

299113

P.- 26.635

Case 512

299113



299113

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

PATENTE DE INVENCION

formulada el 24 de Abril de 1964, con el Núm. 299.113

en

ESPAÑA

por VEINTE años

a nombre de DEERING MILLIKEN RESEARCH CORPORATION, entidad norteamericana, establecida en P.O. Box 1927, Spartanburg, Carolina del Sur, Estados Unidos de América, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA MODIFICAR LAS CARACTERISTICAS DE FIBRAS QUERATINICAS"

La presente invención se refiere a nuevos procedimientos para modificar las características de las fibras de queratina y, más en particular, a nuevos procedimientos para presensibilizar tejidos que contienen fibras de queratina, con vistas a una sucesiva fijación duradera, efectuándose la presensibilización de manera tal que se pueden dar al tejido acabados convenientes. Esta invención se refiere en particular a tales procedimientos de presensibilización, mediante los cuales puede lograrse el fijado final de los tejidos (por ejemplo, convertidos ya en prendas de vestir) en

5



condiciones normales de humedad, esto es, sin necesidad de añadir más humedad que la correspondiente al nivel de ganancia natural de humedad de las fibras expuestas a la temperatura y humedad normales de ambiente.

5

Los procedimientos para la presensibilización de tejidos que contienen fibras de queratina, y en particular de los tejidos de lana, han experimentado recientemente un desarrollo mediante el cual la fijación final del tejido, por ejemplo, en la forma de prendas de vestir fabricadas con el mismo, puede lograrse sin necesidad de añadir las grandes cantidades de agua que se necesitaban con arreglo a la técnica ya conocida. Tales procedimientos se exponen en las solicitudes de patente U.S. 111.447 y, sobre todo, en la 167.420. Estos procedimientos se vienen denominando en el ramo como de presensibilización para el "plegado en seco", en reconocimiento del hecho de que es posible lograr configuraciones (por ejemplo, pliegues, plisados y similares) de naturaleza duradera por simple planchado, tal como el efectuado en una prensa de Hoffman, sin la aspersión con agua que antes se necesitaba. Con estos procedimientos se supera la necesidad de disponer de un equipo de aspersión o atomización, y la multitud de nada deseables manipulaciones del tejido húmedo, inherentes a los procedimientos de presensibilización en húmedo, que exigen la adición de agua al tejido antes del planchado.

10

15

20

25

Los nuevos procedimientos arriba indicados de presensibilización al "plegado en seco", han sido recibidos con alborozo y vienen teniendo una general aceptación, pero en las etapas iniciales de este nuevo concepto de la presensibilización han surgido algunos problemas. Por ejemplo,

30

299113



los tejidos de lana son presensibilizados, por el procedimiento de la solicitud de patente U.S. 167.420, mediante impregnación con una solución acuosa de un agente reductor y un compuesto polihidroxi de poco peso molecular, tal como el etilenglicol. El tejido seco no tiene un acabado particularmente agradable, de modo que viene siendo necesario someter los tejidos así tratados a unas operaciones de acabado usual, en grado ligero.

Entre las operaciones típicas de acabado se incluye la de plena decatación, en la cual el tejido, enrollado y en contacto con un determinado género o tejido "director" o de guía, se expone al vapor en un autoclave a presión, durante varios minutos, después de lo cual se le aplican condiciones de vacío. Hay una operación semejante a la de decatación completa, llamada semidecatación, que se distingue de aquella en que se hace pasar a través del tejido vapor de agua a la presión atmosférica. Ahora bien, estos métodos de acabado son en cierto modo similares en sus condiciones a las necesarias para fijar el tejido, por ejemplo, convertido ya en prenda de vestir, dándole una configuración deseada. Por ejemplo, la operación de plena decatación destruye esencialmente la presensibilización dada al tejido. Como consecuencia, se ha recurrido a utilizar la de semidecatación, algo más suave. Pero incluso esta suave operación de acabado puede llegar a destruir o hacer que se pierda en grado apreciable la presensibilización, si no se tiene cuidado.

Otra dificultad surge del hecho de que, desde que empiezan a aplicarse las operaciones de acabado, el tejido se halla en estado de reducido y, como consecuencia, es más susceptible a los esfuerzos que inducen en el tejido un mayor



grado de encogimiento residual a la relajación. Los tejidos normales tienen cierto encogimiento residual a la relajación, pero esta dificultad se supera mojando el tejido completamente antes de cortar las prendas que se van a hacer con él, y secándolo en estado de relajación. Este método no resulta practicable para los tejidos presensibilizados, ya que las sustancias químicas de presensibilización desaparecen esencialmente al efectuar la operación de humectación. Por consiguiente, viene necesitándose ejercer un severo control sobre estos nuevos procedimientos de presensibilización, para evitar que los tejidos tomen un gran encogimiento residual a la relajación.

Si bien mediante los procedimientos indicados puede obtenerse un excelente tejido presensibilizado, el alto grado de control necesario, durante la operación de acabado, para evitar tanto la destrucción de la presensibilización como el aumento de encogimiento residual a la relajación, se suman al coste de tratamiento de tales tejidos, acrecentándolo materialmente.

Estas dificultades se han vencido, con arreglo al presente invento, formando un agente reductor "in situ" en el tejido, después de realizadas las operaciones de acabado convenientes. Este procedimiento se lleva a cabo del modo más eficaz poniendo el tejido en contacto con un precursor del agente reductor, efectuando las deseadas operaciones de acabado, y luego exponiendo el tejido a un activador gaseoso del agente reductor. De esta manera, todos los procesos de tratamiento en húmedo se efectúan antes de aplicar el acabado deseado, y este acabado se retiene o conserva esencialmente, ya que el activador gaseoso no perturba al acaba-

22 JUN 1950

do.

Es más, las fibras de queratina del tejido no están en forma reducida hasta después de completadas todas las operaciones de acabado, de modo que no es preciso adoptar cuidados extraordinarios para evitar que se induzcan propiedades de gran encogimiento residual a la relajación en el tejido.

Asimismo, como el tejido no se presensibiliza hasta después de expuesto a la sustancia química gaseosa activadora, se pueden poner en práctica todas las operaciones de acabado, hasta dar al tejido un alto grado de acabado, sin que ello tenga efecto alguno sobre el grado de presensibilización.

Al hablar aquí de "precursor de agente reductor" se quiere dar a entender un compuesto químico que forma agente de reducción de las fibras de queratina al reaccionar con otro compuesto químico. Se prefiere en general que el compuesto precursor tenga un pH de alrededor de 7, o más, en solución acuosa al 1%. Entre los compuestos particularmente adecuados se incluyen las alcanoleminas inferiores, como la monoetanolamina, dietanolamina, trietanolamina, N-metil etanolamina, N-etil etanolamina, N,N-dimetil etanolamina, N,N-dietyl etanolamina, N,N-diisopropil etanolamina, N-aminoetil etanolamina, N-metil dietanolamina, n-propanolamina, isopropanolamina, triisopropanolamina, n-butanolamina, dimetilbutanolamina, dimetilhexanolamina, las poliglicolaminas de fórmula general $HO(C_2H_4O)_xHNH_2$, donde x es un entero positivo y R es alcohol; por ejemplo, el compuesto en que $x=2$ y $R=C_3H_6$; y similares. Estos compuestos forman fácilmente otros, que son agentes reductores, por exposición al SO_2 gaseoso y a otros activadores.

Si bien las alcanoleminas indicadas constituyen la forma preferida de los compuestos precursores de agente reductor, se incluyen los compuestos que contienen otras aminas, como

299113

22 30 

por ejemplo: los caracterizados por la fórmula $R(NH_2)_x$, donde x es un entero positivo comprendido entre 1 y alrededor de 4, y R es alcoholo (v.gr., etilamina, hexilamina y similares); arilo (v.gr., anilina, toluidinas, bencidina y similares);
5 $R'CONH-$, donde $x=1$ y R' es alcoholo o arilo (v. gr., las hidracidas como la acetilhidracida $H_3C-CONH-NH_2$, butirohidracida, benzilhidracida y similares); las hidracinas de fórmula $R''NHNH_2$, donde R'' se elige de entre el hidrógeno, alcoholo, arilo y similares (v. gr., hidracina, metilhidracina, fenilhidracina y similares); los compuestos de piperacina tales como la piperacina, N-aminocetil piperacina, N-fenil piperacina y similares.

Otros compuestos, básicos, que son adecuados como precursores, comprenden los álcalis tales como los compuestos
15 de metales alcalinos y alcalinotérreos, incluidos los hidróxidos, carbonatos, boratos, fosfatos, como, por ejemplo, hidróxido sódico, hidróxido potásico, hidróxido lítico, hidróxido de estroncio, hidróxido de bario, carbonato sódico, bicarbonato sódico, carbonato potásico, bicarbonato potásico,
20 borato sódico, borato potásico, perborato sódico, fosfato disódico monohidrógeno y similares.

Entre otras sustancias químicas que son precursores de agente reductor se incluyen los aldehidos, en particular el formaldehido y el glicoxal, aunque resultan adecuados tambien
25 otros aldehidos como, por ejemplo, los aldehidos alifáticos saturados que contienen hasta unos 18 átomos de carbono, tales como el acetaldehido, propionaldehido, butiraldehido, valeraldehido, caproaldehido, enantaldehido, nonaldehido, aldehido palmítico y similares; los aldehidos alifáticos insaturados como la acroleína, el crotonaldehido, aldehido tíglico,

299113



citral, propionaldehído y similares; los aldehídos alicíclicos monofuncionales como el formilciclohexano y similares; los dialdehídos alifáticos como el glioxal, piruvaldehído, malonaldehído, succinaldehído, glutaraldehído, adipaldehído y similares; los aldehídos aromáticos como en benzaldehído, 5 tolualdehído, alfatolualdehído, cinemaldehído, salicilaldehído, anisaldehído, fenilacetaldehído, alfa-naftaldehído, antraldehído, pirocatecualdehído, veratraldehído y similares; los aldehídos heterocíclicos como el alfa-formiltiofeno, alfa-formilfureano y similares; el almidón de dialdehído y otros carbohidratos de aldehído y materiales celulósicos aldehídicos.

También se ha descubierto que el amoniaco puede utilizarse de por sí como agente reductor, por ejemplo, en combinación con SO_2 o con N_2O_3 como gases activadores. El amoniaco puede habilitarse en forma de gas, preferiblemente anhídrido, o como hidróxido amónico, hidróxido de metilamonio, hidróxido de etilamonio y compuestos similares. En forma gaseosa puede aplicarse antes, durante o después de la operación de acabado conveniente.

El procedimiento de aplicar el amoniaco al tejido después del acabado, y antes o después de la aplicación del gas activador, se prefiere con mucho por su sencillez y por los excelentes resultados que se obtienen sin operación de acabado en húmedo, la cual traería consigo los gastos adicionales de aplicación y secado. Además, el amoniaco gaseoso puede utilizarse en combinación con otros precursores de agente de reducción. Por ejemplo, un tejido de lana puede ser impregnado con una alcanolamina, acabado y luego expuesto tanto al amoniaco como al SO_2 en forma gaseosa. Este método proporciona una presensibilización particularmente excelente, ya

22



que de esta manera es posible obtener mejores pliegues, u otras configuraciones, de mayor duraci3n y resistencia.

Por otra parte, el amoniaco puede utilizarse de por si como activador de agente reductor, particularmente en combinaci3n con nitritos, formando nitritos de amonio, complejos am3nicos y similares.

Como antes se ha dicho, el precursor de agente reductor, salvo en lo que afecta al gas amoniaco, se aplica de preferencia al tejido antes del acabado, ya que estos compuestos se aplican al tejido, del modo mas conveniente, en medios l3quidos que esencialmente destruirían el acabado en el tejido. La mayoría de los precursores son solubles en agua y pueden ser aplicados al tejido en forma de soluciones acuosas, aunque tambi3n resultan adecuadas las dispersiones, emulsiones y otros sistemas. La impregnaci3n uniforme del tejido se logra con facilidad por métodos usuales de aplicaci3n, aspersion y similares. No obstante, como se apreciará, el compuesto químico precursor puede aplicarse en forma gaseosa antes o despues del acabado, si se prefiere volatilizar los sistemas precursores normalmente l3quidos.

Al hablar aquí de "activador del agente reductor" se quiere dar a entender un compuesto químico, preferiblemente en estado gaseoso, que puede reaccionar con uno de los precursores de agente reductor antes indicados, formando un compuesto químico diferente que es agente reductor respecto a las fibras de queratina, esto es, capaz de romper las uniones de disulfuro de la estructura molecular de las fibras de queratina. No se sabe con certeza si el agente reductor propiamente dicho se forma "in situ" en las fibras de queratina sometidas a tratamiento, aun cuando ello es muy probable.

299113

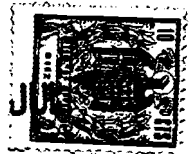


22 30

La mayoría de los gases activadores preferidos son agentes reductores para con las fibras de queratina, y es posible que el previo tratamiento de las fibras con uno de los compuestos químicos precursores pueda simplemente sensibilizar las fibras para una más eficaz reacción de las fibras de queratina con el agente reductor gaseoso, efectuándose así la presensibilización de las fibras para la sucesiva fijación duradera.

Ahora bien, sea cual fuere el mecanismo de la presensibilización, los compuestos químicos precursores del agente reductor y los gases activadores del agente reductor pueden reaccionar en ausencia de las fibras de queratina, formando distintos compuestos que son agentes reductores. Es más, la presensibilización se logra mediante el procedimiento de esta invención cuando el tratamiento con un agente reductor propiamente dicho resulta de por sí esencialmente ineficaz para tal propósito. Por ejemplo, sin emplear grandes cantidades de agua se efectúa una excelente presensibilización de las fibras de queratina, para una sucesiva fijación duradera, recurriendo para ello al procedimiento de esta invención, en el cual el tejido se impregna primero con monoisopropanolamina, se somete luego a la deseada operación de acabado, y se expone después al SO_2 , posiblemente produciéndose sulfito de monoisopropanolamina "in situ" en el tejido. En cambio, si se utiliza el sulfito de monoisopropanolamina de por sí, no se logra esta presensibilización, y el plegado duradero solamente podría obtenerse planchando el tejido mientras se le moja con grandes cantidades de agua, por ejemplo, hasta de 40% en peso o más. Igualmente, el tratamiento con SO_2 gaseoso, por sí solo, es generalmente ineficaz

299113



para producir un tejido presensibilizado hacia una sucesiva fijación duradera, con o sin el empleo de grandes cantidades de agua.

5 Como los sulfitos son en general excelentes agentes reductores respecto a las fibras de queratina, el SO_2 es un gas muy preferido como activador del agente reductor. No obstante, entre otros gases adecuados como activadores se incluyen: el sulfuro de hidrógeno; los mercaptanos como el metil mercaptano (punto de ebullición, 6°C), etil mercaptano
10 (punto de ebullición, 37°C) y similares. Los alcoholes mercaptánicos, como el 2-mercaptoetanol (punto de ebullición, $50-52^\circ\text{C}$ a 10 mm Hg) y similares; los óxidos de nitrógeno, como el N_2O_3 y similares; los gases que contienen fósforo tales como la fosfina y similares; los agentes de nitrosación como el NOCl ,
15 NOBr y similares.

La cantidad de compuesto precursor del agente reductor, y de activador gaseoso del mismo, puede ser fácilmente determinada por una persona entendida en la materia, según el tejido que se esté tratando y el grado de presensibilización
20 deseado.

Los compuestos químicos precursores preferidos son las bases bastante fuertes. Las fibras de queratina tienden a degradarse considerablemente si se las almacena mucho tiempo en condiciones básicas. Por consiguiente, se prefiere emplear
25 una cantidad suficiente del gas activador de agente de reducción, generalmente ácido, para una reacción esencialmente completa con el compuesto químico precursor, o bien hasta producir un tejido esencialmente neutro. Por supuesto, el tejido puede ser transportado en condiciones ligeramente ácidas o
30 básicas, o incluso en condiciones fuertemente ácidas o bási-



cas, pero el grado óptimo de propiedades físicas en combinación con la característica de presensibilizado se obtiene cuando el tejido se transporta en condiciones esencialmente neutras.

5 En relación con esto, el tejido tratado con arreglo al presente invento permite en mayor grado la formación de pliegues duraderos, después de un prolongado almacenaje, que los tejidos tratados por los métodos anteriores al mismo. En realidad, el comportamiento del tejido después del almacenaje
10 es generalmente superior al que tiene inmediatamente después de tratado con el gas. Por consiguiente, el periodo usual de almacenaje se ha convertido en una ventaja, más que un inconveniente, con el presente método de presensibilización.

El tejido que contiene el compuesto químico precursor
15 puede ser expuesto al activador gaseoso en un equipo usual. Por ejemplo, pueden utilizarse al efecto las cajas de vapor, los aparatos de decatación, las máquinas de teñir en plegador o arrollador y en paquete, las estufas de secado y similares.

Se obtienen resultados algo mejores, aunque con mayor
20 coste, aplicando al tejido, en combinación con el precursor del agente reductor, un agente hinchante o "compuesto polihidroxi de poco peso molecular".

Con la expresión "compuesto polihidroxi de poco peso
25 molecular" se quiere dar a entender un compuesto que contiene más de un grupo hidroxi y tiene un peso molecular no mayor de aproximadamente 4000. De estos compuestos, el más conveniente y fácilmente obtenible, desde el punto de vista de la facilidad de aplicación, comprende el etilenglicol. En un grupo de glicoles particularmente preferidos se incluyen los
30 glicoles polifuncionales que tienen grupos terminales de hi-



droxilo separados por de 2 a 10 grupos de metileno; incluidos, naturalmente, el etilenglicol preferido así como el trimetilenglicol, tetrametilenglicol, pentametilenglicol, hexametilenglicol, heptametilenglicol, octametilenglicol, nonametilenglicol y decametilenglicol; o bien glicoles tales como el 1,2-propilenglicol, dipropilenglicol, 1,3-butilenglicol, dietilenglicol, polietilenglicol o similares.

Entre los compuestos polifuncionales que contienen más de 2 grupos de hidroxilo se incluyen los gliceroles (alcoholes polifuncionales) tales como la glicerina, quindenilglicerina, dietilglicerol y mesicerina, así como el trimetilol etano, trimetilol butano, tris (hidroximetil) aminometano y otros. Los éteres glicólicos tales como los polietilenglicoles o polipropilenglicoles, dispersables o solubles en agua, con pesos moleculares no mayores de alrededor de 4000, dan también resultados satisfactorios cuando son utilizados conforme a esta invención.

El agente hinchante más conveniente y del que se dispone con mayor facilidad es la urea, aun cuando resulta adecuado cualquier otro material que hinche las fibras de lana en un medio acuoso. Por ejemplo, son igualmente útiles los compuestos de guanidina tales como el hidrocioruro; la formamida, N,N-dimetilformamida, acetamida, tiourea, fenol; las sales de litio como el cloruro, bromuro y yoduro; y otros semejantes.

El agente hinchante, o compuesto polihidroxil de poco peso molecular, pueden utilizarse en cualquier cantidad que se desee, según las necesidades de cada tejido en particular. Por ejemplo, con sólo alrededor de 0,5% a 1% de los aditamentos, basados estos porcentajes en el peso del tejido, se obtiene

299113



cierta mejora; aunque, en general, con mayores cantidades (por ejemplo, de alrededor de 3% a un 10% en peso, aproximadamente) se obtiene una mejora notable. Se pueden utilizar, naturalmente, proporciones mayores (hasta de un 50% o más) si el uso final en particular justifica el mayor coste del empleo de estos compuestos químicos como aditamento.

Dado que la aplicación del agente hinchante y/o del compuesto polihidroxi es en general un procedimiento "húmedo", se prefiere efectuarlo antes del acabado.

Por "acabado" se quiere dar a entender aquí una operación mecánica mediante la cual por lo menos una de las superficies del tejido recibe un tratamiento encaminado a darle una apariencia más lustrosa y/o una mejor sensación al tacto. En este contexto, pues, al hablar de acabado se hace referencia a una operación de tipo usual y ya conocida.

Aun cuando para el acabado puede utilizarse un método cualquiera conveniente como, por ejemplo, el de planchado en prensas rotatorias y similares, se prefieren emplear métodos de tratamiento al vapor de agua, tales como los de semidecatación y decatación plena o completa. Con estos métodos se aplica al tejido muy poca o ninguna tensión, con lo cual el encogimiento residual por relajación queda reducido al mínimo. La plena dectación implica la operación de enrollar el tejido en torno a un tambor perforado, colocado en un autoclave a presión. A través del tambor y del tejido se hace pasar vapor de agua a presión constante, en general hasta de $2,1 \text{ kg/cm}^2$, durante varios minutos (por ejemplo, de 1 a 5 minutos aproximadamente), después de lo cual se mantienen condiciones de vacío en el tejido durante otro periodo de varios (por ejemplo, de 2 a 20) minutos.



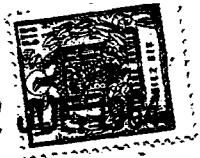
En una operación de semidecatación, se hace pasar vapor de agua, a la presión atmosférica, a través de un tambor perforado sobre el cual está arrollado el tejido, hasta que el vapor asoma por la capa externa. Después de ocurrir esta "ruptura", o paso a través, del vapor de agua, se continúa haciendo pasar vapor a través del tejido durante algunos minutos (por ejemplo, 2 o más). El grado de decatación puede modificarse para dar con los acabados obtenidos el grado o intensidad de lustre conveniente.

El tratamiento de los tejidos conforme a esta invención puede realizarse en condiciones atmosféricas, si así conviene. No obstante, en general, se prefiere efectuar el tratamiento en condiciones de temperatura y presión elevadas. Se obtienen mejores resultados cuando el tejido, que contiene un compuesto químico precursor, es calentado ligeramente antes, durante o después del tratamiento con el gas activador.

Aun cuando la razón que explique la mejora no se comprende muy bien, se supone como muy probable que la reacción que tiene lugar entre el compuesto químico precursor, el gas activador y, posiblemente, las fibras de queratina, transcurre de manera más eficaz a la temperatura elevada.

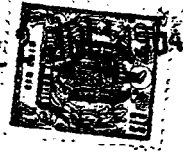
El nivel de temperatura se halla de preferencia por bajo de la temperatura de volatilización del compuesto químico precursor, y por bajo de la temperatura de descomposición del producto de reacción esperado. Para la mayoría de las combinaciones preferidas de precursor y gas activador, esta temperatura será inferior a los 100°C aproximadamente, y de preferencia menor de 82°C.

Haciendo el vacío en la cámara que contiene el tejido



a tratar se puede obtener la más eficaz impregnación del tejido con el activador. Por ejemplo, se pueden producir en la cámara las condiciones de vacío. Una vez introducido en la cámara el gas activador, puede interrumpirse o des-
 5 hacerse el vacío; y como resultado del aumento de presión el gas se verá forzado con mayor eficacia a penetrar en los intersticios del tejido.

Como las fibras de queratina de los tejidos tratados conforme al procedimiento de esta invención no se hallan en
 10 estado de reducidas hasta después de tratadas con el gas, el tejido, después de impregnado con el compuesto químico precursor, puede secarse a los niveles que normalmente se tienen en las operaciones de factoría: por ejemplo, de alrededor de 93°C y usualmente no mayor de 121°C. Al efectuar este tratamiento de secado con el tejido esencialmente
 15 en relajación, el tejido resultante se caracteriza por un encogimiento en área aún más pequeño que el del tejido sin tratar. En esta condición o estado, el tejido puede ser transportado y suministrado al fabricante de las prendas, quien puede proceder a cortar el tejido tal como lo recibe,
 20 sin efectuar las operaciones de esponjado o encogimiento que se vería obligado a realizar con los tejidos usuales. Estas operaciones resultan particularmente inconvenientes para el fabricante de las prendas, ya que éste debe no sólo
 25 mojar los tejidos recibidos, sino dejar que el tejido se seque en condiciones de relajación, para asegurar el encogimiento del tejido en su configuración previa al corte, y no por humectación sucesiva, ya en la forma de prendas de vestir. Este tratamiento de esponjado o encogimiento, aunque
 30 para los fabricantes de prendas resulte muy molesto, ha ve-



nido siendo hasta ahora una etapa esencial en la manufac-
tura de prendas de vestir con tejidos de acabado usual.

5 En cambio, sea cual fuere el procedimiento de secado,
el tejido tratado como aquí se expone y enseña tiene un re-
ducido encogimiento residual en relajación, ya que no es
manejado en el estado de húmedo y reducido. El fabricante
de las prendas puede proceder a cortar el tejido de esta
10 invención en la configuración necesaria para la manufac-
tura de las prendas, coser éstas, plancharlas sin necesi-
dad de etapa alguna de tratamiento adicional, y obtener así
prendas caracterizadas por pliegues o plisados duraderos,
según el caso. Además, las áreas planas de las prendas ma-
nufacturadas partiendo del tejido del presente invento se
15 caracterizan también por una tendencia a mantener una con-
figuración convenientemente aplanada y alisada, aun en con-
diciones de calor y humedad.

Por lo tanto, como puede verse fácilmente, el proce-
dimiento de esta invención no sólo proporciona una prenda
de vestir sumamente conveniente y deseable para el porta-
20 dor de la misma, sino que elimina por completo muchos de
los métodos y procedimientos adicionales, nada deseables,
que hasta ahora necesitaban realizar los fabricantes de
las prendas en la producción de éstas.

Si bien el procedimiento de esta invención se adapta
25 en particular a los tejidos esencialmente compuestos de
fibras de queratina, y en particular a los enteramente com-
puestos de fibras de lana, es también aplicable a los te-
jidos en los cuales se mezclan fibras sintéticas, naturales
u otras queratinosas, con las de lana. Entre estas otras
30 fibras queratinosas se incluyen las de mohair, alpaca, ca-
chemira, guanaco, pelo de camello, llama y similares. Las

5 fibras sintéticas preferidas para la mezcla con las de lana comprenden las de poliamidas tales como la polihexametilén adipamida; de poliésteres como el tereftalato de polietileno; las fibras acrílicas tales como las de homopolímeros o copolímeros de acrilonitrilo que contienen al menos un 85%, aproximadamente, de acrilonitrilo combinado, como, por ejemplo, el de acrilonitrilo/acrilato metílico (85/15); y las celulósicas, como el acetato de celulosa y el rayón de viscosa. De las fibras naturales que pueden mezclarse con las de queratina, se prefiere el algodón.

10 Es más, las fibras no necesitan estar ya tejidas durante el tratamiento. Por ejemplo, el procedimiento de la invención puede llevarse a cabo sobre otras formas textiles, como cinta peinada, estopa, mecha, cinta, hilo y similares.

15 Otra ventaja del procedimiento de esta invención reside en que el tejido puede ser tratado dentro de un amplio margen de variación de pH. Por ejemplo, un tratamiento de acabado usual aplicado a los tejidos de lana implica la aplicación al tejido de ácido sulfúrico concentrado, a fin de carbonizar las impurezas celulósicas presentes en el tejido. Después de este tratamiento, suele quedar en el tejido de 2% a 3% en peso de ácido sulfúrico. Una de las ventajas de esta invención reside en que los tejidos así tratados pueden ser sometidos al procedimiento de esta invención sin tener que neutralizarlos, aunque, naturalmente, el tejido puede ser neutralizado si, por alguna razón, se considera preferible hacerlo. Como más arriba se ha indicado, los compuestos precursores de agente reductor preferidos son básicos. Los tejidos de lana, por ejemplo, se degradan al man-

30

299113



tenerlos en condiciones básicas durante extensos intervalos de tiempo. Por consiguiente, se prefiere conducir la reacción con el gas hasta un grado suficiente para dar un tejido esencialmente neutro, para su transporte y envío.

5 Un aparato típico para llevar a la práctica los procedimientos de esta invención es el que se representa esquemáticamente en el dibujo adjunto. El aparato incluye una cámara de reacción 1 parcialmente rodeada de una camisa 2 para calentar o enfriar la cámara y su contenido. Por la 10 válvula de entrada 3 y por la válvula de salida 4 se puede admitir y retirar, respectivamente, vapor de agua u otro fluido de caldeo o de refrigeración. En el interior de la cámara de reacción 1 va montado un vástago o tubo perforado, en comunicación circulante con un conducto 14. Sobre 15 el vástago perforado 6 hay un cilindro perforado 8 que soporta tramos o piezas de tejido 7 a todo lo ancho. En el sistema de recirculación se prevé una válvula de inversión 9 de cuatro direcciones, para cambiar el sentido de circulación del gas o de los gases utilizados en el tratamiento, y unas válvulas 10 y 11 para la regulación del caudal 20 de paso. Para el accionamiento manual de la válvula inversora se prevé una palanca de mano 12, aun cuando se puede habilitar con facilidad, si así conviene, un control automático.

25 El sistema de recirculación conectado a la válvula 9 de cuatro direcciones incluye unos conductos de recirculación 13 y 14, una bomba de aire 15 movida por un motor (el cual no se representa), un transmisor o cambiador de calor 16 conectado a la tubería 17 de vapor o de 30 agua y a la tubería de retorno 18, un conducto 19 de su-



ministro de gas, conectado por medio de una válvula automática 20 y de un transmisor de calor 21 al recipiente 22 de gas a presión montado con un transductor de escala eléctricamente conectado a la válvula 20 para el control automático. El transmisor de calor 21 está provisto de una tubería de vapor o agua 24 y una tubería de retorno 25.

Al sistema de recirculación hay conectado otro sistema semejante para un gas adicional, que a través del conducto 26, la válvula automática 27, y el transmisor de calor 28 con su tubería de agua o vapor 29 y su tubería de retorno 30, llega al recipiente 31 de gas a presión montado con un transductor de escala 32 eléctricamente conectado a la válvula 27 para el control automático.

Para la regulación del paso de entrada de gas o de líquidos a los transmisores de calor 21 y 28 se prevén respectivamente unas válvulas adicionales 33 y 34.

En el sistema de recirculación se dispone un disco o tapon de seguridad 35, y otro similar 36 en el respiradero de la cámara de reacción 1. En el sistema de recirculación se prevé asimismo una válvula de admisión de aire 37, y en la cámara de reacción una válvula de escape o salida a la atmósfera 38.

En el funcionamiento de este aparato, el soporte con el tejido se monta dentro de la cámara de reacción 1, sobre el vástago perforado 6 conectado en circulación con el conducto 14 del sistema de recirculación. El tejido, si así conviene, puede ser precalentado admitiendo vapor de agua al interior de la camisa 2.

El gas amoniaco procedente del recipiente 22 se introduce en el transmisor de calor 21 y se hace pasar por la

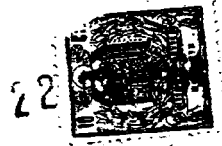
válvula automática 20 al interior de los conductos 19 y 14, hasta que en la escala del transductor 23 se registra una determinada cantidad, momento en el cual la válvula automática coordinada se cierra. Este gas se hace pasar luego por el conducto 14 al interior del vástago o tubo perforado 6, del soporte perforado 8 y del tejido 7, devolviéndolo al conducto 13 del sistema de recirculación, donde atraviesa el transmisor de calor 16 para mantener en el gas la temperatura deseada. Este sentido de circulación se llama de dentro a fuera (respecto al tejido en tratamiento).

Al cabo de un periodo prefijado, se invierte el sentido de la circulación, cambiando la válvula a la posición indicada en 9' por medio de líneas de trazo interrumpido. En esta posición, se invierte el paso de gas por la válvula 9, de modo que el gas entra en el área que rodea al soporte del tejido y se hace pasar a través del tejido 7, del soporte perforado 8 y del vástago perforado 6, volviendo al conducto 14 del sistema de recirculación. Este sentido de paso es el que se denomina de fuera a dentro.

Tal proceder se repite continuamente para dar un ciclo cualquiera conveniente de paso o circulación de dentro a fuera y de fuera a dentro, ciclo que continúa normalmente durante todos los tratamientos.

Al cabo de un determinado periodo de exposición al gas amoníaco, se da salida al gas de la máquina cerrando la válvula 10, y abriendo la válvula de entrada 37 y la de escape o respiradero 38 de la cámara de reacción 1, mientras se continúa la operación cíclica. Al cabo de algunos minutos se abre la válvula 10 y se cierran las válvulas 37 y 38.

A continuación, desde el recipiente 31 se hace pasar



dióxido de azufre líquido al transmisor de calor 28, calentado con vapor de agua. El líquido se vaporiza inmediatamente, siendo luego admitido por la válvula 27, que se cierra automáticamente al recibir, del transductor de escala 32, señal de haber sido utilizada una determinada cantidad de líquido.

Al cabo del tiempo de recirculación deseado, se da salida a la atmósfera, como antes, al gas de la máquina, después de lo cual se vuelve a introducir amoniaco en el sistema para su recirculación.

A continuación se interrumpe la operación de tratamiento cíclico y se abre de nuevo a la atmósfera la cámara de reacción 1, haciendo pasar aire forzado en circulación de dentro a fuera. Transcurrida esta operación de purga, se abre la máquina y se saca el soporte con el tejido.

Este aparato puede utilizarse para una forma cualquiera de realización del presente invento, como, por ejemplo, aquella en que el tejido ha sido previamente tratado con un compuesto químico precursor de agente reductor, y en el cual se emplean uno o más gases.

En los ejemplos que siguen, figuran mediciones de diversas propiedades de los tejidos tratados conforme a la presente invención. La resistencia al desgarró por lengüeta se mide con arreglo al método de ensayo de la ASTM para tejidos de telar (designación 39), método de lengüeta; la abrasión en flexión, con arreglo al ensayo ASTM de abrasión de géneros textiles (designación 1175), método de flexión y abrasión; y la resistencia a la tracción, con arreglo al ensayo ASTM para tejidos de telar (designación 39), método de sujeción por encajado ("grab"). Los valores de pH se obtienen

299113

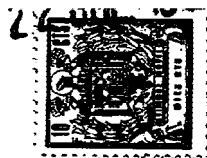


por el método aprobado para la determinación del pH de un extracto acuoso de lana, adoptado por la Comisión Técnica de la Organización Textil Internacional de la lana en mayo de 1960.

5 El poder reductor (expresado en tanto por ciento de SO_2) se determina poniendo en extracción una muestra de 50 gramos de tejido de lana presensibilizado, en un extractor de Soxhlet con metanol, durante cuatro horas y en atmósfera de nitrógeno. Después de la extracción y el enfriamiento,
10 el extracto es diluido a 250 ml en un equipo volumétrico. De este extracto se toma una parte alícuota de 10 ml y se coloca en un frasco de Erlenmeyer de 125 ml, junto con 50 ml de agua, 10 gotas de H_2SO_4 6N y 1 ml de solución indicadora de almidón. El sistema resultante se valora o titula
15 con solución 0,1N de KI_3 , al primer punto final azul que persiste durante 10 segundos.

Los datos de comportamiento al plegado en seco se obtienen de muestras de tejido presensibilizado cuyas dimensiones son de 11,4 cm en el sentido de la trama por 15,2 cm en el de la urdimbre. Estas muestras se doblan por la mitad,
20 con el doblez paralelo a los hilos de la urdimbre. Las muestras se colocan luego en una prensa de Hoffman; se cierra la tapa y se retiene, y las muestras se prensan luego con 30 segundos de tratamiento al vapor y 30 segundos de ección, seguidos de 10 segundos de extracción de vacío.
25

Las muestras plegadas se abren luego y se colocan en un baño de agua en reposo que contiene un agente humectante y está calentado a 77°C. Al cabo de 30 minutos, se sacan las muestras, se doblan a lo largo de la línea primitiva de plegado y se dejan secar al aire. Después del secado, las rayas
30



de plegado que quedan en las muestras son examinadas y calificadas subjetivamente por al menos tres observadores, que puntúan desde 1 (no hay raya apreciable) hasta 5 (raya muy marcada).

5 En la prueba de tendido a 49°C, se planchan de igual modo unas muestras de 11,4 x 30,5 cm. Ahora bien, en este ensayo se abren las muestras y se suspenden de un marco de sujeción, metiéndolas en un baño semejante a 49°C. Al cabo de 30 minutos, las muestras se sacan del baño y se ponen a secar suspendidas del marco.

10 Los pliegues o rayas de plegado en húmedo se miden por uno u otro de los métodos anteriores, mojando con agua, al 40% de toma o captación de líquido, las muestras de tejido presensibilizado, antes del planchado en la prensa de Hoffman.

15

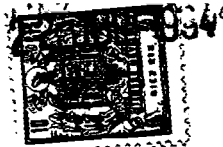
Ejemplo I

20 Un tejido de estambre tipo 8012 de Deering Milliken (todo lana) se impregna con una solución acuosa que contiene 5,5% de monoetanolamina y 0,1% de Surfonic N-95, como agente humectante no iónico del tipo de condensado de óxido de etileno. Después de secar, se trata el tejido al vapor en una prensa de Hoffman para darle un acabado conveniente. El tejido acabado se arrolla luego en un vástago o tubo perforado, y se hace pasar SO₂ gaseoso, a razón de 3

25

litros por minuto (3 l/min), a través del vástago y del tejido, durante 3 minutos.

30 Al cabo de 24 horas de almacenaje, se procede a plegar el tejido sin añadir agua, y una vez verificado como más arriba se indica de un índice de plegado de 3,0.



Este procedimiento se repite, pero utilizando distintas soluciones como precursor de agente de reducción, obteniéndose los resultados indicados en la tabla I que sigue.

TABLA I

5

	<u>Tratamiento previo al acabado</u>	<u>Indice de plegado (en seco)</u>
	Control	1,0
	Sin tratamiento previo (sólo SO ₂ gaseoso)	1,0
10	5,5% de monoetanolamina	3,0
	9,6% de carbonato de monoetanolamina (pH 8,0)	2,5
	6,2% de monoisopropanolamina	3,0
	11% de carbonato de monoisopropanolamina (pH 8,0)	2,5
	7,7% de tris(hidroximetil)aminometano	3,5
15	13% de carbonato de tris(hidroximetil)aminometano (pH 8,0)	3,0
	20% de etilenglicol	1,3
	5,5% de monoetanolamina + 20% de etilenglicol	3,5
	9,6% carbonato monoetanolamina + 20% etilenglicol	3,0
	6,2% monoisopropanolamina + 20% etilenglicol	3,5
20	11% de carbonato de monoisopropanolamina + 20% de etilenglicol	3,0
	7,7% de tris(hidroximetil) aminometano + 20% de etilenglicol	4,0
	13% de tris(hidroximetil)aminometano + 20% de etilenglicol	3,5
25		

Ejemplo II

30

Una muestra de tejido de estambre tipo 8012 se impregna, al 80% de captación de líquido, con una solución acuosa de 6,0% de monoisopropanolamina y 0,1% de Syn-Fac

289113



905, como agente humectante no iónico del tipo de condensado de óxido de etileno. La temperatura del baño de impregnación es de 24°C. El tejido impregnado se seca luego sin tensión, a 101,7°C, a un nivel de humedad de 10%. Después de secado, el tejido es semidecatado, con un ciclo consistente en 1 1/4 minutos de tratamiento con vapor a 7 kg/cm² de presión efectiva, a contar desde que el vapor "rompe" a través del tejido, seguidos de 3 minutos de extracción de vacío a 500 mm Hg.

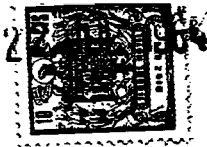
Después de la semidecatación, el tejido se enrolla sobre un vástago o tubo perforado, que luego se pone en un autoclave de plena decatación, cerrando herméticamente y calentando el tejido a 60°C. A continuación se introduce gas de dióxido de azufre en el sistema, en proporciones estequiométricas respecto a la cantidad de monoisopropanolamina previamente aplicada al tejido. Después de introducido el dióxido de azufre en el sistema cerrado, se deja estar el tejido en los vapores de dióxido de azufre durante 10 minutos más, al cabo de los cuales se purga y ventila el autoclave con aire forzado, para permitir la eliminación del dióxido de azufre que queda o que no haya reaccionado.

Después de plegar y ensayar el tejido como más arriba se indica, se obtiene un índice de plegado de 2,4.

Ejemplo III

Se repite el proceder del ejemplo II, salvo en que para el tratamiento se utiliza una máquina de secar de Gaston County (Theis). En esta máquina se hace pasar SO₂ gaseoso en recirculación en ambos sentidos a través del tejido, has-

299113



ta haber reaccionado, teóricamente, la totalidad de la amina. El tejido tratado de este modo tiene un índice de plegado de 2,5.

Ejemplo IV

5

Se repite el proceder del ejemplo II, salvo en que el ciclo de semidecatación es de 5 segundos de paso de vapor a partir de la "ruptura", seguidos de 2 minutos de extracción de vacío. Además, el tejido se coloca en una máquina de teñir de Burlington y se precalienta a 27°C antes de hacer pasar el gas. De esta manera se obtienen índices de plegado de 2,0, que aumentan a 2,5 al cabo de una semana de almace-

10 naje.

Ejemplo V

15

Se repite el proceder del ejemplo II, salvo en que al baño de impregnación se le añade un 5% de etilenglicol. Los índices de plegado después de las 24 horas son de 2,3; y al cabo de una semana de 2,5.

20

Ejemplo VI

Se toman muestras del tejido de estambre del ejemplo I, y se impregnan al 70% de captación de cada una de las dos soluciones de impregnación siguientes:

25

(1) 6,1% de monoisopropanolamina + 0,1% de Syn-Fac 905 como agente humectante;

(2) 6,1% de monoisopropanolamina + 20% de etilenglicol y 0,1% de Syn-Fac 905.

30

Después de secar a 93,3°C, y semidecatar con un ciclo de 5 segundos de vapor seguidos de 2 minutos de extracción de



vacío, los tejidos (con un peso de 32 kg) se enrollan en el soporte o tubo de una máquina de teñir de Burlington. A continuación se cierra herméticamente la máquina y se hace pasar SO_2 gaseoso a razón de 15 litros por minuto, corregidos a la presión atmosférica, durante un periodo calculado a base de 0,62 minutos por cada kilogramo de tejido. Esta cantidad de SO_2 da la proporción estequiométrica necesaria para combinarse con la amina. La operación de gaseado se prolonga durante 20 minutos, al cabo de los cuales se deja estar el tejido durante 20 minutos más en la atmósfera cargada de SO_2 del interior de la máquina. A continuación se introduce aire comprimido por la entrada del tubo-soporte, para expulsar el sobrante de SO_2 del tejido antes de sacar el tubo de la máquina.

Las muestras de tejido, después de decatar y de tratar con SO_2 , se analizan buscando el poder reductor (tanto por ciento de SO_2 extraíble), el contenido de amina libre, el pH, el comportamiento al plegado y las propiedades físicas. Estos tejidos se comparan con una muestra de control sin tratar.

TABLA II

Después de impregnar con amina y antes de tratar con SO_2

Solución	Ensayo de Instron		Desgarro en lengüeta (g)	Resist. abrasión flexión (ciclos a rotura)
	Ensayo "grab" a tracción Resistencia (kg)	Alargamiento (%)		
Control	35,3	60,5	1926	---
1	32,0	50,6	1841	741
2	33,3	53,0	1698	925



TABLA III

Después de tratar con SO₂ y de 4 días de maduración

5	Solu- ción	Encogimiento en relajación (%)		Ensayo de Instron Resist ^o .		
		Urdimbre	Trama	Tracción "grab" Resist ^o . Alargt ^o (%)	Desgarro lengüeta (g)	Resist ^o . abrasión flexión (ciclos a rotura)
	Control			35,3	60,5	1926
	1	1,43	3,03	33,0	51,6	1851
	2	1,70	3,17	36,5	58,7	1878

10

TABLA IV

Indices de poder reductor y plegado en seco

15	Solución	% de SO ₂	Indice de plegado en seco después de 4 días
	Control	0	1,0
	1	0,24	3,1
	2	0,23	2,5

20

Ejemplo VII

Unas muestras del tejido del ejemplo I se impregnan al 100% de captación de líquido con cada una de las soluciones siguientes:

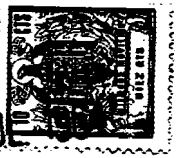
25

- (A) 6,1% de monoisopropanolamina + 20% de etilenglicol + 0,1% de Syn-Fac 905
- (B) 6,1% de monoisopropanolamina + 0,1% de Syn-Fac 905
- (C) 9,15% de monoisopropanolamina + 20% de etilenglicol + 0,1% de Syn-Fac 905
- (D) 9,15% de monoisopropanolamina + 0,1% de Syn-Fac 905

30

299113

72 JUL



- (E) 12,2% de monoisopropanolamina + 20% de etilenglicol + 0,1% de Syn-Fac 905
- (F) 12,2% de monoisopropanolamina + 0,1% de Syn-Fac 905

5 Despues de secar en una estufa mecánica de convección a 93,3°C, se da a los tejidos un acabado lustroso colocándolos en una prensa de Hoffman entre dos trozos de tela directriz de algodón, se prensan al vapor durante 15 segundos y se cuecen durante 60 segundos al vacío. Se retiran entonces algunas muestras para efectuar la medición de pH, determinación del contenido de amina y ensayos físicos. Las muestras restantes se exponen a gas SO₂ hasta que un papel indicador húmedo detecta un claro excedente de gas, al exterior del rollo de tejido. En estas muestras se efectúan luego ensayos de permanencia del plegado, extracciones para 10 determinar el poder reductor, y ensayos físicos.

15

TABLA V

Poder reductor e índice de plegado en seco al cabo de 1 día

20	<u>Solución</u>	<u>% de SO₂</u>	<u>Índice de plegado en seco a 77°C</u>
	A	0,79	4,9
	B	0,46	4,4
	C	0,42	4,0
25	D	0,65	4,5
	E	1,27	5,0
	F	0,47	4,8
	Control	0,0	1,0

299113

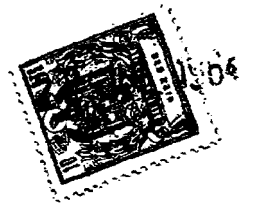


TABLA VI

pH del tejido

5	Solución	Después de impregnar con amina,	Después de tratar
		y antes de tratar con SO ₂	con SO ₂
	Control	5,4 (sin amina)	---
	A	8,1	5,3
	B	9,2	7,5
10	C	9,5	7,7
	D	9,5	7,4
	E	9,6	5,4
	F	9,6	8,9

15

TABLA VII

Ensayos físicos

20	Solución	<u>Ensayo Instron</u>		Desgarro lengueta (g)
		<u>T r a c c i ó n "grab"</u>		
		<u>Resistencia (kg)</u>	<u>Alargat# (%)</u>	
	Después de tratar con amina y acabar, y antes de tratar con SO ₂			
	Control	32,3	44,0	1719
	A	35,3	62,3	1678
25	B	32,6	55,3	1633
	C	33,9	64,1	1524
	D	34,15	60,6	1615
	E	34,5	61,3	1551
	F	32,25	55,6	1488

299113



Después de tratar con SO₂ :

	A	37,05	73,0	1696
	B	38,6	65,3	1814
	C	37,1	68,6	1583
5	D	38,15	70,6	1864
	E	37,85	71,1	1696
	F	38,15	74,3	1746

10 Ejemplo VIII

15 En este ejemplo, las diversas muestras de tejido se tratan previamente con la solución B del ejemplo VII, se secan y acaban en una prensa de Hoffman como en el ejemplo VII. A continuación, se enrolla fuertemente el tejido en el
20 vástago o soporte de una máquina de teñir en paquete, se cierra la máquina y se da entrada al SO₂ por el vástago en diferentes condiciones de presión. Mediante la admisión del SO₂ a un autoclave en el que se ha hecho el vacío, el tejido se impregna con el gas más fácilmente. Además, la presión
25 disminuye al reaccionar el SO₂, proporcionando así al operario un método de controlar la cantidad de SO₂ utilizada por medición de la pérdida de carga.

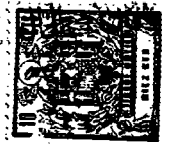
25 En la tabla VIII se indican diversos tratamientos referentes a la máquina de teñir en paquete al vacío y a los índices de plegado obtenidos. Con las iniciales MIPA se designa monoisopropanolamina.



TABLA VIII

Tratamiento número	Descripción del tratamiento	Indice de plegado
5	1 Tratar con 6,0% MIPA; semidecatar en prensa Hoffman; romper vacío de 71 cm con SO ₂ (5 veces)	3,7
	2 Tratar con 6,0% MIPA; semidecatar en máquina de teñir; pasar SO ₂ a 0,7 kg/cm ² de presión	2,3
10	3 Tratar con 6,0% MIPA; semidecatar en máquina de teñir; romper vacío 70 cm con SO ₂ (1 vez)	3,1
	4 Tratar con 6,0% MIPA; semidecatar en máquina de teñir; romper vacío 30 cm con SO ₂ (1 vez)	3,7
15	5 Tratar con 6,0% MIPA; semidecatar en máquina de teñir; romper vacío 20 cm con SO ₂ (1 vez)	3,9
	6 Tratar con 6,0% MIPA; semidecatar en máquina de teñir; romper vacío 20 cm con SO ₂ (1 vez)	3,9
20	7 Tratar con 6,0% MIPA; semidecatar en máquina de teñir; romper vacío 71 cm con SO ₂ ; dejar que suba la presión; romper vacío 47 cm hasta 0 con NH ₃	5,0
25	8 Tratar con 6,0% MIPA; semidecatar en prensa Hoffman; romper vacío 71 cm con SO ₂ ; dejar que suba la presión; romper vacío 46 cm hasta 0 con NH ₃	4,6
30		

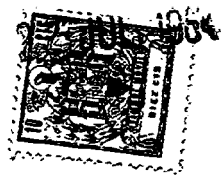
299113



(continuación Tabla VIII)

Tra tamiento número	Descripción del tratamiento	Índice de plegado
5	9 Tratar con 6,0% MIPA; no semidecatar; inyectar SO ₂ a través del tejido a 2 l/min durante 5 minutos; hacer vacío 40 cm durante 10 minutos para purgar	4,0
10	10 Tratar con 6,0% MIPA y 1,0% Synsoft IS; no semidecatar; inyectar SO ₂ a través del tejido a 2 l/min durante 5 min.; madurar durante 5 minutos.; inyectar aire durante 30 minutos	3,5
15	11 No aplicar productos químicos ni semidecatar; inyectar SO ₂ a través del tejido, a 2 l/min durante 5 minutos; no madurar; inyectar NH ₃ y aire hasta que el pH del tejido es 7	1,8
20	12 No aplicar productos químicos ni semidecatar; inyectar SO ₂ a 2 l/min durante 3 min.; cerrar y dejar madurar durante 10 minutos; pasar aire durante 5 minutos; inyectar NH ₃ a través del tejido hasta que el pH de éste es 7	3,4
25	13 No aplicar productos químicos ni semidecatar; inyectar NH ₃ durante 3 min.; cerrar y dejar madurar durante 5 min.; inyectar aire durante 3 min.; inyectar SO ₂ hasta dar pH 7 al tejido	4,3

299143



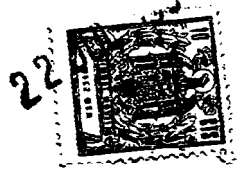
Ejemplo IX

El tejido del ejemplo I se trata como en ejemplo VIII en diversas condiciones de presión en la máquina de teñir en paquete, y con el tejido previamente calentado a diferentes temperaturas. Las condiciones de tratamiento son las que se indican en la tabla IX, mientras en la tabla X se indican el pH del tejido después de tales tratamientos, el poder reductor, diferentes propiedades físicas y comportamientos al plegado, con y sin adición de humedad. Los índices de plegado en húmedo se obtienen mojando el tejido al 40% de humedad antes de plancharlo en la prensa de Hoffman.

TABLA IX

<u>Tratamiento</u>	<u>Descripción</u>
15 G	Tejido tratado con 6% MIPA, impregnado a 100% captación, secado a 93,3°C. Se baja la temperatura a 27,2°C dentro del tejido y se añade SO ₂ . Después de añadir SO ₂ , se sube la temperatura a 37,8°C. Presión al comenzar, 54 mm Hg.
20 H	Tejido tratado con 6% MIPA, impregnado a 100% captación y secado a 93,3°C. Se baja la temperatura a 66,7°C dentro del tejido y se añade SO ₂ . Después de añadir SO ₂ , se sube la temperatura a 83,3°C. Presión al comenzar, 190 mm Hg.
25 I	Tejido tratado con 6% MIPA, impregnado a 100% captación, y secado a 93,3°C. Se sube la temperatura a 94,4°C dentro del tejido y se añade SO ₂ . Después de añadir SO ₂ , se sube la temperatura a 101,1°C. Presión al comenzar, 70 mm Hg.

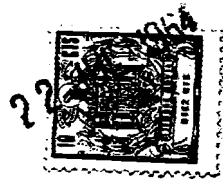
299113



/continuación Tabla IX/

<u>Tratamiento</u>	<u>Descripción</u>
J 5	Tejido tratado con 6% MIPA, impregnado a 100% captación y secado a 93,3°C. Se baja la temperatura a 26,7°C dentro del tejido y se añade SO ₂ . Después de añadir SO ₂ , se sube la temperatura a 37,2°C. Presión al comenzar, 60 mm Hg.
K 10	Tejido tratado con 6% MIPA, impregnado a 100% captación y secado a 93,3°C. Se baja la temperatura a 78,3°C dentro del tejido y se añade SO ₂ . Después de añadir SO ₂ , se sube la temperatura a 79,4°C. Presión al comenzar, 62 mm Hg.
L 15	Tejido tratado con 6% MIPA, impregnado a 100% captación y secado a 93,3°C. Se baja la temperatura a 50°C dentro del tejido y se añade SO ₂ . Después de añadir SO ₂ , se sube la temperatura a 69°C. Presión al comenzar, 58 mm Hg.
M 20	Tejido tratado con 6% MIPA, impregnado a 100% captación y secado a 93,3°C. Se baja la temperatura a 59,4°C dentro del tejido y se añade SO ₂ . Después de añadir SO ₂ , se sube la temperatura a 84°C. Presión al comenzar, 60 mm Hg.
N 25	Tejido tratado con 6% MIPA, impregnado a 100% captación y secado a 93,3°C. Se baja la temperatura a 61,1°C dentro del tejido y se añade SO ₂ . Después de añadir SO ₂ , se sube la temperatura a 71°C. Presión al comenzar, 60 mm Hg.

239113



/continuación Tabla IX/

Tratamiento	Descripción
5	O Tejido tratado con 6% MIPA, impregnado a 100% captación y secado a 93,3°C. Se baja la temperatura a 58,3°C dentro del tejido y se añade SO ₂ . Después de añadir SO ₂ , se sube la temperatura a 79,4°C. Presión al comenzar, 365 mm Hg.
10	P Tejido tratado con 6% MIPA, impregnado a 100% captación y secado a 93,3°C. Se baja la temperatura a 58,9°C dentro del tejido y se añade SO ₂ . Después de añadir SO ₂ , se sube la temperatura a 75°C. Presión al comenzar, 365 mm Hg.
15	Q Tejido tratado con 6% MIPA y 5% etilenglicol, impregnado a 100% captación y secado a 93,3°C. Se baja la temperatura a 63,3°C dentro del tejido y se añade SO ₂ , subiéndose luego la temperatura a 75,6°C. Presión al comenzar, 365 mm Hg.
20	R Tejido tratado con 6% MIPA y 5% etilenglicol, impregnado a 100% captación y secado a 93,3°C. Se baja la temperatura a 65,6°C dentro del tejido y se añade SO ₂ , subiéndose luego la temperatura a 79°C. Presión al comenzar, 365 mm Hg.

299113



TABLA X

Tratamiento parcial con gas

Trata- miento	pH	SO ₂	E n s a y o I n s t r o n			Índices de		
			Desgarro leng. (g)	Tracción Resist ^a	"grab" Alargt ^o (%)	plegado Seco	Húm.	
5	Control	—	1926	29,92	47,0	1,1	2,3	
	G	7,2	1,68	1874	35,18	60,5	3,6	5,0
	H	5,2	2,23	1838	31,87	45,8	3,5	5,0
	I	4,6	1,68	1757	30,00	55,0	3,1	5,0
	J	7,1	1,16	1957	31,33	45,4	2,5	4,9
10	K	7,0	2,24	1844	34,23	50,7	2,9	4,8
	L	7,1	1,13	1913	35,41	54,3	3,8	5,0
	M	7,5	1,10	1868	35,55	52,9	3,6	4,9
	N	7,5	1,78	1825	31,87	53,2	3,9	5,0
	O	7,9	1,67	1803	29,28	48,1	3,8	4,9
15	P	5,6	2,75	1752	31,60	54,2	3,7	4,6
	Q	6,1	2,85	1719	30,00	55,0	3,6	5,0
	R	5,3	2,50	1688	30,74	62,8	3,2	4,6

Ejemplo X

20 El tejido del ejemplo I es semidecatado, arrollado en el tubo perforado de una máquina de teñir en paquete, y herméticamente cerrado como en el ejemplo VIII. La temperatura del tejido es de 25°C cuando se admite el gas amoníaco anhidro en la máquina. Después de subir la temperatura a 40,6°C,

25 se hace pasar aire forzado a través de la máquina durante 10 minutos para expulsar el gas amoníaco, después de lo cual la temperatura ha bajado a 19°C. Con la máquina a una presión de 50 mm Hg, se admite gas SO₂ en la máquina y se continúa hasta que la temperatura llega a 35,6°C. A continuación se

30 purga la máquina con aire como antes, se saca el tubo o vás-



tubo perforado y se miden el pH y el comportamiento al plegado del tejido. El pH es de 4,9, el índice de plegado en seco es de 2,6 y en húmedo de 4,7.

Ejemplo XI

Se repite el proceder del ejemplo X, salvo en que se empieza por añadir gas SO_2 , y se continúa con gas amoníaco anhidro. La temperatura del tejido es de $25^{\circ}C$ antes de la adición de SO_2 y de $33,3^{\circ}C$ cuando se interrumpe la admisión de SO_2 . La temperatura del tejido es de $25^{\circ}C$ y la presión de 57 mm Hg antes de la adición de amoníaco. Al llegar a una temperatura de $46^{\circ}C$ se interrumpe la reacción y se saca de la máquina el tubo perforado, con el tejido, después de purgar con aire. El pH del tejido es de 5,9, el índice de plegado en seco es de 3,2 y en húmedo de 5,0.

Ejemplo XII

El tejido del ejemplo I se impregna con diferentes baños a 80% de captación, y luego es acabado y expuesto a un gas activador como se indica en el ejemplo I. La tabla XI refleja las propiedades de los tejidos así tratados.

299113

22 JUN 1962

TABLA XI

Composición del baño de impregn. (%)	pH del baño de impregnación	Tratamiento con gas	pH antes de tratar con gas	pH después de tratar con gas	Plegado en seco después de 1 hora.	Plegado en seco después de 24 horas.	% SO ₂
H ₂ O	3,0	SO ₂	—	4,8	1,8	1,9	0,728
6,0 MIPA	3,0	"	5,4	4,6	2,2	1,9	0,347
8,2 hexilamina	3,0	"	5,0	4,4	2,3	2,3	1,96
4,9 NH ₄ OH (28%)	7,0	"	4,8	4,4	2,1	2,1	0,912
6,0 MIPA	7,0	"	5,9	4,7	1,8	2,3	1,338
8,2 hexilamina	7,0	"	5,5	4,6	2,1	1,8	1,221
4,9 NH ₄ OH (28%)	10,0	"	4,9	4,4	2,2	2,0	0,803
6,0 MIPA	10,0	"	8,8	8,3	2,2	2,6	0,912
8,2 hexilamina	10,0	"	9,4	6,0	2,7	2,5	2,423
Control sin tratar	—	Ninguno	4,3	—	1,4	1,8	—
5,3 hidróxido de estroncio 8H ₂ O	12,3	SO ₂	9,2	6,0	2,3	2,8	21
1,6 hidróxido sódico	12,1	"	9,0	5,8	3,6	4,2	1,96
3,3 formalina (37%)	4,3	"	7,5	3,0	2,4	2,1	27
7,8 glicolal (3%)	4,5	"	6,9	3,2	1,8	2,1	43
4,9 NH ₄ OH (28%)	10,9	"	7,2	3,1	2,1	2,5	30
8,2 hexilamina	11,2	"	9,6	6,0	4,4	4,5	1,13
8,8 sulfato de amilina	4,5	"	4,4	4,2	1,7	1,8	38
1,6 NaOH	11,9	H ₂ S	10,4	10,1	2,4	3,3	29
6,0 MIPA	11,0	"	9,0	8,9	2,6	3,4	29
Agua	7,5	"	7,4	5,4	1,3	1,8	07
6,0 MIPA	11,0	80 ₂	9,0	6,7	3,6	3,9	83

29913

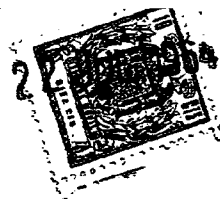


Ejemplo XIII

El tejido del ejemplo I se impregna al 82,0% de captación de líquido con una solución que contiene 6,0% de monoisopropanolamina, 5,0% de etilenglicol y 0,1% de Syn-Fac 905. Después de impregnar, se seca este tejido a 93,3^o-107,2^oC a un 10% aproximadamente de recuperación o "reprise" y se le da una semidecatación de 1,25 minutos de vapor seguidos de 3 minutos de extracción de vacío. Después de semidecatado, el tejido se corta en tiras de 29,5 cm de ancho y 36,6 metros de longitud. Cada muestra de tejido se enrolla individualmente de modo mecánico sobre el vástago o tubo perforado de una máquina de tratamiento con gas, y se intenta mantener la tensión del tejido, a mano, aproximadamente igual de un rollo al siguiente. El tratamiento efectivo con el gas se efectúa por diversos procedimientos, indicados en lo que sigue:

(1) El tejido previamente tratado (1869 gramos) se coloca en la máquina y se calienta a 65,6^oC. El gas de dióxido de azufre se introduce en cantidad (51 g) suficiente para valorar la amina que hay en el tejido, más un exceso suficiente para ocupar los espacios huecos en el tejido y en la máquina. Este material gaseoso se hace circular durante 15 minutos, y a continuación se introduce gas amoníaco en cantidad (7 g) suficiente para valorar el exceso de dióxido de azufre que hay en el sistema. El amoníaco se deja circular durante 5 minutos, al cabo de los cuales se detiene el tratamiento experimental y se saca el tejido de la máquina.

(2) El tejido previamente tratado (1869 g) se coloca en la máquina y se calienta a 28,3^oC. Se introducen entonces



dióxido de azufre y amoniaco gaseosos, en igual sucesión y cantidad que en el caso (1). A lo largo de las orillas del tejido se observa un ligerísimo "nevado" (que se cree debido a la presencia de sulfito y/o bisulfito de amonio.

5 (3) El tejido previamente tratado (1823g) se coloca en la máquina y se calienta a $57,2^{\circ}\text{C}$. En el sistema se introduce dióxido de azufre gaseoso en cantidad (41,4 g) suficiente para valorar la amina que hay en el tejido, más una cantidad suficiente para ocupar los espacios huecos en el tejido. Los
10 gases se hacen circular durante 10 minutos, introduciéndose una cantidad (8,3 g) de gas amoniaco suficiente para valorar el exceso de dióxido de azufre que hay en el sistema. Al cabo de un tiempo adicional de circulación de 10 minutos, se purga el tejido con aire durante 5 minutos.

15 (4) El tejido previamente tratado (1908g) se coloca en la máquina, y se introduce en el sistema dióxido de azufre gaseoso en cantidad (43,0 g) suficiente para valorar la amina que hay en el tejido y ocupar los espacios huecos en éste. Al cabo de 1^o minutos de circulación, se introduce gas amonia-
20 co en cantidad (6,6 g) suficiente para valorar el exceso de dióxido de azufre. Los gases se hacen circular durante 5 minutos más, y durante otros 5 minutos se purga con aire el tejido.

Durante este experimento no se aplica calor alguno. El
25 calor de compresión del aire más el de reacción en las valoraciones ácido-base en cuestión, eleva la temperatura del tejido a $38,9^{\circ}\text{C}$ en el transcurso del experimento.

(5) El tejido previamente tratado (1886 g) se coloca en la máquina, introduciéndose en el sistema dióxido de azufre
30 gaseoso en cantidad (42,5 g) suficiente para valorar la amina

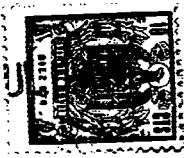


que hay en el tejido y ocupar los espacios huecos en éste. Este gas se hace circular durante 5 minutos, al cabo de los cuales se introduce gas amoniaco en cantidad (6,5 g) suficiente para valorar el exceso de dióxido de azufre. A este punto, la temperatura del tejido es de unos 37,8°C. El tejido se calienta luego a 60°C por medio del sistema eléctrico de caldeo conectado a la máquina. Alcanzada esta temperatura, se hace pasar aire a través del tejido durante 5 minutos.

(6) El tejido previamente tratado (1791 g) se coloca en la máquina y se calienta a 56,7°C. En el sistema se introduce dióxido de azufre gaseoso en cantidad (40,5 g) suficiente para valorar la amina que hay en el tejido y ocupar los espacios huecos en éste. A los 5 minutos de circulación de este gas, se introduce gas amoniaco en cantidad (6,2 g) suficiente para valorar el exceso de dióxido de azufre. Al cabo de otros 5 minutos de circulación, se abre el sistema y se purga el tejido con aire durante 5 minutos más.

(7) El tejido previamente tratado (1920 g) se coloca en la máquina y se calienta a 60°C. Se introduce gas de dióxido de azufre en cantidad (38,4 g) suficiente para valorar la amina que hay en el tejido y ocupar los espacios huecos en éste. Este gas se hace circular durante 5 minutos, al cabo de los cuales se introduce gas amoniaco en cantidad (6,4 g) suficiente para valorar el exceso de dióxido de azufre. Después de otros 5 minutos de circulación, se abre el sistema y se purga el tejido con aire durante 5 minutos más.

(8) El tejido previamente tratado (1874 g) se coloca en la máquina y se calienta a 62,8°C. Se introduce dióxido de azufre gaseoso en cantidad (37,0 g) suficiente para valorar la amina que hay en el tejido. Los gases se hacen circular



durante 5 minutos, introduciéndolo luego gas amoniaco en cantidad (14,0 g) suficiente para valorar todo el dióxido de azufre previamente admitido en el sistema. Se hacen circular los gases durante 5 minutos más, al cabo de los cuales se abre el sistema y se purga el tejido con aire durante otros 5 minutos.

(9) El tejido previamente tratado (1982 g) se coloca en la máquina y se calienta a 62,8°C. El gas de dióxido de azufre se introduce en cantidad (39,5 g) suficiente para valorar la amina que hay en el tejido. Al cabo de 5 minutos de hacer circular este gas, se introduce gas amoniaco en cantidad (10,5 g) correspondiente a la mitad de la necesaria para valorar el dióxido de azufre previamente admitido en el sistema. Estos gases se hacen circular durante 5 minutos, al cabo de los cuales se abre el sistema y se inyecta aire durante 5 minutos más.

(10) El tejido previamente tratado (1883 g) se coloca en la máquina, introduciéndose dióxido de azufre gaseoso en cantidad (38,0g) suficiente para valorar la amina que hay en el tejido. Al cabo de 5 minutos de circulación de este gas, se introduce gas amoniaco en cantidad (3,3 g) sólo suficiente para ocupar los espacios huecos que hay en el tejido. Estos gases se hacen circular durante 5 minutos, y luego se abre el sistema y se purga con aire durante 5 minutos más.

(11) El tejido previamente tratado (2021 g) se coloca en la máquina y se calienta a 57,8°C. En el sistema se admite dióxido de azufre gaseoso en cantidad (40,0 g) suficiente para reaccionar con la amina que hay en el tejido. Este gas se hace circular durante 5 minutos, al cabo de los cuales se introduce gas amoniaco en cantidad (3,6 g) suficiente para



ocupar los espacios huecos en el tejido. Al cabo de 5 minutos más de circulación, se abre el sistema y se purga el tejido con aire durante otros 5 minutos.

Los datos resultantes se reflejan en la tabla XII.

5

TABLA XII

Experimento nº	Indice de plegado en seco, a 77°C		pH del tejido des- pues del tratamiento	
	en 1 día	en 5 días		
10	1	2,7	3,3	6,6
	2	2,4	3,0	6,8
	3	3,9	3,1	6,5
	4	1,9	2,3	6,8
	5	1,9	2,9	6,7
15	6	2,1	2,3	6,4
	7	2,8	2,4	6,2
	8	3,0	2,3	6,5
	9	2,6	2,5	6,5
	10	2,3	2,8	6,5
20	11	1,9	2,4	6,9

Ejemplo XIV

25

El tejido del ejemplo I es tratado con 4,50% de monoiso-propanolamina, 0,10% de Syn-Fac 905 y 7,20% de urea, basados los porcentajes en el peso del tejido.

30

El tejido es secado a 93,3°-107,2°C y semidecatado en una prensa de Hoffman, con 15 segundos de tratamiento al vapor seguidos de 60 segundos de extracción de vacío, contenido

22



entre dos piezas de tela de decatar.

Este tejido, con un peso de 1482 gramos, es luego arrollado en el soporte de una máquina de laboratorio para el tratamiento con gas, colocando en la máquina y calentando a 60°C. Al sistema se le añade gas amoníaco (2,6 g) que se hace circular durante 6 minutos. El exceso de amoníaco se deja escapar al exterior. A continuación se introduce en el sistema dióxido de azufre gaseoso (51,4 g) que, terminada la adición, se hace circular durante 6 minutos. El exceso de este gas de dióxido de azufre se hace salir al exterior.

A continuación se añade de nuevo al sistema amoníaco (1,3 g) que se hace circular durante 6 minutos. Finalmente, se da salida y expulsan los gases durante 10 minutos. Se saca el tejido de la máquina y se prueba.

El índice de plegado en seco inicial es de 3,5. Este índice, al cabo de una semana de maduración en condiciones de ambiente normales, aumentó a 4,3.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América el 6 de Mayo de 1963, con el número 278.359, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- N O T A -

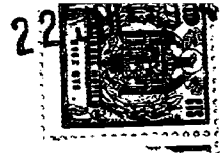
25

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

30

1º.- Un procedimiento para modificar las característi-

205113



cas de fibras queratínicas que comprende poner en contacto
fibras queratínicas con un agente reductor precursor y con
un agente reductor activador químico con lo que dichas fi-
bras quedan caracterizadas por una propensión a la fijación
duradera posterior en una configuración deseada.

5 2º.- Un procedimiento de acuerdo con el punto 1 en que
el agente reductor activador está en un estado gaseoso.

10 3º.- Un procedimiento de acuerdo con el punto 2 en que
las fibras queratínicas son puestas en contacto con el agen-
te reductor precursor antes que con el agente reductor acti-
vador.

15 4º.- Un procedimiento de acuerdo con el punto 3 en que
el agente reductor precursor tiene un pH mayor de 7 como so-
lución en agua al 1%.

5º.- Un procedimiento de acuerdo con el punto 4 en que
el agente reductor activador comprende un agente reductor.

6º.- Un procedimiento de acuerdo con el punto 5 en que
el agente reductor activador comprende SO₂.

20 7º.- Un procedimiento de acuerdo con el punto 2 en que
el precursor está en un estado gaseoso.

25 8º.- Un procedimiento para presensibilizar fibras que-
ratínicas para su fijación duradera posterior que comprende:
1) poner en contacto las fibras queratínicas con un agente
reductor precursor; (2) someter dichas fibras a cualquier ope-
ración de acabado deseada; y 3) exponer luego dichas fibras a
un agente reductor gaseoso activador químico, con lo que di-
chas fibras son presensibilizadas para la fijación duradera
posterior.

30 9º.- Un procedimiento para presensibilizar telas que
contienen fibras queratínicas para la fijación duradera pos-



5 terior mientras se proporciona un acabado deseado a dichas telas que comprende: 1) poner en contacto dicha tela con un agente reductor precursor; 2) comunicar un acabado deseado a dicha tela; y luego 3) exponer dicha tela a un agente reductor gaseoso activador químico, con lo que se retiene un acabado deseado en la tela y con lo que dicha tela resulta presensibilizada para su fijación duradera posterior.

10 10º.- Un procedimiento para presensibilizar telas que contienen fibras queratánicas para su fijación duradera posterior mientras se proporciona un acabado deseado a dicha tela, que comprende: 1) impregnar dicha tela con un agente reductor precursor; 2) secar dicha tela; 3) comunicar un acabado deseado a dicha tela; 4) y exponer luego dicha tela a un agente reductor gaseoso activador químico con lo que se retiene en la tela un acabado deseado y con lo que dicha tela queda presensibilizada para la fijación duradera posterior.

20 11º.- Un procedimiento de acuerdo con el punto 10 en que la tela es secada bajo condiciones relajadas después de la impregnación.

12º.- Un procedimiento de acuerdo con el punto 11 en que la tela es impregnada con una solución acuosa del agente reductor precursor.

25 13º.- Un procedimiento de acuerdo con el punto 12 en que el agente reductor precursor tiene un pH mayor de aproximadamente 7 como solución en agua al 1 %.

14º.- Un procedimiento de acuerdo con el punto 13 en que el agente reductor activador comprende un agente reductor en un estado gaseoso.

30 15º.- Un procedimiento de acuerdo con el punto 14 en

299113



que el agente reductor activador comprende SO_2 .

16^o.— Un procedimiento de acuerdo con el punto 15 en que el agente reductor precursor comprende una amina.

17^o.— Un procedimiento de acuerdo con el punto 16 en que la amina comprende una alcanolamina.

18^o.— Un procedimiento de acuerdo con el punto 11 en que el acabado deseable es comunicado a la tela por una operación de vaporizado.

19^o.— Un procedimiento de acuerdo con el punto 11 en que el agente reductor activador está presente en una cantidad que al menos es sustancialmente equivalente al agente reductor precursor.

20^o.— Un procedimiento de acuerdo con el punto 12 en que se aplica gas amoníaco a la tela después del acabado.

21^o.— Un procedimiento de acuerdo con el punto 20 en que se aplica dióxido de azufre gaseoso a la tela después del acabado.

22^o.— Un procedimiento de acuerdo con el punto 21 en que al menos una parte del gas amoníaco es aplicado a la tela después del tratamiento con dióxido de azufre gaseoso.

23^o.— Un procedimiento de acuerdo con el punto 20 en que la solución de agente reductor precursor contiene una alcanolamina.

24^o.— Un procedimiento de acuerdo con el punto 23 en que el precursor comprende gas amoníaco y el activador comprende SO_2 .

25^o.— Un procedimiento de acuerdo con el punto 24 en que el agente reductor precursor comprende amoníaco.

26^o.— Un procedimiento de acuerdo con el punto 25 en que el agente reductor activador comprende dióxido de azufre.

22



27º.- Un procedimiento de acuerdo con el punto 26 en que al menos una parte del amoníaco es aplicada a la tela después del tratamiento de la misma con dióxido de azufre.

5

28º.- Un procedimiento para modificar las características de fibras queratínicas.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en el dibujo que se acompaña y con los fines que se han especificado.

10

10

Esta Memoria consta de cuarenta y nueve hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 22 JUL 1964

P.A.

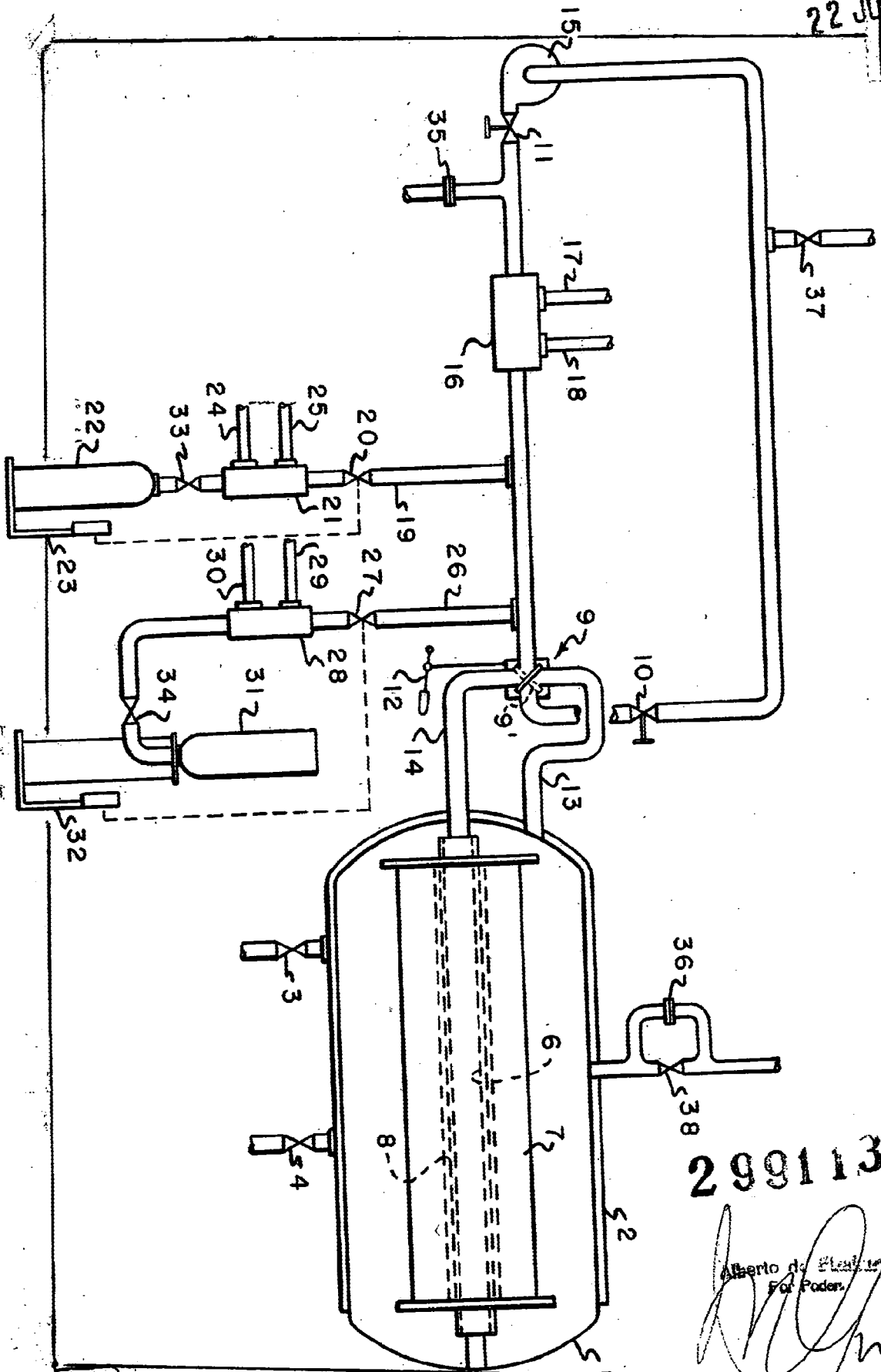
Alberto de Eizaburo
Por Poder

299113

AVS. M On



22 JU



299113

Alberto de Platero
 For Pader.