenientes teñir simultáneamente lana con colorantes para lana y fibras celulósicas con colorantes directos. Conforme a eso, el tinte simultáneo de celulosa con
10. colorantes directos y de lana con colorantes para lana constituye una forma de realización particularmente valiosa del procedimiento que aquí se expone, y ésta se halla caracterizada por el hecho de teñirse en baños que contienen agentes reservantes para lana, afines a las fibras, y hexametilentetramina y que dan reacción ácida, por lo menos el principio
15. del proceso tintóreo.

- Respecto a los colorantes para lana y los agentes reservantes para lana afines a las fibras, vale aquí también lo que se ha dicho antes sobre la adición de ácido y las proporciones de las materias contenidas en el baño tintóreo. Sumamente apropiados son aquí los agentes reservantes para lana que tienen la composición indicada más arriba, en el apartado e). Las fibras celulósicas que se han de teñir junto con la lana pueden ser, por ejemplo, de celulosa natural, como
20. el lino o el algodón, o de celulosa regenerada, como la seda artificial o la lana celulósica. A eso se agrega empero el marcado efecto de reserva, a consecuencia del cual los mencionados agentes reservantes para lana impiden el prendimiento de los colorantes substantivos para algodón a la lana. Este efecto es conocido por cierto en baño tintóreo neutro a
- 25.
- 30.



- ligeramente alcalino. Pero no cabía de ningún modo esperar que todavía se reforzara más en baño tintóreo ácido al principio y en presencia de hexametilentetramina sin que ello perturbara la tinción de las fibras celulósicas con los colorantes substantivos para algodón. Se escogen con ventaja colorantes directos para algodón que ya de sí posean poca afinidad para la lana. La mayoría de las veces, en el tinte de la semilana, se intenta obtener para ambas fibras la tonalidad más igualada posible. Esto se facilita notablemente trabajando por el procedimiento que aquí se expone, ya que en este caso se ponen simultáneamente ambas fibras en el baño tintóreo, pero prácticamente sólo prende en cada clase de fibra el colorante destinado para ella, de modo que no se fija colorante para lana sobre la fibra celulósica ni colorante directo para algodón sobre la lana. Precisamente por el hecho de que por los métodos hasta ahora conocidos el colorante directo prende siempre, siquiera parcialmente, en las fibras de lana, no era costumbre efectuar el tinte simultáneo de ambas fibras en un mismo baño tintóreo hirviente y acidificado con ácido acético. Por esos motivos se ha preferido, en general, teñir simultáneamente ambas fibras en baño tintóreo neutro a ligeramente alcalino. Sin embargo, tal método tiene el inconveniente de que en dichos baños tintóreos suele ser muy difícil la consecución de un patrón de muestra, pues resulta sumamente dificultoso controlar el prendimiento del colorante para algodón en la lana. Las diferencias de pH, concentración electrolítica, temperatura y duración del teñido influyen considerablemente en el resultado. Aparte de eso, existen determinadas clases de género, por ejemplo el terciopelo Mohair, que no soportan una tinción neutra. Muy en gene-
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



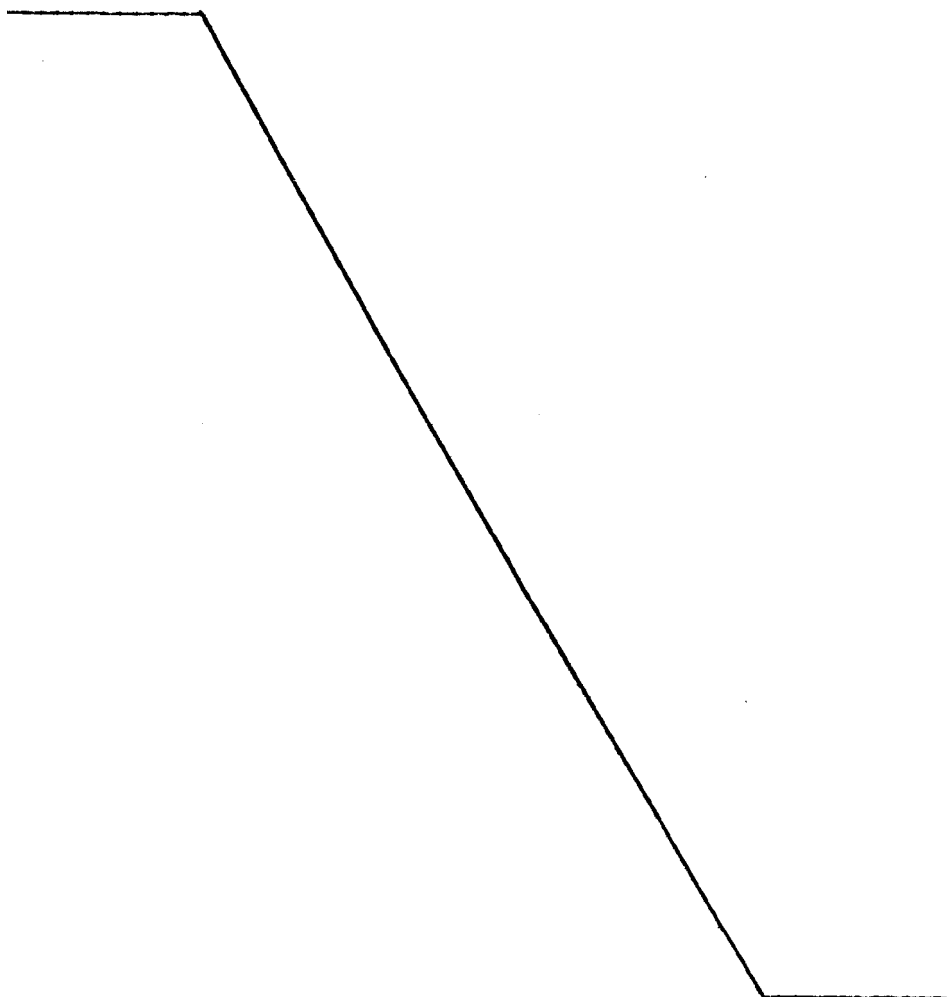
- ral, el tacto y el estado de la lana se conservan mal si se tiñe por el método neutro tradicional. También cabe observar con frecuencia en tales baños el llamado "recocido" de los colorantes, por el cual se entiende una destrucción del colorante por influencias reductoras. Para evitar estos males era obligado proceder por el método llamado de los dos baños, tiñendo previamente la lana, primero, de manera conocida, en baño ácido y con colorantes ácidos para lana, y cubriendo consecutivamente las fibras celulósicas en un baño nuevo, por lo general a unos 60°, que contiene los colorantes para algodón, sal de Glauber y uno de los agentes reservantes para lana antes mencionados. Esta baja temperatura - 60° - debería impedir también, en estas condiciones de neutralidad, la tinción de la lana por el colorante para algodón. Frente a esto, el procedimiento que aquí se expone presenta la ventaja de la sencillez, pues ambas clases de fibra se tiñen simultáneamente y en una sola operación, y en caso necesario pueden matizarse con los colorantes adecuados las fibras de lana o las fibras celulósicas, o bien unas y otras. Por otra parte, la preparación en baño único logra efectos de doble tono muy límpidos, empleando por ejemplo un colorante de lana rojo para la lana y colorantes azules de algodón para las fibras celulósicas.
5. Para mejorar las propiedades de solidez a la humedad puede efectuarse, si se desea, un tratamiento posterior, de manera conocida, con un agente mejorante de la solidez a la humedad, por ejemplo un producto de condensación a base de dicianidamida y formaldehido.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.



25 3985

- En lugar de agregar por separado al baño tintóreo el agente reservante para lana y la hexametilentetramina, pueden mezclarse estas materias para formar preparados estables, listos para el uso y adecuados para realizar el procedimiento que aquí se expone. Las proporciones ventajosas para tales mezclas pueden deducirse de los datos que se han dado en lo que precede.
- 5.

- En los ejemplos que se dan a continuación, se entiende por "partes", en tanto no se indique otra cosa, partes en peso; los porcentajes significan porcentajes en peso y las temperaturas están registradas en grados Celsius.
- 10.

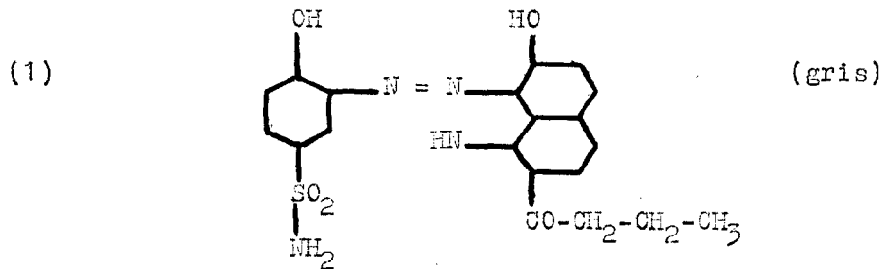




25 3385

EJEMPLO 1

- Mezclando 1 parte de un producto de condensación a base de ácido naftalinsulfónico y formaldehído con 2 partes de hexametilentetramina, se confecciona un preparado. Con una solución que contiene en 3000 partes de agua 5 partes de ácido acético al 40% y 3 partes del preparado anterior, se efectúa el tratamiento previo durante 15 minutos y a 50° de 100 partes de hilo de lana arrollado en ovillo cruzado. Se agrega una solución acuosa que contiene 0,5 partes del compuesto crómico complejo (complejo 1:2) del colorante de la fórmula



- se calienta durante 30 minutos hasta ebullición y se prosigue la tinción durante 40 minutos más a temperatura de ebullición. La lana queda teñida de modo notablemente mejor y más uniforme que cuando se trabaja sin el preparado citado.

15. En lugar del hilo puede teñirse de la manera precedentemente indicada también lana en pieza, por ejemplo gabardina de lana pura, y se obtienen igualmente tinturas muy iguales y un género bien teñido.

20. En vez del preparado arriba mencionado puede emplearse también un preparado a base de 2 partes de hexametilentetramina,

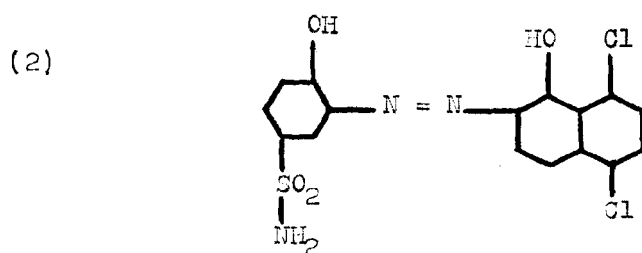


tramina y 1 parte de fenol sulfurado. El agente reservador de la lana y la hexametilentetramina pueden también agregarse al baño por separado.

5. Además, en vez del preparado arriba mencionado puede emplearse uno compuesto de 2 partes de hexametilentetramina y 1 parte del compuesto estánnico complejo del fenol sulfurado que cabe obtener según los datos del ejemplo 2 de la patente alemana 562 502.

EJEMPLO 2

10. Se lleva a temperatura de ebullición un baño que contiene en 3000 partes de agua 100 partes de pieza de lana, 5 partes de ácido acético al 40% y 3 partes de uno de los preparados descritos en el párrafo primero o último del ejemplo 1. Transitoriamente se interrumpe la aportación de calor,
15. se agrega luego una solución acuosa de 3 partes del compuesto cobáltico complejo (complejo 1:2) del colorante de la fórmula



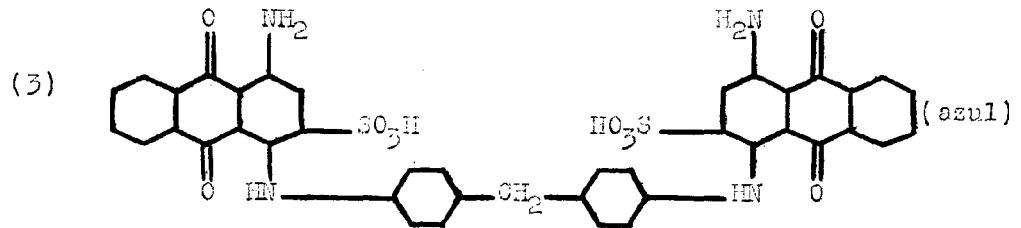
20. y se mantiene el baño durante 30 minutos a temperatura de ebullición. Se obtiene una tintura rojo Burdeos uniforme y bien compenetrada.

En lugar del compuesto cobáltico complejo pueden em-

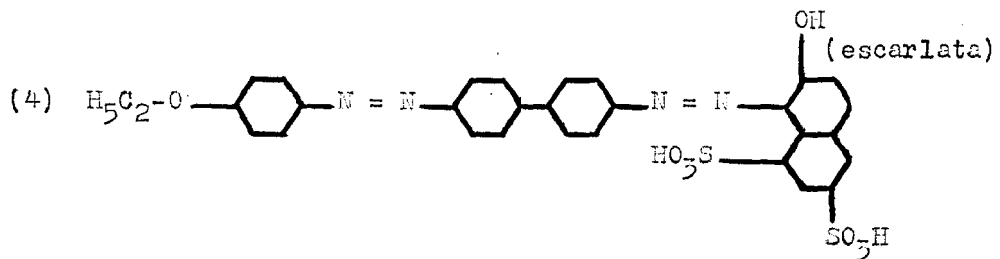


37 2385

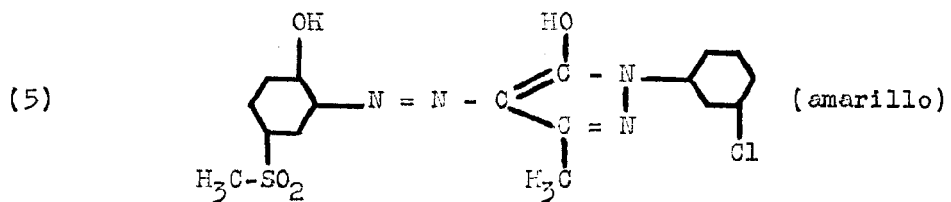
plearse también otros colorantes para lana, por ejemplo el colorante de la fórmula



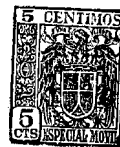
el colorante de la fórmula



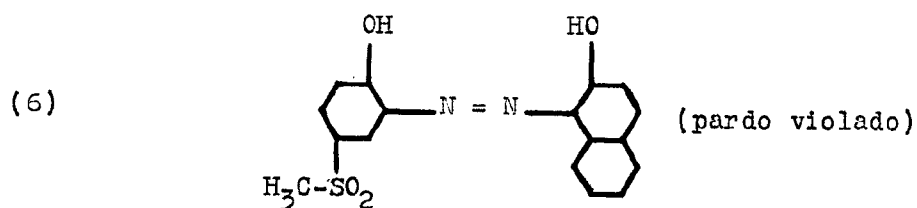
el complejo 1:2 cobáltico del colorante de la fórmula



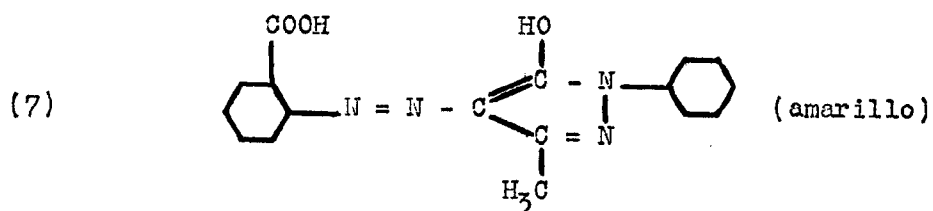
25 3385



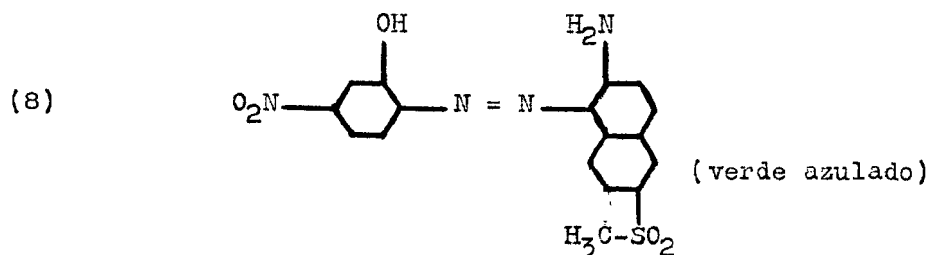
el complejo 1:2 crómico del colorante de la fórmula



el complejo 1:2 crómico del colorante de la fórmula



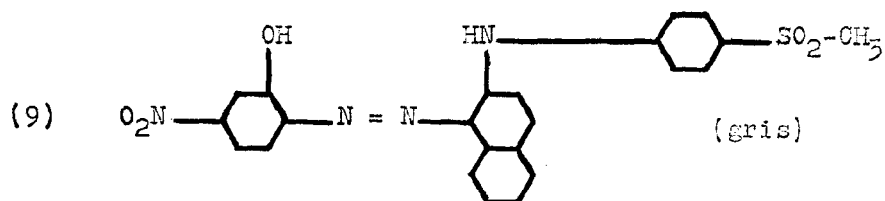
el complejo 1:2 cobáltico del colorante de la fórmula



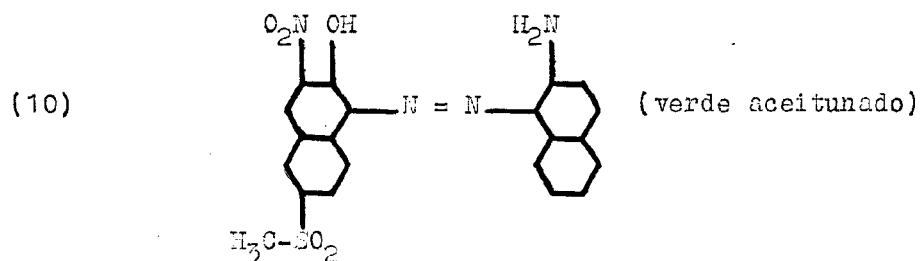
el complejo cobáltico del colorante de la fórmula



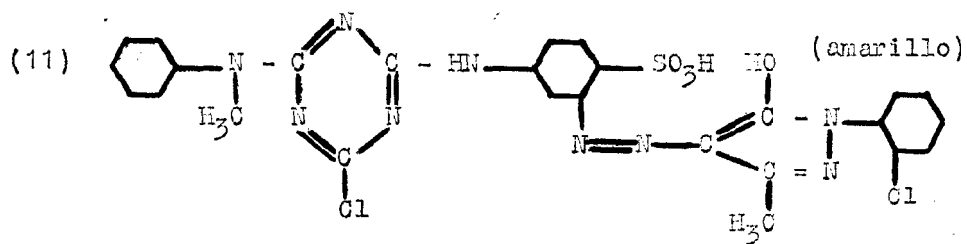
25 3885



el complejo 1:2 cobáltico del colorante de la fórmula



el colorante de fórmula



### EJEMPLO 3

En un baño que contiene en 4000 partes de agua 40 partes de sulfato sódico cristalino, 5 partes de ácido acético al 40% y 3 partes del preparado de la composición indicada

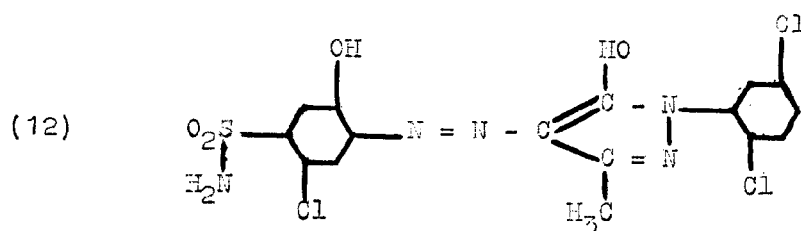
25 3385



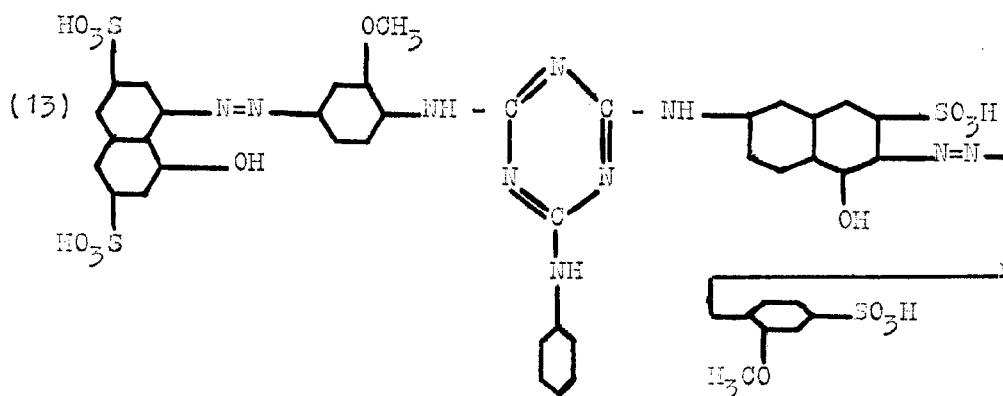
en el párrafo primero del ejemplo 1, se introducen a 50° 100 partes de semilana (urdimbre de lana celulósica viscosa, trama de hilo Bouclé de lana pura). Se mantiene el baño a esa temperatura durante 15 minutos y luego se agrega una solución

5. de los dos colorantes que siguen, en un poco de agua :

a) complejo 1:2 crómico del colorante de la fórmula



b) colorante de la fórmula



Seguidamente se calienta hasta ebullición en el cur-

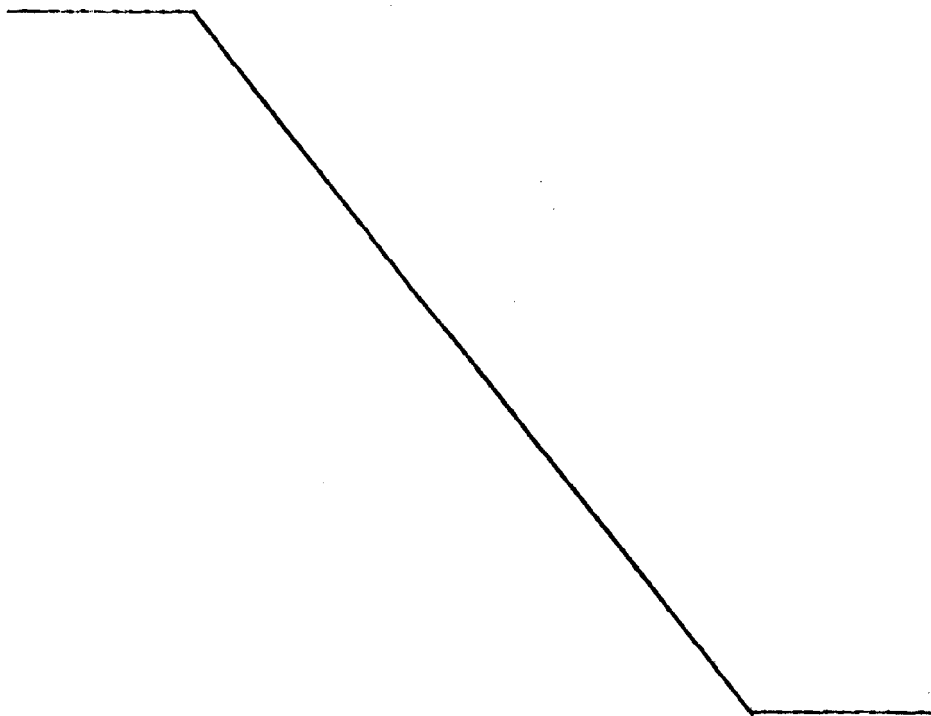
25 3385



so de 30 minutos y se prosigue tñendo a ebullición durante una hora. Se obtiene una tintura roja uniforme.

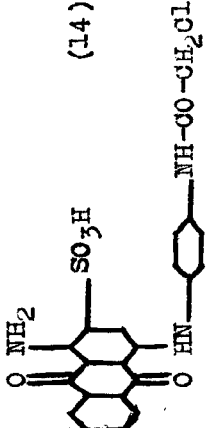
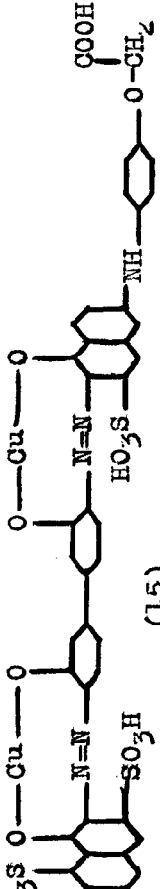
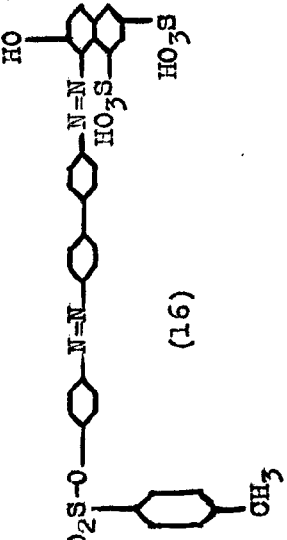
5. En todo momento pueden añadirse en la forma usual en tintorería cantidades suplementarias de uno u otro colorante para dar matización, sin que por ello se desiguale la tintura. El colorante a) se fija de modo prácticamente exclusivo sobre la lana y el colorante b) de modo prácticamente exclusivo sobre la lana celulósica.

10. En lugar de la combinación de los colorantes a) y b) pueden emplearse también los colorantes para lana de la columna I de la tabla que se da a continuación con los colorantes directos correspondientes de la columna II, para teñir la semilana de la manera indicada, con lo que se obtienen, o bien también las mismas tonalidades sobre ambos materiales fibrosos (nº 1 a 6), o bien efectos bicolorés muy pulcros (nº 7 a 10).



13335



Nº	I Colorante para lana	II Colorante directo	Tono
1	 <p>(14)</p>	 <p>(15)</p>	azul
2	 <p>(16)</p>	<p>Colorante de la fórmula (13)</p>	rojo

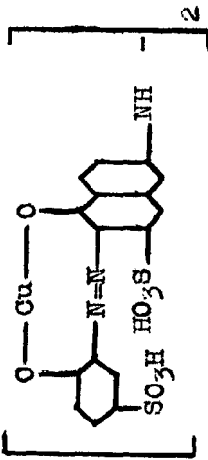
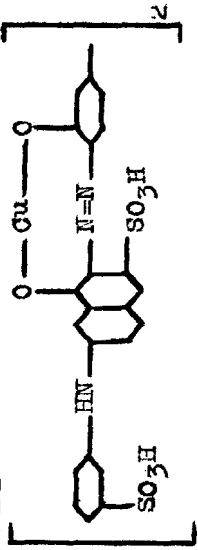
25 3385



3	Colorante de la fórmula (11)		amarillo
4	Complejo 1:2 crómico del colorante de la fórmula (7)	<p>Mezcla compuesta de 83% aprox. de colorante de la fórmula (17) y 17% del producto de condensación a base de 2 moles de ácido dehidrotoluidimono-sulfónico y 1 mol de ácido 4,4'-dinitrostilben-2,2'-disulfónico, condensado en lejía de sosa bajo presión y oxidado ulteriormente con hipoclorito.</p>	amarillo
5	Complejo 1:2 crómico del colorante de la fórmula (6)	<p>Mezcla compuesta de 75% aprox. del colorante de la fórmula</p> <p>(18)</p>	pardo violado

25 33



	<p>y 25% del colorante de la fórmula</p>  <p>(19)</p>	
<p>6 Complejo 1:2 cobáltico del colorante de la fórmula (8)</p>	<p>Mezcla compuesta de 55% aprox. del colorante de la fórmula</p>  <p>(20)</p> <p>y 45% del colorante de la fórmula (18)</p>	<p>verde azulado</p>

25 33 85



<p>7</p>	<p>Complejo 1:2 cobáltico del colorante de la fórmula (9)</p>	<p>(21)</p>	<p>Lana: gris Fibra celulosa: rojo</p>
<p>8</p>	<p>Complejo 1:2 cobáltico del colorante de la fórmula (22)</p>	<p>(22)</p>	<p>Lana: pardo rojizo Fibra: celulosa: verde</p>
<p>9</p>	<p>Colorante de la fórmula (20)</p>	<p>(23)</p>	<p>Lana amarillo Fibra Celulosa: gris</p>

22  
23  
33  
34



10	Complejo 1:2 cobáltico del colorante de la fórmula (10)	<p>producto de condensación a base de 2 moles del colorante de la fórmula</p> <div style="text-align: center;"> </div> <p>y 1 mol de ácido 4,4-dinitrostilben-2,2'-disulfónico, condensado en lejía de sosa bajo presión y oxidado ulteriormente con hipoclorito</p>	<p>Lana: verde acielunado</p> <p>Fibra celulósica: anaranjado.</p>
11	Complejo 1:2 crómico (complejo mixto) de la composición indicada en el ejemplo 5	<p>Colorante directo de la composición indicada antes en 10 II</p>	<p>Lana: gris</p> <p>Fibra celulósica: anaranjado.</p>
12	Complejo 1:2 crómico (complejo mixto) de la composición indicada en el ejemplo 5	<p>Colorante de la fórmula (21)</p>	<p>Lana: gris</p> <p>Fibra celulósica: rojo</p>



25 3385

EJEMPLO 4

- Se procede conforme a uno de los ejemplos 1 a 3, pero en lugar de los preparados indicados en ellos se emplean preparados que por cada 2 partes de hexametilentetramina contienen 1 parte de uno de los productos que se reseñan a continuación :
5. 1) Tanino.
  10. 2) El producto de condensación a base de triclorobencilcloruro y 2-oxinaftalina se sulfona y luego se neutraliza con solución de hidróxido sódico.
  15. 3) Se hace reaccionar con formaldehído una mezcla de fenol y p-cresol, se sulfona el producto y luego se le vuelve a hacer reaccionar con formaldehído; por último, se neutraliza con amoníaco.
  20. 4) Se condensa con 1,75 moles de formaldehído una mezcla de 2 moles de fenol y 1 mol de p-octilfenol, se sulfona el producto de reacción, se hace reaccionar con formaldehído una vez más el ácido sulfónico y por último se neutraliza con amoníaco.
  25. 5) Se hace reaccionar, en la forma indicada en el apartado 4), una mezcla de 2 moles de ácido salicílico y 1 mol de octilfenol.
  30. 6) Se hace reaccionar, en la forma indicada en el párrafo 4), una mezcla de 2 moles de fenol y 1 mol de dodocilfenol.

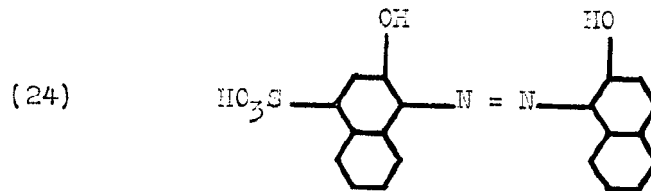
EJEMPLO 5

- Se hace hervir un baño que contiene, en 3000 partes de agua, 3 partes de un preparado obtenido por mezcla de 1 parte del compuesto estánnico complejo del fenol sulfurado obtenible según los datos del ejemplo 2 de la patente alema-
- 30.

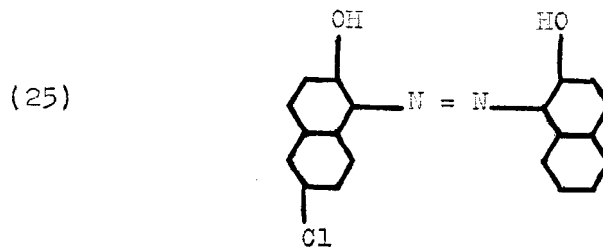


2.3385

na 562 502 con 2 partes de hexametilentetramina, 5 partes de ácido acético al 40% y 100 partes de lana en pieza, se interrumpe transitoriamente la aportación de calor, y se agrega luego una solución acuosa de 0,2 partes del compuesto crómico en que una molécula de cada uno de los dos colorantes de las fórmulas



y



está unida en forma compleja a un átomo de cromo. A continuación se mantiene el baño durante 30 minutos a temperatura de ebullición. La pieza de lana queda teñida con un tono gris azulado uniforme y muestra buena imbibición del tinte.

La invención, dentro de su esencialidad, puede ser desarrollada en otras formas de realización que difieran en detalle de la indicada a título de ejemplo, a las cuales alcanzará igualmente la protección que se recaba. Podrá, pues, realizarse con los medios y aparatos más adecuados, por quedar todo ello comprendido dentro del espíritu de las reivindicaciones.



N O T A

25 33 35

Descrito el objeto de la invención se declara nuevas las siguientes reivindicaciones con prioridades suizas núms. 66 167 del 14 de Noviembre de 1958 y 79 313 del 12 de Octubre de 1959, existiendo en ambas unidad de invención:

5. 1. Procedimiento para teñir lana con colorantes para lana, eventualmente en presencia de otras fibras, caracterizado por el hecho de teñirse en baños que contienen agentes reservantes de la lana afines a las fibras y hexametilentetramina y que dan reacción ácida, por lo menos al principio de la operación tintórea.
10. 2. Procedimiento en conformidad con la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que los baños tintóreos contienen en calidad de agentes reservantes de la lana afines a las fibras tiofenoles o fenoles que se han hecho solubles en agua por reacción con sulfuro alcalino, sulfito alcalino o formaldehído sulfítico o por sulfonación.
15. 3. Procedimiento en conformidad con la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que los baños tintóreos contienen en calidad de agentes reservantes de la lana afines a las fibras compuestos complejos de metales del grupo sulfhídrico y fenoles sulfurados.
20. 4. Procedimiento en conformidad con una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por el hecho de teñirse la lana con colorantes monoazoicos crómicos o cobálticos que contienen por cada átomo de metal ligado complejamente dos
- 25.



moléculas de colorante.

25 3385

5. Procedimiento en conformidad con una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por el hecho de teñirse al mismo tiempo que la lana fibras celulósicas por medio de colorantes directos.
6. Procedimiento en conformidad con la reivindicación 5, caracterizado por el hecho de que los baños tintóreos contienen en calidad de agentes reservantes de la lana afines a las fibras productos de transformación a base de formaldehído y ácidos naftalinsulfónicos.
7. Procedimiento en conformidad con una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por el hecho de que se da punto de acides al baño tintórico al principio de la operación de tinte por medio de ácido acético.
8. Procedimiento en conformidad con las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por el hecho de que los preparados para el mismo contienen agentes reservantes de la lana afines a las fibras, en particular los que concuerdan con una de las reivindicaciones 2, 3 y 6, y además la hexametilente-tramina.
9. Procedimiento para teñir lana.
- Según se describe y reivindica en la presente memoria, que consta de veinticuatro hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 13 de noviembre de 1.959

JIBL. Société Anonyme,

p. a.

tr : sb  
R/ rm .ag.