



359966

CASE 6303

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

por "PROCEDIMIENTO PARA TEÑIR SIMULTANEAMENTE LANA Y MATERIAL DE FIBRA CELULOSICO", a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME residente en BASILEA (Suiza)

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Se sabe que pueden teñirse ventajosamente en el mismo baño la lana con colorantes para lana y las fibras de celulosa con colorantes directos para algodón, si se tiñe en baños que, además de los colorantes, contengan agentes reservadores para la lana afines a la fibra y hexametilentetramina y que den reacción ácida, a lo menos al principio de la operación tintórea.

10. Ahora se ha descubierto que se logran resultados muy ventajosos si los baños contienen, como reservadores para la lana, productos de condensación a base de formaldehído y mezclas de: a) sulfonas que presenten dos radi-



cales bencénicos monocíclicos, ligados al grupo  $-SO_2-$  y substituídos ulteriormente por grupos hidroxílicos y b) ácidos hidroxibencensulfónicos monocíclicos.

- Conforme a este invento se tiñen simultáneamente
5. la lana y el material de fibra celulósico. En concepto de material de fibra celulósico entran en cuenta lo mismo la celulosa regenerada (como la seda artificial o la lana celulósica) que la celulosa natural (como el lino o, en particular, el algodón). Estos materiales de
10. fibra pueden hallarse en los más diversos estados de elaboración; por ejemplo, sueltos, retorcidos o como tejidos; pueden hallarse en mezcla íntima, por ejemplo en forma de hilados mixtos; pero las diversas clases de fibra pueden también estar reunidas en texturas más complicadas. Este
15. es el caso, por ejemplo, de los tejidos en los que la trama y la urdimbre constan de material diferente, o de las alfombras, en las que el pelo y el fondo están hechos de material diferente. Se prefiere en particular la llamada semilana. Esta consta de lana y algodón, y la mezcla
20. puede ser íntima o puede no llegar a realizarse hasta el retorcimiento o el tejimiento.

- En tales casos, la lana se tiñe con colorantes para lana. Estos pueden pertenecer a diversas clases de colorantes, en particular a la clase de los colorantes
25. azoicos ácidos o de los colorantes antraquinónicos ácidos.



- Entre los colorantes azoicos interesan primordialmente los colorantes monoazoicos. Resultan ventajosos los complejos crómicos o cobálticos de los colorantes monoazoicos que contienen por átomo de metal ligado en complejo más de una molécula de colorante, y en que a lo menos una molécula de colorante está libre de grupos de ácido carboxílico no participantes en la formación del complejo y de grupos de ácidos sulfónico. El átomo de metal pesado puede estar ligado a dos moléculas de colorante distintas o iguales entre sí. El grupo formador de complejo de los colorantes puede ser, por ejemplo, una agrupación o-oxi-o'-aminoazoica, una agrupación o-oxi-o'-carboxi-azoica o, de preferencia, una agrupación o,o'-dioxiazoica. Los colorantes de esta índole se conocen en gran número.
- 5.
- 10.
- 15.

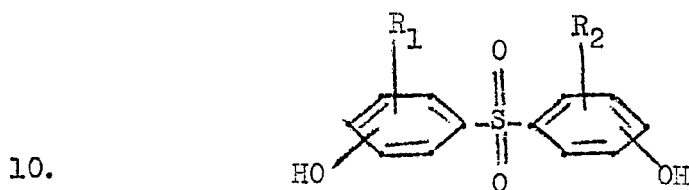
Las fibras de celulosa se tiñen con colorantes directos para algodón, que es ventajoso presenten de por sí escasa afinidad para la fibra de lana. Por lo demás estos colorantes pueden pertenecer también a diversas clases. Así, están indicados, por ejemplo, los colorantes azoicos (en particular, los colorantes disazoicos y poliazoicos, que también pueden contener metal ligado en complejo; de preferencia, cobre), los colorantes oxiazoicos o las cuproftalocianinas sulfonadas.

20.

25. Los productos de condensación que cabe emplear



- según este procedimiento se obtienen a partir de mezclas de sulfonas y ácidos sulfónicos del tipo que se ha indicado. Se emplean con ventaja las mezclas en las que la relación cuantitativa molecular de a) sulfona a b) ácido sulfónico es de 40:60 a 85:15. Tanto las sulfonas como los
5. ácidos sulfónicos que pueden emplearse aquí como materias de partida son conocidos. Entre las sulfonas se prefieren las dihidroxidifenilsulfonas de la fórmula



en la que

$R_1$  y  $R_2$ , independientemente uno de otro, significan átomos de hidrógeno, grupos de metilo o grupos de ácido sulfónico.

15. Como ejemplos cabe señalar:
- la 4,4'-dihidroxi-difenilsulfona,
  - la 4,2'-dihidroxi-difenilsulfona,
  - la 4,4'-dihidroxi-3,3'-dimetil-difenilsulfona,
  - el ácido 4,4'-dihidroxi-difenilsulfon-3-sulfónico
20. y en particular
- la 4,4'-dihidroxi-3-metil-difenilsulfona.

Como ejemplos de ácidos hidroxibencensulfónicos



monocíclicos cabe mencionar los ácidos fenolsulfónicos ( $\text{HO-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3\text{H}$ ), como el ácido 1-hidroxibencen-4-sulfónico, y los ácidos cresolsulfónicos ( $\text{HO-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{-SO}_3\text{H}$ ), en particular el ácido 1-hidroxi-2-metilbencen-4-sulfónico.

5. oo.

- La condensación de las mezclas con formaldehído se efectúa convenientemente en medio acuosoalcalino. Por ejemplo, puede alcalinizarse con hidróxido sódico o potásico una mezcla de una sulfona y un ácido sulfónico del tipo indicado, en agua, añadirse formaldehído, (por ejemplo, 0,9 a 1,1 moles por cada mol de la mezcla de compuestos hidroxiarfílicos) y mantenerse el conjunto a temperatura alta durante un tiempo prolongado (por ejemplo, de 5 a 6 horas). Las mezclas de sulfonas y ácidos sulfónicos pueden prepararse también haciendo reaccionar un hidroxibenceno (como el fenol, el para-cresol o un xileno) con ácido sulfúrico concentrado. Una vez que, tras la adición de agua, se ha agregado la cantidad necesaria de hidróxido alcalino para ajustar el medio alcalino, puede realizarse sin segregación intermedia la condensación con formaldehído.
- 10.
- 15.
- 20.

La cantidad que se añade al baño tintóreo del producto de condensación definido antes puede variar dentro de límites bastante amplios. Puede ser, por ejem-



- plo, de 0,075 a 2 % aproximadamente respecto al peso del material de fibra que se tiñe. La cantidad de la hexametilentetramina debe acomodarse a la cantidad del producto de condensación y a la cantidad del ácido; pero también
5. aquí existen límites bastante amplios, dentro de los cuales el procedimiento no sólo es factible, sino que da resultados favorables. Como orientación general puede servir la norma de introducir, por 1 parte de producto de condensación, 1/2 parte a lo menos y 5 partes a lo sumo
10. de hexametilentetramina.

- El baño tintoreo debe dar reacción ácida, por lo menos al principio de la operación. La necesaria acidez se logra ventajosamente con la adición de ácido acético al baño tintóreo. Dado que la hexametilentetramina desprende amoníaco continuamente durante la tinción,
15. con el tiempo se va elevando el índice de pH del baño tintóreo, y por lo demás, también de la lana. Sin embargo, con las cantidades de ácido acético usuales cuando se tiñe en baños es posible, sin más, realizar la operación tintórea de modo que, aún con un tiempo de tinción
20. relativamente prolongado, el pH no suba nunca mucho por encima de 7, por lo que puede evitarse con seguridad cualquier deterioro de la fibra de lana a causa de la alcalinidad excesiva.

25. En este procedimiento se evita, con los productos



- de condensación citados, que los colorantes substantivos para algodón preñan a la lana. La mayoría de las veces, al teñir semilana, se procura obtener para ambas fibras el matiz más igual que sea posible. Esto se facilita considerablemente cuando se actúa según el procedimiento aquí expuesto, pues en él se tiñen ambas fibras al mismo tiempo. Sin embargo, a cada tipo de fibra prende prácticamente sólo el colorante destinado para ella, de modo que ni se fija colorante para lana a la fibra de celulosa, ni colorante directo para algodón a la lana.
- 5.
- 10.

- El procedimiento aquí expuesto tiene la ventaja de que, ya con empleo de cantidades relativamente pequeñas de un agente de fácil asequibilidad, impide ampliamente la preñión del colorante para algodón a la fibra de lana y permite así producir en baño único tinturas muy limpiadas de tono-en-tono y efectos de dos tonos.
- 15.

- Para mejorar las propiedades de solidez a la humedad, el material tejido puede tratarse después, si se quiere, con un agente mejorador de la solidez a la humedad (por ejemplo, un producto de condensación de dicianidamida y formaldehído) de manera ya conocida.
- 20.

- En lugar de añadir por separado el producto de condensación y la hexametilentetramina al baño tintóreo, se puede también mezclar estas materias en las proporciones cuantitativas que se han descrito antes, formando pre-
- 25.



parados estables, listos para el uso y aptos para la realización del procedimiento aquí expuesto. La adición de estos preparados se efectúa en cantidades de 0,1 a 10 % respecto al material de fibra que se tiñe.

5. En la receta de preparación y el ejemplo que siguen, las partes significan partes en peso, y los porcentajes, porcentajes en peso.

Receta de preparación

10. Se alcaliniza con 463 g de solución acuosa al 30 % de hidróxido sódico una mezcla de 317 g de 4,4'-hidroxi-3-metil-difenilsulfona y 150,5 g de ácido 1-hidroxi-2-metil-bencen-4-sulfónico en 100 cc de agua. Después de añadir 162 g de solución acuosa al 37 % de formaldehído, se agita la mezcla reaccional a temperatura de 100 a 102° C durante 5 a 6 horas. El producto de condensación A obtenido puede diluirse con agua como se quiera, sin que se produzca precipitación.

Se obtienen productos de condensación semejantes si se hacen reaccionar con formaldehído:

20. 4,4'-dihidroxi-difenilsulfona,  
4,2'-dihidroxi-difenilsulfona,  
4,4'-dihidroxi-3,3'-dimetil-difenilsulfona,  
ácido 4,4'-dihidroxi-difenilsulfon-3'-sulfónico



o mezclas de estas sulfonas, de la manera ya indicada, junto con

ácido 1-hidroxi-2-metilbencen-4-sulfónico o

ácido 1-hidroxibencen-4-sulfónico.

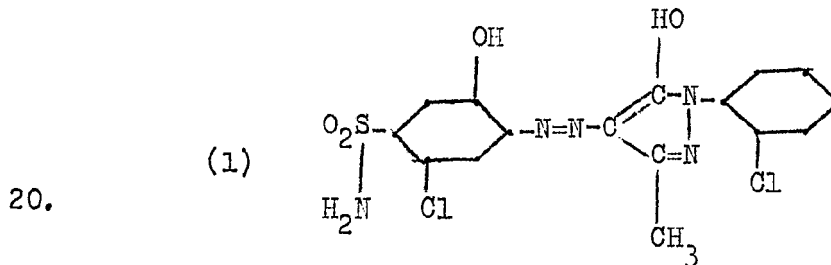
5.

Ejemplo

Por mezcla de 1 parte del producto de condensación A con 2 partes de hexametilentetramina, se compone un preparado.

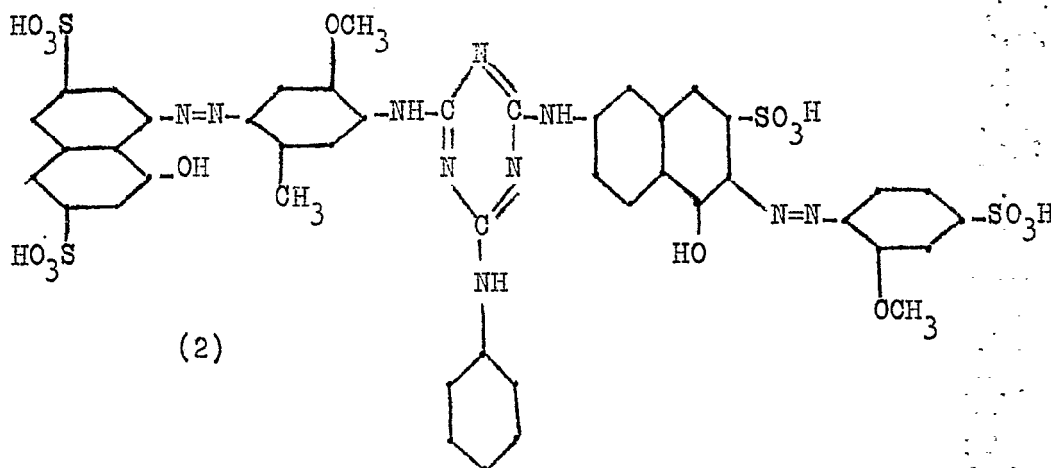
10. En un baño que, en 4000 partes de agua, contiene 40 partes de sulfato sódico cristalizado, 2 partes de ácido acético al 40 % y 1 parte del preparado de la composición indicada en el párrafo anterior, se introducen, a 50° C, 100 partes de semilana (urdimbre de lana celulósica de viscosa, trama de hilo de bouclé de lana pura).
15. Se mantiene el baño a dicha temperatura durante 15 minutos y luego se le agrega una solución en un poco de agua de los dos colorantes siguientes:

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





b) colorante de la fórmula



10. Luego se calienta hasta ebullición en el curso de 30 minutos y se prosigue tñiendo en ebullición durante una hora. Se obtiene una tintura roja uniforme. En cualquier momento pueden añadirse de la manera usual en tintorería suplementos de uno u otro colorante, para matización, sin que la tintura se desiguale. El colorante a) se fija de modo prácticamente exclusivo a la lana, y el colorante b) se fija de modo prácticamente exclusivo a la lana celulósica.

15. En lugar de la combinación de los colorantes a) y b), para teñir semilana pueden emplearse también, de la manera que se ha indicado, los colorantes para lana de la columna I de la tabla que sigue con los respectivos colorantes directos de la columna II y se obtienen así o bien los mismos matices sobre ambos materiales de fibra

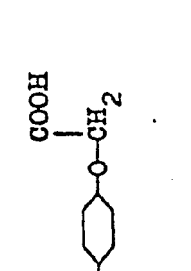
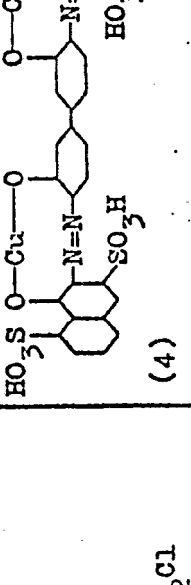
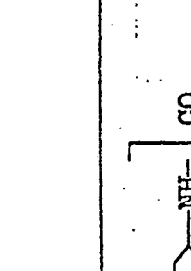
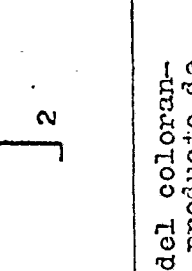
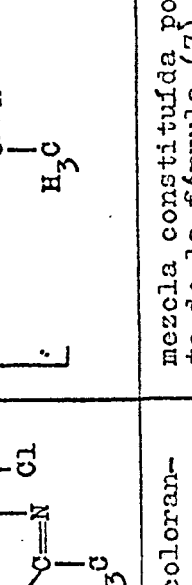
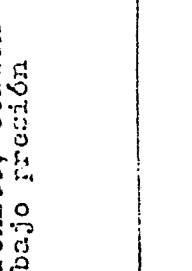


(nº 1 a 6) o efectos de doble tono muy pulcros (nº 7 a 10).

Los componentes del preparado pueden añadirse al baño tintóreo también por separado, en la misma proporción cuantitativa.

5.

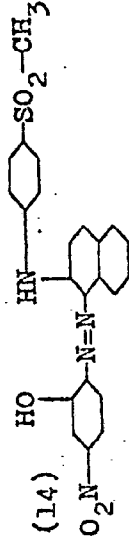
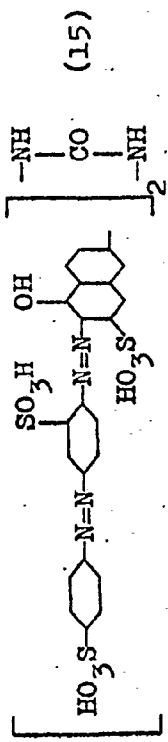
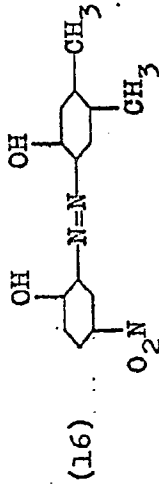
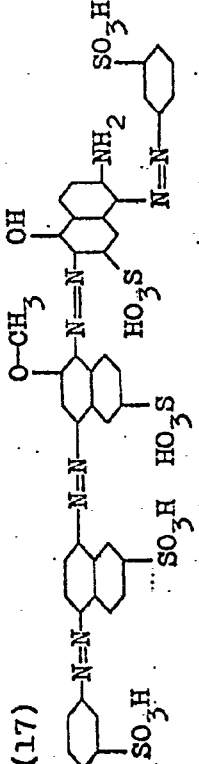
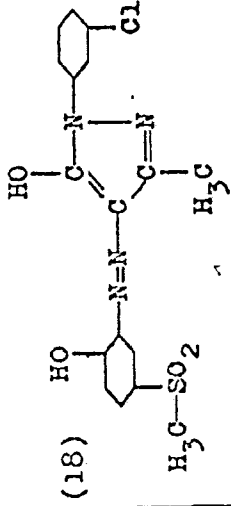


No	I Colorante para lana	II Colorante directo	Matic
1	<p>(3)</p> 	<p>(4)</p> 	azul
2	<p>(5)</p> 	<p>colorante de la fórmula (2)</p>	rojo
3	<p>(6)</p> 	<p>(7)</p> 	amarillo
4	<p>(8)</p> 	<p>mezcla constituida por un 83 % del colorante de la fórmula (7) y 17 % del producto de condensación a base de 2 moles de ácido dehidrotoluidinamonosulfónico y 1 mol de ácido 4,4'-dinitroestilben-2,2'-disulfónico, condensada en lejía de sosa cáustica bajo presión y reoxidada con hipoclorito.</p>	amarillo

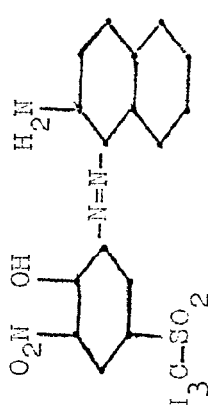
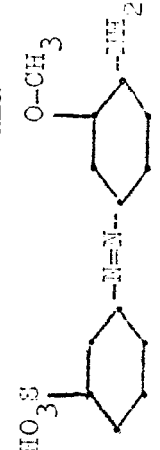
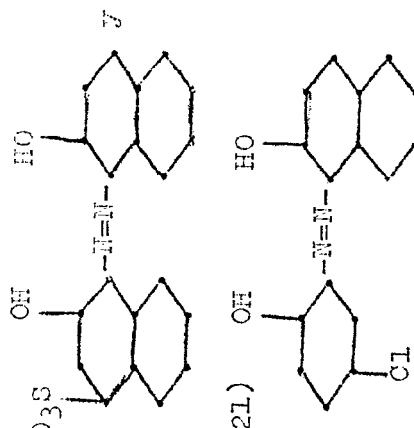


Nº	I Colorante para lana	II Colorante directo	Matic
5	<p data-bbox="327 459 391 763">complejo crómico 1:2 del colorante de la fórmula</p> <div data-bbox="391 548 550 772" style="text-align: center;"> <p data-bbox="438 616 486 683">(9)</p> </div>	<p data-bbox="327 817 391 1205">mezcla constituida por un 75 % del colorante de la fórmula</p> <div data-bbox="391 817 550 1198" style="text-align: center;"> <p data-bbox="502 705 550 772">(10)</p> </div> <p data-bbox="614 862 662 1205">y 25 % del colorante de la fórmula</p> <div data-bbox="662 929 853 1198" style="text-align: center;"> <p data-bbox="805 1131 853 1198">(11)</p> </div>	<p data-bbox="438 1288 502 1355">pardo violado</p>
6	<p data-bbox="327 1377 391 1769">complejo cobáltico 1:2 del colorante de la fórmula</p> <div data-bbox="391 1377 550 1769" style="text-align: center;"> <p data-bbox="997 1400 1045 1467">(12)</p> </div>	<p data-bbox="327 1825 391 1904">mezcla constituida por un 55 % del colorante de la fórmula</p> <div data-bbox="391 1825 550 1904" style="text-align: center;"> <p data-bbox="1061 1489 1109 1556">(13)</p> </div> <p data-bbox="1204 1691 1252 1904">y 45 % del colorante de la fórmula (10)</p>	<p data-bbox="1077 1960 1141 2022">verdiazul</p>



Nº	I Colorante para lana	II Colorante directo	Matiz
7	<p>complejo cobáltico 1:2 de colorante de la fórmula</p> <p>(14)</p> 	 <p>(15)</p>	<p>lana: gris fibra celulósica: rojo</p>
8	<p>complejo cobáltico 1:2 del colorante de la fórmula</p> <p>(16)</p> 	 <p>(17)</p>	<p>lana: castaño fibra celulósica: verde</p>
9	<p>complejo cobáltico 1:2 del colorante de la fórmula</p> <p>(18)</p> 	<p>colorante de la fórmula (13)</p>	<p>lana: amarillo fibra celulósica: gris</p>



Nº	I Colorante para lana	II Colorante directo	Matiz
10	<p>complejo cobáltico 1:2 del colorante de la fórmula</p>  <p>(19)</p>	<p>producto de condensación de 2 moles del colorante de la fórmula</p>  <p>(20)</p> <p>y 1 mol de ácido 4,4'-dinitrocresilben-2,2'-disulfónico, condensado en lejía de sosa caustica bajo presión y recristalizado con hipoclorito</p>	<p>Matiz lana: verde oliváceo fibra celulósica: anaranjado</p>
11	<p>compuesto crómico en el que cada molécula de los dos colorantes de las fórmulas</p>  <p>(21)</p> <p>está ligada en complejo a 1 átomo de cromo</p>	<p>colorante directo de la composición indicada en 10/II</p>	<p>lana: gris fibra celulósica: anaranjado</p>



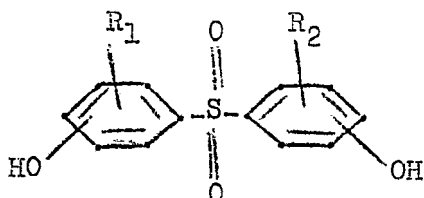
Nº	I Colorante para lana	II Colorante directo	Matiz
12	colorante para lana de la com- posición indicada en 11/I	Colorante de la fórmula (15)	lana: gris fibra ce- lulósica: rojo



N O T A

Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la demanda de patente suiza núm. 15623/67 del 8 de Noviembre de 1.967.

5. 1. Procedimiento para teñir simultáneamente lana y material de fibra celulósico en el que la lana se tiñe con colorantes para la lana y el material de fibra celulósico se tiñe con colorantes directos para algodón, en baños que dan reacción ácida, por lo menos al principio de la operación tintórea, y que contienen un agente reservador de la lana y afín a la fibra, así como hexametilentramina, caracterizado en que los baños contienen, como agentes reservadores de la lana, productos de condensación a base de formaldehído y mezclas de: a) sulfonas que presentan dos radicales bencénicos monocíclicos, ligados al grupo  $-SO_2-$  y substituídos ulteriormente por grupos hidroxílicos; y b) ácidos hidroxibencensulfónicos monocíclicos.
- 10.
- 15.
20. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que los baños contienen productos de condensación de la clase indicada, a base de sulfonas de la fórmula



en la que

5.  $R_1$  y  $R_2$ , independientemente uno de otro, significan átomos de hidrógeno, grupos de metilo o grupos de ácido sulfónico.
3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3 caracterizado en que los baños contienen productos de condensación de la clase indicada a base de ácidos fenolsulfónicos o ácidos cresolsulfónicos.
- 10.
4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3 caracterizado en que los baños contienen productos de condensación de la clase indicada a base de: a) 4,4'-dihidroxí-3-metil-difenilsulfona-(1,1') y b) ácido 1-hidroxi-2-metilbencen-4-sulfónico.
- 15.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4 caracterizado en que los baños contienen productos de condensación de la clase indicada en los que la relación cuantitativa molecular de a) sulfona a b) ácido sulfónico es de 40: 60 a 85:15.
- 20.
6. Procedimiento según una de las reivindicacio-



nes 1 a 5, caracterizado por teñirse la lana con colorantes cromados o cobaltados que contienen, por átomo de metal ligado en complejo, dos moléculas de colorante.

5. 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por teñirse semilana.

8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7 caracterizado por acidificarse el baño tintóreo por medio de ácido acético al principio de la operación tintórea.

10. 9. Procedimiento para teñir simultáneamente lana y material de fibra celulósico.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, que consta de 19 foliadas y escritas a máquina por una de sus caras.

Madrid a 7 de Noviembre de 1.968

p.a.

JAIMÉ ISERN

P. P.

Firmado: JOSÉ RODRÍGUEZ