

14950/14951  
EX-GB-II



405072

nº 405.072

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

por VEINTE años

cuyo privilegio se solicita para España,  
sus territorios y plazas de soberanía, a  
favor de:

WOOL RESEARCH ORGANISATION OF NEW ZEALAND  
(INC.)

entidad neozelandesa, domiciliada en  
Springs Road, Lincoln, nr.Christchurch,  
New Zealand, relativa a:

"PROCEDIMIENTO COMBINADO DE TEÑIDO Y DE-  
POSICION DE POLIMERO PARA FIBRAS PROTEI-  
NICAS"

= = = = =

Inventor: William Stanley Simpson

Prioridades: Solicitudes de patente en Gran Bre-  
taña nos. 32834/71 y 32835/71, am-  
bas de fecha 13 julio 1971.



Int. Cl.<sup>2</sup> D06P, D06M

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimiento para teñir fibras proteínicas y formar polímeros en ellas.

5. Se ha propuesto anteriormente formar polímeros dentro de fibras queratínicas. Sin embargo, los catalizadores empleados en estos procesos son sensibles al oxígeno atmosférico. Además, el polímero se forma tanto en solución como dentro de las fibras, de forma que la maquinaria empleada se obstruye finalmente con depósitos de polímero que son difíciles de eliminar. Estas dificultades han impedido la aplicación industrial del proceso. - - - - -

15. Como resultado de la investigación y de la experimentación se ha descubierto un proceso combinado de teñido y de deposición de polímero para fibras proteínicas que puede realizarse en presencia de aire y en el cual se forma una proporción mucho mayor del polímero dentro de las fibras. - -

20. La presente invención proporciona un procedimiento combinado de teñido y deposición de polímero para fibras proteínicas que comprende aplicar a dichas fibras un colorante soluble o dispersable en agua, por lo menos un monómero olefínico polimerizable, y un catalizador que comprende un compuesto complejado con cobre, hierro, cromo, manganeso, vana-



5. dio, cobalto, níquel o aluminio y una substancia que en presencia de dicho compuesto complejado puede formar iones trihalometilo o radicales libres, preferentemente un ácido trihaloacético, especialmente tricloroacético, o una sal de metal alcalino, amónica o amínica, o un éster del mismo, de metal alcalino. - - - - -

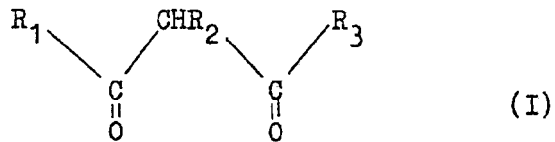
10. El tinte puede aplicarse, antes, durante o después de la etapa de deposición del polímero. Preferentemente, el procedimiento se realiza utilizando un solo líquido de tratamiento y más usualmente el teñido se realiza simultáneamente con la deposición del polímero. Las condiciones para el teñido de igualación son más críticas, en general, que las condiciones para la deposición satisfactoria del polímero, de forma que las condiciones a adoptar para realizar el proceso simultáneo estarán normalmente determinadas por los requisitos para la aplicación de igualación del tinte. El procedimiento se realiza normalmente por calentamiento de las  
15. fibras en presencia del tinte, monómero y catalizador, gradualmente desde la temperatura ambiente a una temperatura del orden de 50-100°C y manteniéndolos a esta temperatura  
20. durante un período de 30 minutos a 2 horas. - - - - -

25. Las fibras proteínicas son preferentemente fibras queratínicas y pueden ser en forma de vellones, cintas peinadas, cintas de carda, borras, hilos e hilados, géneros peludos, géneros no tejidos y géneros de punto. Las fibras queratínicas son preferentemente lana de oveja, virgen o regene



rada, pero pueden ser también derivadas de alpaca, cachemira, mohair, vicuña, guanaco, pelo de camello y llama o mezclas de estos materiales con lana de oveja. El material a tratar puede estar compuesto totalmente por fibras queratínicas o por mezclas de estas fibras con materiales sintéticos fibrosos o filamentosos, tales como poliamidas, poliésteres y poliacrilonitrilo, y con material celulósico y celulósico regenerado. En general, sin embargo, los materiales deben contener por lo menos 30% en peso de fibras queratinosas y se obtienen los mejores resultados con materiales que contengan 100% de fibras queratinosas. - - - - -

Los agentes complejantes que forman un componente del catalizador de la invención son preferentemente tales que constituyan un quelato con el ion metálico. Una clase especialmente útil de estos compuestos es de la fórmula general: - - - - -



en donde R<sub>1</sub> y R<sub>3</sub>, que pueden ser iguales o diferentes, representan cada uno un grupo alquilo, arilo o alcoxi sustituido o no sustituido y R<sub>2</sub> representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo. Los compuestos de la fórmula general I incluyen acetilacetona que es la preferida, hexafluoroacetilacetona, ciclohexano-1,3-diona, benzoilacetona y acetoacetato de etilo. Otros agentes que pueden emplearse incluyen salicilaldehído, furfural, ácido malónico, dipiridil y bigua

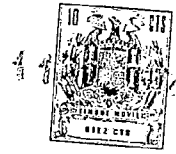


nida. - - - - -

El quelato metálico, que es preferiblemente un com  
ponente del catalizador de la invención, puede aplicarse a las  
fibras en solución acuosa o disolverse en un disolvente orgá  
5. nico, por ejemplo acetona. El acetilacetonato de cobre, por  
ejemplo, se aplica preferentemente como solución en ácido  
tricloroacético o tricloroacetato sódico que contiene, si se  
desea, una pequeña proporción de metanol. Puede utilizarse  
cualquier método convencional para aplicar el quelato, por  
10. ejemplo el fulardeo o el tratamiento en un baño. - - - - -

Un método preferido de aplicar el complejo metáli-  
co que puede utilizarse en solución acuosa comprende formar  
el complejo in situ en las fibras. - - - - -

Según otro aspecto, la invención proporciona un  
15. procedimiento para la deposición de polímero dentro de fibras  
proteínicas que comprende formar un catalizador in situ en  
las fibras tratándolas con un compuesto, soluble en agua, de  
cobre, hierro, cromo, manganeso, vanadio, cobalto, níquel o  
aluminio, un agente complejante y una substancia que en pre-  
20. sencia del quelato metálico puede formar iones trihalometilo  
o radicales libres, preferentemente ácido tricloroacético o  
sus sales amónicas o amínicas de metales alcalinos. Una sal  
soluble en agua del metal y el agente complejante se aplican  
a las fibras en cualquier orden y en etapas separadas y el áci  
25. do tricloroacético se aplica en mezcla con cualquiera de ellos  
o en una tercera etapa. Preferentemente se halla presente un



exceso de ácido tricloroacético a fin de reducir la tendencia del acetilacetato metálico a precipitar. Por ejemplo, las fibras pueden tratarse con una solución acuosa de sulfato de cobre y ácido tricloroacético y entonces con una emulsión acuosa que contiene los monómeros polimerizables y acetilacetona. - - - - -

5. Cuando se aplica un acetilacetato metálico a la fibra, se difunde de forma relativamente lenta de modo que si el tiempo de contacto entre la fibra y la solución de acetilacetato metálico es corto el complejo metálico se infiltra sólo en la capa exterior de la fibra. Luego, el polímero se forma solamente en las capas exteriores de la fibra y las propiedades de la fibra que son más alteradas incluyen la resistencia al encogido, la resistencia a daños por álcalis, el tacto y la resistencia a la abrasión. Con la exposición más prolongada a la solución de acetilacetato metálico el complejo metálico se difunde por toda la fibra y la formación subsiguiente del polímero se halla repartida más uniformemente por la sección transversal de la fibra. En este caso la formación de polímero influencia las propiedades de resistencia a la tracción y las propiedades generales más que las propiedades superficiales. Cuando el acetilacetato se aplica a la lana, un tiempo de contacto de 1 a 15 minutos a 20°C o correspondientemente menor a temperaturas superiores permitirá el tratamiento de las capas exteriores de la fibra mientras que se requiere un tiempo de contacto de por lo menos aproximadamente 30 minutos a una temperatura de

10.

15.

20.

25.



20-100°C para una infiltración completa en la fibra. Cuando el ion metálico y la acetilacetona se aplican a la fibra en etapas separadas e independientes, el ion metálico se difunde rápidamente y la subsiguiente deposición de polímero es

5. substancialmente más uniforme por la sección transversal de la fibra. - - - - -

El catalizador que comprende el acetilacetato metálico y el ácido tricloroacético se modifica por absorción por parte de las fibras queratínicas que parecen actuar como sensibilizantes de la polimerización. Si bien la invención no depende de ninguna teoría en cuanto a su modo de actuar, se considera que en ello se hallan implicados los grupos tiol derivados de aminoácidos, especialmente cistina, de la lana. La formación del polímero tiene por ello substancialmente lugar sólo sobre o dentro de las fibras queratínicas y puede formarse en solución poco o nada de polímero. Este comportamiento puede contrastarse con los procesos de la técnica anterior en los cuales la deposición indeseada de polímero en solución fuera de las fibras queratínicas ha sido una

10.

15.

20.

fuente importante de dificultades. - - - - -

El procedimiento de la invención tiene la ventaja adicional de que puede lograrse un agotado substancialmente completo de los monómeros olefínicos polimerizables a partir de la solución acuosa sobre las fibras queratínicas, dando así lugar al uso económico de los monómeros y simplificando el tratamiento del efluente. - - - - -

25.



- Si bien la concentración metálica óptima sobre la lana depende de una serie de factores, por ejemplo del metal que se utilice, de los monómeros a polimerizar y de las condiciones de reacción, es normal una concentración de catalizador de 10-5000 ppm calculada como acetilacetato metálico sobre el peso de fibra. Cuando se utiliza acetilacetato de cobre, que es el preferido, la concentración es preferentemente de 10-400 ppm. En algunas situaciones es conveniente impregnar la lana con el catalizador como primera etapa y pro
5. vocar la polimerización en una etapa posterior. Tal medida es adecuada, por ejemplo, en el tratamiento en continuo. Cuando se utiliza una solución de acetilacetato de cobre disuelto en una mezcla de tricloroacetato de sodio o ácido tricloroacético y metanol para impregnar la lana, el acetilacetato de cobre se fulardea convenientemente en pequeñas cantidades a una concentración del orden de 0,001 a 0,1 M, a lo que sigue, si se desea, un lavado y se adopta normalmente una gama de concentración similar cuando se impregna con soluciones acuosas de sulfato de cobre, a lo que precede o sigue la acetilacetona. - - - - -
- 10.
- 15.
- 20.

Los tintes deben elegirse según el uso al que deben someterse las fibras tratadas. La reacción de polimerización se realiza normalmente a un pH del orden de 2-5 y cualquier tinte que se agote sobre la lana a partir de la solución acuosa a un pH de dentro de dicha gama es satisfactorio. Tales tintes son normalmente solubles en agua y contienen grupos solubilizantes aniónicos. Así, se pueden utilizar tintes de igualación ácida, tintes de batanado ácido y tin-

25.



tes premetalizados en alfombras y otros usos que implican grandes cantidades de tinte. Los tintes reactivos pueden utilizarse, de manera general, para prendas, géneros para cortinas y otros usos en los cuales la cantidad de tinte empleada es menor y se requiere un alto grado de solidez al lavado y/o al limpiado en seco. - - - - -

Los tintes ácidos pueden aplicarse en presencia de aproximadamente 10% de sal de Glauber sobre el peso del género (p.g.) para fomentar el teñido uniforme o igualado. El tinte puede ser del tipo monoazo o poliazo o puede ser un derivado de trifenilmetano o antraquinona. Los tintes de batanado ácido forman una clase de colorantes que tienen un peso molecular mayor y menos grupos solubilizantes que los tintes de igualación ácida, aunque no hay una distinción rígida entre las dos clases y muchos tintes tienen propiedades intermedias. Los tintes de batanado se aplican normalmente con un pH de 4-5 y puede añadirse, si es necesario, aproximadamente 10% de sal de Glauber p.g. Los tintes premetalizados, que tienen normalmente grupos o,o'-dihidroxiazos, o-amino-o'-hidroxiazos ó o-carboxil-o'-hidroxiazos coordinados con un átomo metálico, por ejemplo cromo o cobalto, pueden emplearse como complejos 1:1 ó 1:2. Cuando se emplean tintes premetalizados, puede ser deseable una concentración mayor de cobre sobre la lana a fin de obtener la deposición satisfactoria del polímero. Los tintes que pueden emplearse incluyen tintes reactivos, es decir los que reaccionan con las fibras y quedan unidos covalentemente con ellas, y tales tin-



tes dan un alto grado de fijación sobre las fibras. Los colorantes que caen dentro de esta clase pueden incorporar los grupos siguientes: epoxi-, etilenimino-, isocianato-, isotiocianato-, ariléster- de ácido carbónico, amido- de ácido propiódico, monocloro- y dicloro- crotonilamino-, cloroacilamino-, acrilamino-, sulfohalo-, éster de ácido sulfúrico, sulfoxi-, átomos lábiles de halógeno, tricloropiridacino-, dicloroquinoxalino-, alilsulfonilo- y ciertos residuos reactivos amónicos o hidroxónicos. - - - - -

10. Son también adecuados los tintes altamente reactivos, por ejemplo los que incorporan un grupo 2:4-diclorotriacilnil-, vinilsulfonil-, 2:3-dicloroquinoxalina- o bromoacilamido. - - - - -

15. Los tintes adecuados de igualación ácida se hallan disponibles comercialmente bajo las siguientes marcas: Acrilan Yellow G, Lissamine Fast Scarlet R, Gibalan Bordeaux EL, Cibalan Brilliant Red BL, Alizarine Fast Blue FP, Cibacrolan Blue 8G, Alizarine Brilliant Sky Blue RCW, Wool Fast Blue HFL, Isolan Olive Green CG, Cibalan Red Brown RL, Patent
20. Brown GR, Cibalan Black 2GL, Lissamine Fast Yellow 2G, Alizarine Light Blue HRL, Alizarine Cyanine Green G, Fast Acid Yellow G, Cibalan Orange RL, Acid Fast Red 3G, Benzyl Red ROC, Erio Cyanine A, Supracid Yellow R, Erio Fast Floxine KL, Erio Fast Blue 2GL, Solophenyl Turquoise Blue GL, Lissamine Fast
25. Red B, Solway Blue PFW 125 y Azo Rubinole 3GP. - - - - -

Los colorantes de batanado adecuados incluyen tin-



tes disponibles bajo las siguientes marcas: Benzyl Fast Yellow GR, Wool Fast Blue B, Alizarine Fast Violet 3R, Irgalan Olive BGL, Alizarine Fast Blue 2B, Alizarine Milling Green B, Irgalan Brown 3BC, Alizarine Milling Blue SC, Polar Brilliant Red 3B, Irganol Blue BS, Coomassie Red PG, Brilliant Alizarine Milling Blue FBL, Lanasyn Brilliant Yellow 5GL. - - - - -

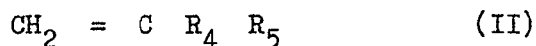
Los tintes premetalizados adecuados que pueden obtenerse comercialmente incluyen: Irgalan Yellow GL, Irgalan Grey BL, Lanasyn Red B1, Neolan Yellow GR 21, Neolan Bordeaux R19, Neolan Black 2G 14, Neolan Blue R19, Palatine Fast Pink BW 16, Palatine Fast Yellow ELN, Palatine Fast Green BL 15, Irganol Yellow 4G LS, Solilan Olive GL, C.1 Acid Green 6Z, Cibalan Orange G, Irgalan Brown GRL, Carbolan Green G 125, Lanasyn Yellow 2RL y Neolan Red BRE. - - - - -

Los tintes reactivos adecuados, comercialmente disponibles incluyen, por ejemplo: Procion Red 2G, Procion Brilliant Red 11-3B, Procion Brilliant Red M-5B, Remazol Brilliant Blue R, Lanazol Blue 3R, Procion Navy Blue 11-3R, Levafix Brilliant Blue E-RL, Remalan Brilliant Blue B and Lanazol Red 5B, Lanazol Yellow 3G, Lanazol Red 6G, Lanazol Blue 3G y Procilan Red G 200. - - - - -

Los tintes de cromo, por ejemplo, Solochrome Black W DFA pueden utilizarse también pero requieren concentraciones superiores de cobre en la lana si debe obtenerse un grado satisfactorio de deposición de polímero. - - - - -



Los monómeros polimerizables que pueden utilizarse son los que son polimerizables en sustancias de fibras queratínicas y son preferentemente de la fórmula general: -



5. en la cual  $\text{R}_4$  representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo o etilo y  $\text{R}_5$  representa un átomo de halógeno, especialmente cloro, un grupo ciano, un grupo fenilo, un grupo de la fórmula  $-\text{COHN}_2$  o el grupo  $-\text{COOR}_6$  en la cual  $\text{R}_6$  representa un grupo alquilo o alqueno en  $\text{C}_{1-3}$ . Los monómeros que dan resultados especialmente buenos incluyen metacrilato de metilo, metacrilato de alilo, acrilato de butilo, acrilonitrilo y estireno. Pueden utilizarse uno o más monómeros polimerizables y pueden utilizarse además uno o más agentes reticulantes, por ejemplo el metacrilato de alilo mencionado anteriormente y también  $\text{N,N}'$ -metilenbisacrilamida, dialilamina o dimetacrilato de etilenglicol. Las mezclas de, por ejemplo, estireno y acrilato de butilo, metacrilato de metilo y acrilato de butilo, estireno y metacrilato de metilo, estireno y acrilamida, estireno y ácido metacrílico, metacrilato de metilo y ácido metacrílico o metacrilato de metilo y acrilamida pueden copolimerizarse sobre la lana con resultados ventajosos. La cantidad de polímero incorporada es preferentemente de 10-80% en adición sobre el peso de fibra, especialmente 40-50% y estas fibras tienen las propiedades más deseables. - - -
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

Las propiedades impartidas a las fibras de lana tratadas con polímero dependen de la dureza del polímero dep



- sitado en ellas. Las durezas de los diferentes polímeros pueden relacionarse con sus temperaturas de transición al estado vítreo ( $T_g$ ) es decir la temperatura a la cual pasan rápidamente de un estado relativamente rígido a un estado flexible.
5. Los monómeros depositados y sus correspondientes proporciones pueden elegirse según las durezas deseadas. Un polímero duro puede impartir un tacto crespado y elástico a la lana para un pelo de alfombra pero puede perjudicar la elasticidad suficientemente para hacer que la lana tratada sea difícil de hilar. Un polímero blando puede impartir un buen tacto pero, si se aplica en un grado excesivo, puede ablandar la lana y perjudicar sus características de resistencia al ensuciado. Hablando de manera general, las propiedades más satisfactorias de la lana a tratar se obtienen cuando el polímero depositado en la misma tiene una temperatura de transición al estado vítreo de  $0-60^{\circ}\text{C}$  ( $273-333^{\circ}\text{K}$ ). Por ejemplo, el polibutilacrilato es un polímero blando ( $T_g = 218^{\circ}\text{K}$ ) mientras que el polimetilmetacrilato ( $T_g = 378$ ) y el poliestireno ( $T_g = 373$ ) son polímeros duros. Sin embargo, los copolímeros de 4 partes de polimetilmetacrilato o poliestireno con 1 parte de polibutilacrilato tienen temperaturas de transición al estado vítreo de  $275^{\circ}\text{K}$  y  $330^{\circ}\text{K}$  respectivamente y se hallan dentro de la gama preferida. - - - - -
- 10.
- 15.
- 20.

25. La incorporación de grandes cantidades de grupos ácidos, por ejemplo 50%, en adición sobre el peso de grupos derivados de ácido metacrílico, puede dar a la lana propiedades de resistencia al tinte y las cantidades menores dan mejoras importantes en las propiedades antiestáticas y de resis



tencia a la suciedad. Pueden incorporarse grupos básicos, por ejemplo acrilamida, que actúan como agentes antiestáticos y confieren propiedades de teñido diferencial. - - - - -

El monómero polimerizable puede añadirse directamente si es soluble en agua; en caso contrario se añade como una emulsión acuosa utilizando cualquier agente emulsionante conveniente. Puede utilizarse la maquinaria convencional para teñir textiles y prendas con líquidos incluyendo, por ejemplo, un equipo de teñido de plegadores, maquinaria de teñido de bobinas, maquinaria de teñido de madejas y maquinaria de teñido de cintas peinadas. - - - - -

Como se ha indicado anteriormente, las fibras pueden tratarse en cualquier fase durante la fabricación, pero el tratamiento de la lana abierta demuestra proporcionar especiales ventajas económicas. La lana puede hallarse dispuesta en fieltros aglomerados con agujas utilizando, si se requiere, un cañamazo textil como soporte. La lana abierta puede también ser en forma de hilo, que puede hallarse tejido o tricotado formando géneros, incluyendo géneros peludos constituidos por mechales. El hilo puede también utilizarse en la fabricación de alfombras tejidas o con mechones y tales alfombras presentan una mejor resistencia al desgaste. - - - - -

Se ha hallado que el tratamiento de polímero de la invención mejora las propiedades de fijación del hilo y esto promete ser de importancia particular en el campo de los hilos para alfombras en los cuales las propiedades de fijación



son especialmente importantes. Las mejores propiedades de fi  
jiación significan que las fibras tratadas se comportan muy sa  
 tisfactoriamente en cuanto al rizado. La patente británica  
 nº 1.198.613 describe un método de producción de fibras tex  
 5. tiles que comprende hacer avanzar una mecha no doblada de  
 fibras textiles a una primera velocidad entre un par de pri-  
 meras superficies, de las cuales por lo menos una se está  
 moviendo, dejar que la mecha pase sin soporte a través de una  
 zona de doblado entre la salida de las primeras superficies  
 10. y la entrada a un par de segundas superficies que están espa  
 ciadas substancialmente paralelas, de las cuales por lo me-  
 nos una se está moviendo, y sujetar y retener o transportar  
 las fibras dobladas entre el par de segundas superficies ale  
 jándolas de la zona de doblado a una segunda velocidad más  
 15. lenta que la primera, siendo la zona de doblado tan corta  
 que las fibras son dobladas en la entrada de las segundas su  
 perficies en pliegues u ondas simples que tienen una ampli-  
 tud y paso que dependen del espaciado entre las superficies  
 espaciadas y de la relación de la segunda velocidad a la pri  
 20. mera. El procedimiento de esta patente británica es especial-  
 mente ventajoso debido a que minimiza el daño a las fibras.  
 El rizado puede realizarse ya sea antes o después del trata-  
 miento de la presente invención. Las modificaciones del pro-  
 cedimiento de rizado que pueden utilizarse con ventaja se des  
 25. criben en las solicitudes de patentes británicas nos.  
 46104/68 y 7007/71. - - - - -

La invención se ilustra por medio de los siguientes  
 Ejemplos. - - - - -



EJEMPLO I

- Un hilado de lana de Nueva Zelanda, en vellón, de calidad 48, hilado con el sistema de semipeinado a un número Dellsbury de 2/75 y que tiene un torcido S de 3,5 vueltas por pulgada (aprox., 25,4 mm) en estado no doblado y un torcido de doblado de 3,5 vueltas por pulgada, en la dirección Z, se dispuso en madejas de 1 metro de largo y de 0,5 libras de peso (aprox., 0,226 kg). Se introdujo un peso de 30 libras (aprox., 13,6 kg) de madejas de hilo en una máquina de teñir madejas "Plus-Flo" de 35 libras (aprox., 15,9 kg) de capacidad. La máquina se cerró por medio de tapones de caucho provistos de aberturas de muestreo. La máquina se llenó de agua y la lana se descrudó durante 5 minutos en 0,1% de "Lissapol N", un detergente no iónico, a 40°C. El agua se hace pasar al ternativamente hacia arriba y hacia abajo a través de la lana, 5 minutos en cada dirección. - - - - -
- 5.
- 10.
- 15.

- Después del descrudado, se disolvieron metanol (150 g), sulfato de cobre hidratado (30 g) y Benzyl Red GR (116 g) en una mezcla al 1:1 de agua e Irgasol SW (25 cc) que es un agente de igualación del colorante. La mezcla se hizo circular a través de la lana al tiempo que se elevaba la temperatura aproximadamente a 2°C/min hasta 68°C. Cuando la temperatura hubo alcanzado 50°C se añadió ácido tricloroacético (500 g) en agua. Se añadió una emulsión de metacrilato de metilo (11,5 libras, es decir unos 5,2 kg), acrilato de butilo (3,5 libras, es decir unos 1,6 kg), acetilacetona (50 cc), Triton X 165 (1,5 libras, es decir unos 0,68 kg) un agente emulsionante,
- 20.
- 25.



y agua (6,8 litros). No se requirió calentamiento adicional al vapor para mantener la temperatura deseada de 68-72°C pues to que la polimerización era suficientemente exotérmica para compensar las pérdidas de calor. Después de 1,5 horas a esta

5. temperatura la solución se muestreó. De manera general tanto el colorante como los monómeros estaban completamente agotados, pero si no lo estaban la temperatura se elevaba a 80-95°C durante 15 minutos para completar el proceso. La máquina se vació de líquido y la lana se lavó entonces con agua

10. fría durante otros 15 minutos, se hidroextrajo y se secó. - -

La lana tratada de esta manera resulta tener un aumento de peso de 14,7 libras (aprox., 6,6 kg) medido en seco, que representa 98% de los monómeros consumidos. La discrepancia entre la cantidad de polímero depositada sobre

15. la lana y la cantidad inicialmente añadida puede explicarse por la presencia de 2% de impureza en los monómeros. - - - -

Los hilos tratados se bobinaron en conos y se utilizaron para alfombras de mechones o tejidas. La comparación de tales alfombras con las de construcción similar y de similar peso de pelo pero de hilos de lana no tratada demostró

20. que los hilos tratados aumentan la resistencia a la abrasión y la vida de desgaste de la alfombra. - - - - -

Se han empleado, en vez de Benzyl Red GR los siguientes tintes (denominados por su número del Colour Index y su estructura química representada en la anexa lámina de dibujos):

25. - - - - -



	<u>Nº. C. I.</u>	<u>Fórmula</u>	<u>Color</u>
	18965	Fig. 1	Amarillo
	22910	Fig. 2	Amarillo
	19010	Fig. 3 (como complejo de cromo 1:1)	Amarillo
5.	20170	Fig. 4	Anaranjado
	14895	Fig. 5	Rojo
	27290	Fig. 6	Rojo
	18810	Fig. 7 (como complejo de cromo al 1:1)	Rojo
	63010	Fig. 8	Azul
10.	62105	Fig. 9	Azul
	13405	Fig. 10	Azul
	26400	Fig. 11	Azul
	14880	Fig. 12 (como complejo de cromo al 1:1)	Azul
	61570	Fig. 13	Verde
15.	13361	Fig. 14 (como complejo de cromo al 1:1)	Verde
	17605	Fig. 15	Marrón

EJEMPLO II

Se repitió el proceso del Ejemplo I excepto que se sustituyó el  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  por 50 g de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . El incremento resultante del peso del hilo era de 13,8 libras (aprox., 6,2 kg), representando 92% de los monómeros consumidos. El hilo tratado tenía un tono anaranjado-rojo. - - - - -

EJEMPLO III

Se siguió el proceso del Ejemplo II excepto que al final del tratamiento combinado de teñido y polimerización



5. se añadió etilendiamina ácido tetracético (40 g) para contra-  
 rrestar el efecto de la sal férrica sobre el color. El hilo  
 resultante era anaranjado-rojo brillante y era tan brillante  
 pero ligeramente más anaranjado que un hilo de lana no tra-  
 tado que contenía la misma cantidad del mismo colorante. - - -

EJEMPLO IV

10. Se trató una muestra de 25 g del hilo de lana des-  
 crudado del Ejemplo I a una relación de líquidos de 15:1 en  
 una máquina de teñir del laboratorio Jeffreys con una solu-  
 ción acuosa que contenía: - - - - -

	Sulfato de cobre	0,15% respecto al peso de fibras (p.f.)
	Acetilacetona	0,15% p.f.
	Acido tricloroacético	1,5 g/litro
	Acido acético	3,0% p.f.
15.	Sal de Glauber	10,0% p.f.
	Erio Fast Blue 2 GL	1,0% p.f.

El Erio Fast Blue 2GL es un tinte de igualación ácida fabri-  
 cado por Ciba-Geigy A.G. - - - - -

20. Se añadió entonces una emulsión acuosa que tenía  
 la siguiente composición: - - - - -

Metacrilato de metilo	40% p.f.
Acrilato de butilo	5% p.f.
Acido metacrílico	5% p.f.
Dispersol PR	2,5% p.f.



5. El Dispersol PR es un agente emulsionante fabrica do por I.C.I. La mezcla se calentó a 100°C durante un perío do de 45 minutos y se mantuvo a ebullición durante otros 40 minutos. Al final de este tiempo todos los monómeros ha bían polimerizado dentro de la lana y la lana se había teñi do con un color azul igualado. Se han utilizado los siguien tes otros tintes de igualación ácida en vez del Erio Fast Blue con resultados similares. - - - - -

- |     |                           |          |
|-----|---------------------------|----------|
|     | Lissamine Fast Yellow 2G  | (I.C.I.) |
| 10. | Alizarine Light Blue HRL  | (Sandoz) |
|     | Alizarine Cyanine Green G | (Bayer)  |

EJEMPLO V

15. Se siguió el método del Ejemplo IV excepto que la sal de Glauber y el Erio Fast Blue se omitieron y en su lu gar se utilizó 1% p.f. de Irgasol SW (agente de igualación), 1,2% p.f. de Irgalan Yellow GL y 0,050% de Irgalan Grey BL (tintes premetalizados). Se obtuvo un teñido amarillo exce lente del hilo con agotado completo de los monómeros en el hilo. - - - - -

EJEMPLO VI

20. Se siguió el método del Ejemplo IV excepto que la sal de Glauber y el Erio Fast Blue se omitieron y en su lu gar se utilizó 3% p.f. de Lanazol Scarlet 2R (tinte reactivo) y 0,5% p.f. de Albegal B. La mezcla monomérica era una emul-



5. sión al 5:1 de estireno y acrilato de butilo. El hilo teñido se lavó con amoníaco acuoso al 1% durante 15 minutos con una relación de líquidos de 1:15 para eliminar el tinte no reaccionado. Se produjo un hilo teñido de escarlata con completo agotado de los monómeros sobre el hilo. - - - - -

Los siguientes tintes reactivos con las fibras (identificados por el número del Colour Index; y su fórmula química representada en la anexa lámina de dibujos) se han empleado en vez de Lanazol 2R: - - - - -

10.	<u>Nº. C. I.</u>	<u>Fórmula</u>	<u>Color</u>
	17916	Fig. 16 - B = metal	Negro
	61205	Fig. 17	Azul
	18158	Fig. 18	Rojo
	61200	Fig. 19	Azul
15.	26440	Fig. 20	Marrón
	74460	Fig. 21 (P indica en la fórmula ftalocianina de cobre)	Azul
	18852	Fig. 22	Amarillo

EJEMPLO VII

20. Un velo de fibras de lana se saca de una máquina cardadora y se punzona para producir un velo consolidado. Diez libras (aprox., 4,5 kg) del último se arrollan sobre el plegador de una máquina de teñir por plegadores y se tratan como en el Ejemplo I, ajustando la cantidad de todos los productos químicos en proporción al tamaño de la muestra. El fiel

25.



tro punzonado tratado demuestra tener un aumento de peso de 51%. Su resistencia a la abrasión según se mide en una máquina de abrasión de alfombras WIRA aumentó un 200% en comparación con una muestra no tratada. Los ensayos de encogido en una máquina de lavado International Cubex de 15 litros indicaron una reducción del encogido por afieltrado en superficie de 42% a 7% después de lavado durante 1 hora. - - -

EJEMPLO VIII

Se cargan 30 libras (aprox., 13,6 kg) de lana mestiza de Nueva Zelanda, de calidad 48, en una máquina teñidora Celcon y se tratan exactamente como en el Ejemplo I. Se halla que aproximadamente 97-98% de los monómeros se polimerizan dentro de las fibras. - - - - -

EJEMPLO IX

Se tratan 25 g de la lana abierta descrudada del Ejemplo II a una relación de líquidos de 15:1 en una máquina Jeffreys con una solución acuosa que contiene: - - - - -

	Sulfato de cobre	0,72% p.f.
	Acetilacetona	0,15% p.f.
20.	Acido tricloroacético	1,5 g/litro
	Acido acético	4,0% p.f.
	Sal de Glauber	10,0% p.f.
	Solochrome Black PV (I.C.I.)	5,0% p.f.

La mezcla se trató entonces con una emulsión monomérica acuosa



que contenía: - - - - -

Estireno	50,0% p.f.
Acrilato de butilo	10,0% p.f.
Dispersol PR	2,5% p.f.

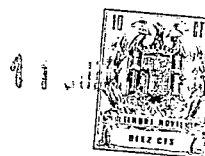
5. El contenido de la máquina se llevó entonces hasta la ebullición durante un período de 45 minutos e hirvió durante un período de 30 minutos. Se añadió entonces ácido fórmico (1% p.f.) y la ebullición prosiguió durante otros 30 minutos. Se añadió entonces dicromato potásico (2% p.f.) y la mezcla se
10. hirvió durante otros 30 minutos. La polimerización era del 95-98% de la teórica y se produjo en las fibras un excelente tono negro. - - - - -

- El Ejemplo se repitió utilizando Solochrome Black WDFa (tinte de cromo) en vez de Solochrome Black PV (tinte premetalizado) y se obtuvieron de nuevo resultados excelentes. - - - - -
- 15.

Se realizaron los siguientes experimentos comparativos para determinar que monómeros podían polimerizarse fácilmente con la lana. - - - - -

20. Se introdujo una cantidad adecuada de fibras de lana abierta en cierto número de tubos de ensayo y se añadió una solución acuosa de la composición siguiente: - - - - -

$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	0,075% p.f.
Acetilacetona	0,15% p.f.



Acido tricloroacético                    0,15% p.f.  
 Acido acético                                0,05% p.f.

5. El monómero se añadió directamente si era soluble en agua y si no lo era se añadió como una emulsión acuosa, siendo la relación de líquidos de cada tubo de muestra de 15:1 y la polimerización se realizó durante 1,5 horas a 70°C. La absorción máxima de polímero en cada caso fué de 73% basado en el peso en seco del género. - - - - -

Se obtuvieron los siguientes resultados: - - - - -

10.	Monómero	Porcentaje de conversión
	Metacrilato de metilo (MMA)	99,5
	Metacrilato de alilo	93,5
	Metacrilato de butilo	91,0
	Acrilato de metilo	68,0
15.	Acrilato de etilo	60
	Acrilato de butilo (BA)	82
	Acrilato de 2-etilhexilo	42,5
	Acido acrílico	14,7
	Acido metacrílico	58,5
20.	Acido itacónico	7,5
	Acido p-estirensulfónico	0
	Acido cinámico	0
	Acrilonitrilo	35,0
	Estireno	100



	Acrilamida	36,5
	Metilolacrilamida	36
	Metilenbisacrilamida	21,5
	Alilamina	0
5.	Dialilamina	49,5
	Acetato de vinilo	18
	Dimetacrilato de glicol	44
	MMA/estireno al 1:1	98
	Estireno/BA al 4:1	99
10.	Acrilamida/estireno al 1:1	62,5
	Acido metacrílico/estireno al 1:1	98
	MMA/acido metacrílico al 1:1	89
	MMA/acrilamida al 1:1	62,5

15. Cualquier monómero que polimerice hasta un grado de 30% o más en el sistema anterior en donde no había agitación es susceptible de ser satisfactorio como componente principal de un tratamiento a escala comercial utilizando un sistema de circulación forzada. - - - - -

N O T A

20. Se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las siguientes: - -

R E I V I N D I C A C I O N E S

1.- Procedimiento combinado de teñido y deposición de polímero para fibras proteínicas, caracterizado porque las





5. fibras se sumergen en un baño o en varios baños sucesivos que contienen, conjunta o separadamente, un tinte, por lo menos un monómero olefínico polimerizable, un complejo de cobre, hierro, cromo, manganeso, vanadio, cobalto, níquel o aluminio y una fuente de iones o radicales libres trihalometilo, porque el complejo de metal y la fuente de iones o radicales trihalometilo interaccionan para formar un catalizador de polimerización, y porque se deposita un polímero sobre las fibras por polimerización del monómero bajo el efecto de dicho catalizador, antes, después o simultáneamente con la deposición del tinte. - - - - -

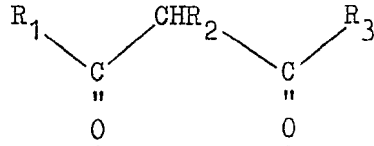
10.

15. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la fuente de iones o radicales trihalometilo es un ácido trihaloacético, preferentemente ácido tricloroacético, o una sal de metal alcalino, amónica o amínica o un éster del mismo. - - - - -

20. 3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque las fibras en presencia del tinte, el monómero y el catalizador se calientan gradualmente en un baño líquido desde la temperatura ambiente a una temperatura de 50-100°C y se mantienen a esta temperatura durante un período de 30 minutos a 2 horas. - - - - -

25. 4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el complejo se forma con un agente quelatante de la fórmula general - - - - -



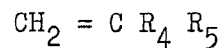


en la cual  $R_1$  y  $R_3$ , que pueden ser iguales o diferentes, re-  
 presentan cada uno un grupo alquilo, arilo o alcoxi substi-  
 tuido o insustituido y  $R_2$  representa un átomo de hidrógeno  
 o un grupo alquilo. - - - - -

5.                    5.- Procedimiento según la reivindicación 4, ca-  
 racterizado porque el complejo es acetilacetonato de cobre.

10.                    6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a  
 5, caracterizado porque las fibras se sumergen en un solo  
 baño o en baños sucesivos que contienen un compuesto del me-  
 tal y un agente complejante del mismo, por lo que se forma  
 el complejo in situ, en las fibras. - - - - -

7.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a  
 6, caracterizado porque los monómeros polimerizables son de  
 la fórmula general - - - - -



15.                    en la cual  $R_4$  representa un átomo de hidrógeno o un grupo  
 metilo o etilo y  $R_5$  representa un átomo de halógeno, un gru-  
 po ciano, un grupo fenilo, un grupo de la fórmula  $-CONH_2$  o  
 un grupo  $-COOR_6$ , en la cual  $R_6$  representa un grupo alquilo  
 o alquenoilo con  $C_{1-3}$ . - - - - -





8.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque el monómero comprende metacrilato de metilo, metacrilato de alilo, acrilato de butilo, acrilonitrilo o estireno. - - - - -

5. 9.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque la polimerización se prosigue hasta que del 10 al 80% de dicho monómero, basado en el peso de las fibras, sea depositado dentro de las fibras. - - - - -

10. 10.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque el monómero se prepara eligiendo monómeros individuales tales que el polímero depositado en la lana tenga una temperatura de transición al estado vítreo del orden de 10-60°C. - - - - -

15. 11.- "PROCEDIMIENTO COMBINADO DE TEÑIDO Y DEPOSICION DE POLIMERO PARA FIBRAS PROTEINICAS". - - - - -

Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de veintiocho hojas, foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras, y de dos láminas de dibujos que la ilustran.

BARCELONA, 11 JUL. 1972  
P.A. M. CURELL SUÑOL

maf.



Fig. 1

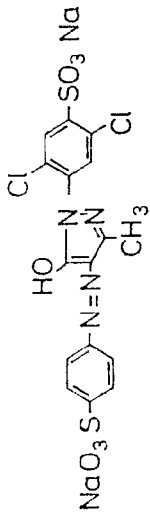


Fig. 2

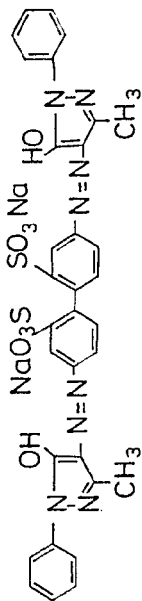


Fig. 3

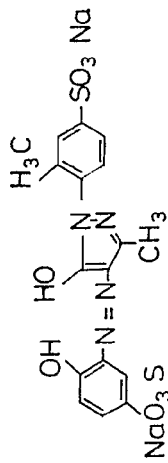


Fig. 4

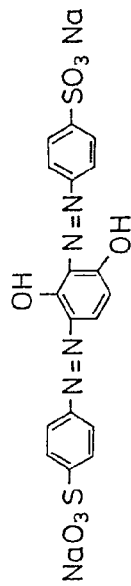


Fig. 5

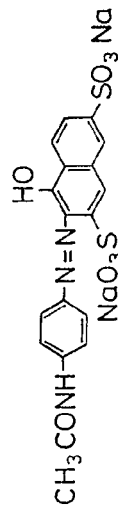


Fig. 11

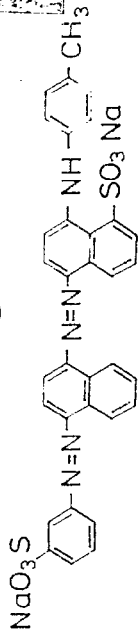


Fig. 6

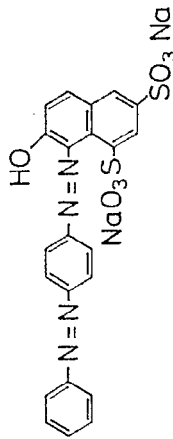


Fig. 7

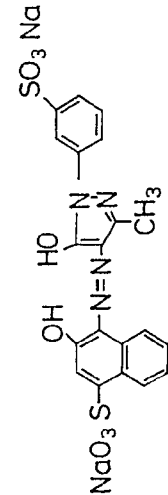


Fig. 8

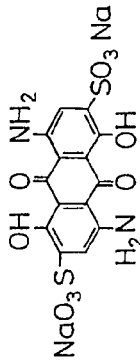


Fig. 9

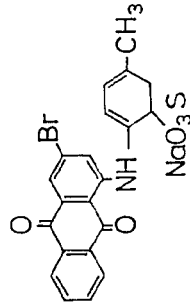


Fig. 10

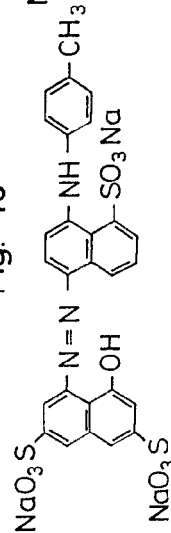


Fig. 12

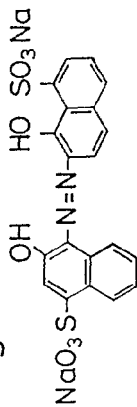


Fig. 13

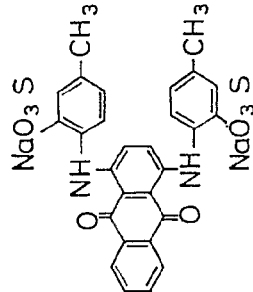


Fig. 14

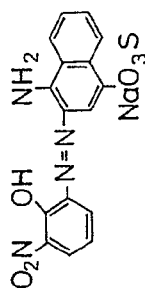


Fig. 15

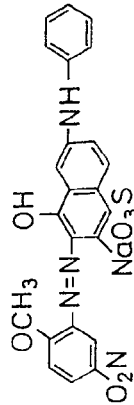


Fig. 16

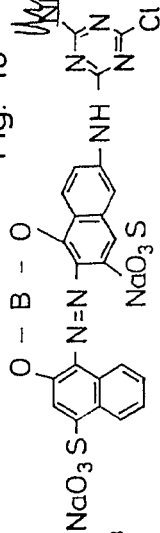


Fig. 1

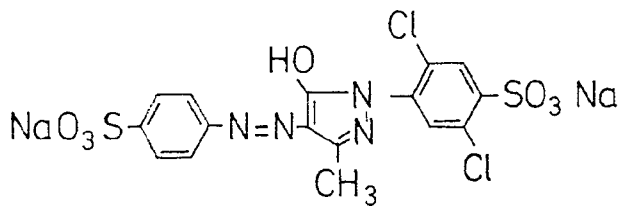


Fig. 2

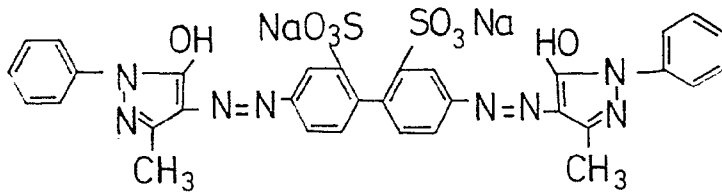


Fig. 3

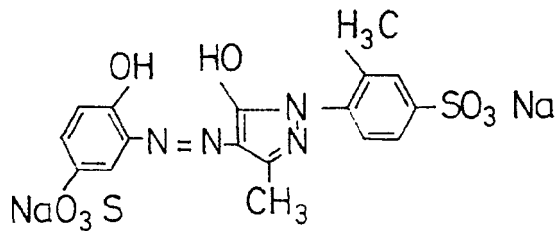


Fig. 4

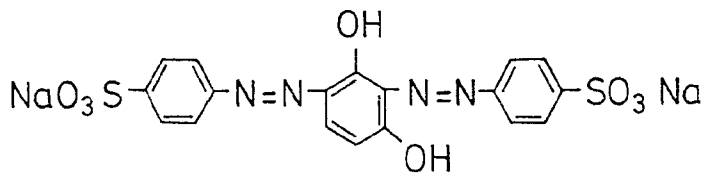


Fig. 5

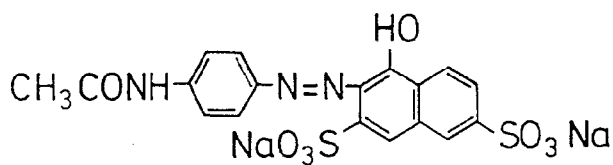


Fig. 6

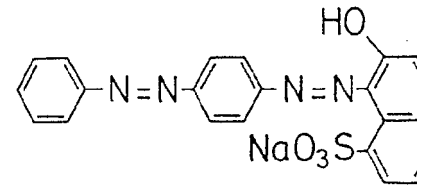


Fig. 7

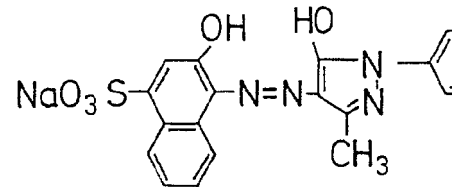


Fig. 8

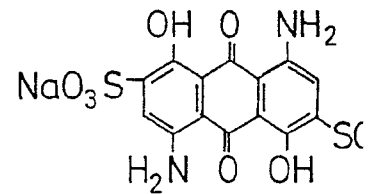


Fig. 9

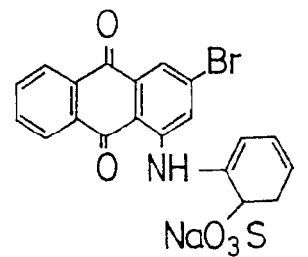


Fig. 10

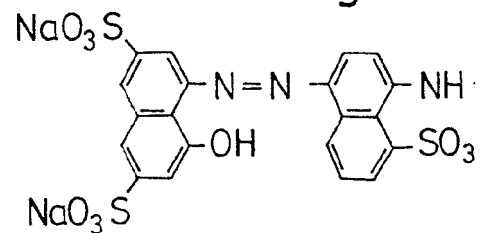


Fig. 11

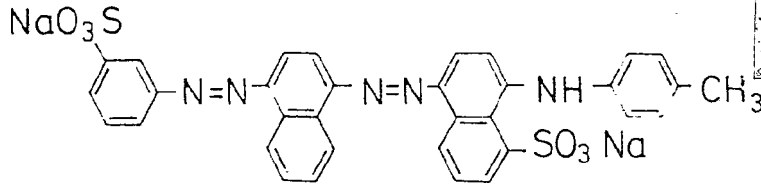


Fig. 12

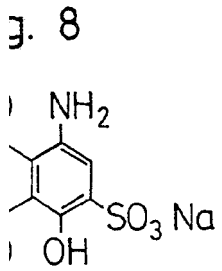
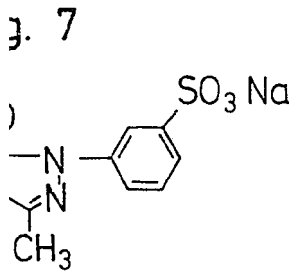
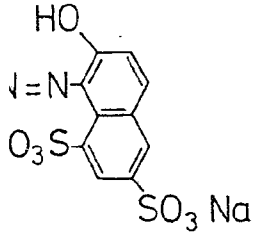
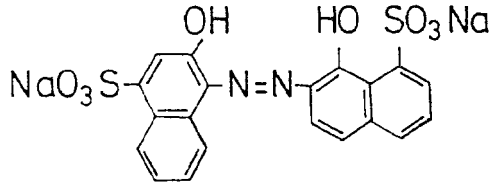


Fig. 9

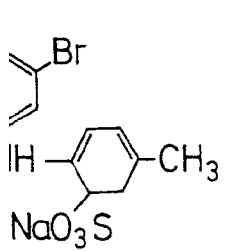


Fig. 10

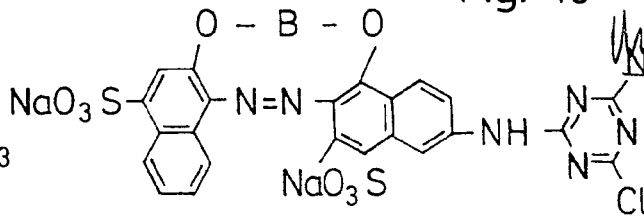


Fig. 11

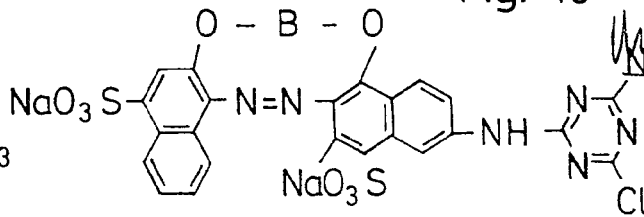


Fig. 12

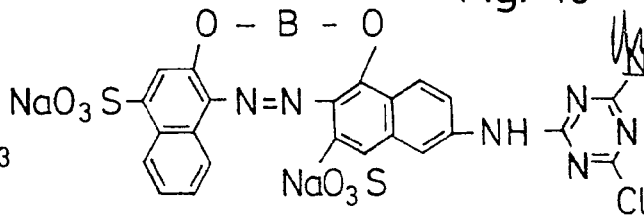


Fig. 13

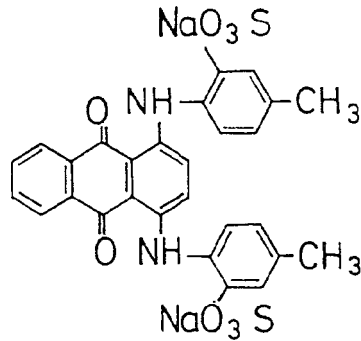


Fig. 14

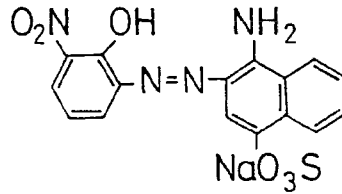


Fig. 15

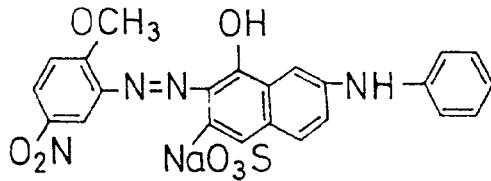
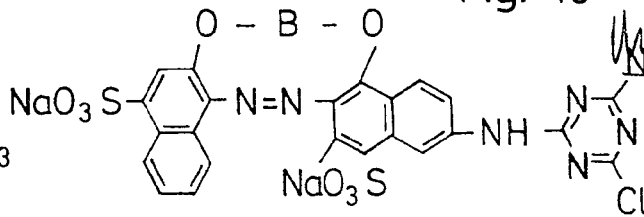


Fig. 16



*Handwritten signature*



Fig. 17

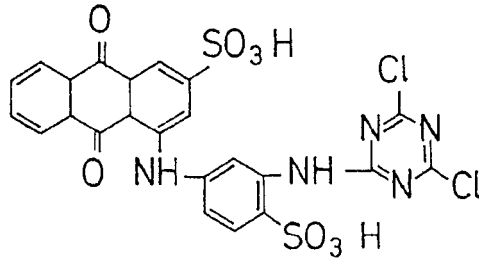


Fig. 18

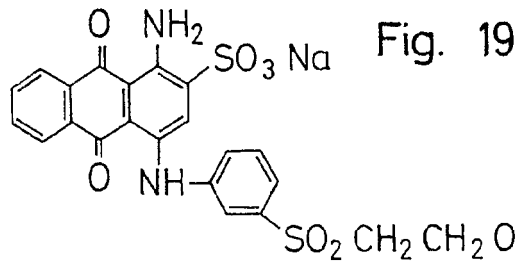
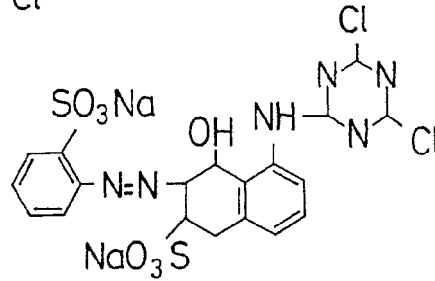


Fig. 19

Fig. 20

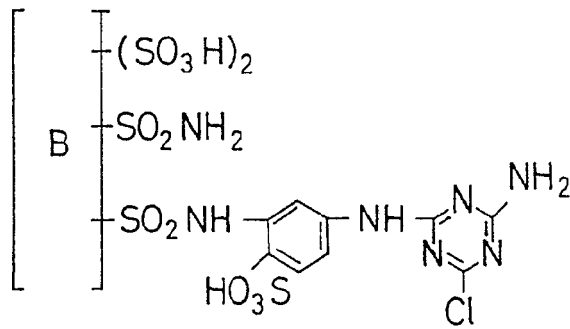
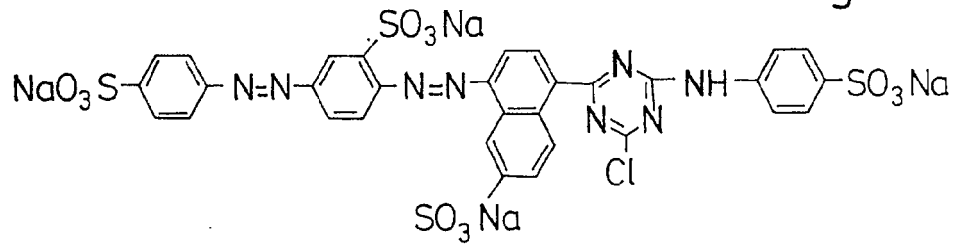


Fig. ~~21~~ 22

Fig. 22

