



CONCEDIDA

NUMERO	464346
FECHA DE PRESENTACION	22. NOV. 1977

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
P 26 53 919.5	27.11.76	Rep. Fed. Al.
P 27 41 266.4	14.9.77	"
P 27 41 267.5	14.9.77	"
P 27 47 699.9	25.10.77	"
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	DOGP	
54 TITULO DE LA INVENCION		
"PROCEDIMIENTO PARA TEÑIR GENEROS DE MALLAS Y TEJIDOS"		
71 SOLICITANTE (S)		
HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT		(76/F 279K)
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
D-6230 Frankfurt/Main 80, República Federal Alemana		
72 INVENTOR (ES)		
Dr. Hans-Ulrich von der Eltz, Joachim Walter Lehmann, Erwin Ungermann, Edwin Hümmüller, Dr. Karl-Heinz Keil y Dr. Joachim Ribka		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
D. FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ		(P.- 67.370)

5 JUL. 1978

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.
CONCESE COMO PRIMERA PAGINA DE LA MEMORIA

1 El presente invento concierne a un procedimiento de tinción en baño corto para géneros en pieza a base de fibras celulósicas en forma de cuerda.

5 La tinción de tejidos de punto a base de fibras celulósicas en forma de cuerda se efectúa predominantemente en barcas de torniquete, en parte en las de tipo constructivo especial, en proporciones de baño superiores a 1:10, la mayor parte de las veces entre 1:20 y 1:30, según el procedimiento de tinción por impregnación con agotamiento del baño. Estas elevadas proporciones de baño han sido hasta ahora necesarias debido a la elevada sensibilidad del género de malla frente a la sollicitación mecánica al moverse sobre la barca de torniquete y al requisito de producir tinciones uniformes. A causa de las experiencias y ensayos realizados durante largos años, en la práctica se pensaba que sólo en el caso de un género flotante en el baño se podían evitar pliegues por movimiento y sobre todo los temidos lugares de rozamiento. Acerca de ello se ha afirmado que solo el género flotante era suficientemente descargado del peso de los bucles y lazos superpuestos de las cuerdas de género y podía ser transportado desde la devanadera correctamente y sin deformación de las mallas. Además, se sustentaba la opinión de que sólo en proporciones de baño grandes se garantizaba un suficiente traslado de los pliegues en las cuerdas, la cual es condición pre-

10

15

20

25

1 via para evitar pliegues por movimiento.

Intentos con la misión de disminuir a valores numéricos por debajo de 1:15 la proporción de baño al teñir género en pieza en forma de cuerda a base de fibras celulósicas en la barca de torniquete, se han llevado a cabo en muchos lugares; sin embargo, éstos han fracasado por el hecho de que no ha resultado posible orillar las dificultades por movimiento antes expuestas. Tampoco en barcas de torniquete construídas de modo especial se era capaz de disminuir en el grado deseado la proporción de baño.

Desde el punto de vista de los procedimientos de tinción no parece oponerse ninguna dificultad al hecho de efectuar un acortamiento de la proporción del baño, ya que desde hace tiempo se conocen procedimientos de tinción en proporciones de baño de 1:3 hasta 1:5, por ejemplo en la máquina de tinción (jigger). Sin embargo el jigger no es apropiado para la tinción de género de malla en forma de cuerda (Internationales Lexikon Textilveredlung und Grenzgebiete, Fischer-Bobsien, 4ª edición, 1975, páginas 745, 1566, 1562). En el caso de tejidos delgados, dura demasiado una pasada por el jigger. Entonces, por esta razón, en el caso de plena carga del jigger no se puede obtener ya ninguna tinción con igualdad entre los extremos. Tales géneros textiles son teñidos por lo tanto

1 con preferencia en barcas de torniquete. Por las razones explicadas, la barca de torniquete habitual es hallada allí donde han de teñirse géneros de malla y tejidos de telar ligeros.

5 Ya sólo como consencuencia de las dificultades por movimiento antes mencionadas se estaba obligado a tener que aceptar, para la tinción de géneros tricotados y tejidos de telar en forma de cuerda la elevada proporción de baño con todas sus desventajas, tales como elevado consumo de agua, elevado gasto de energía para calentar estas cantidades de agua, elevado consumo de agentes auxiliares, rendimiento de tinción disminuido, etc.

10 También las elevadas cantidades de electrolitos necesarias al teñir con colorantes reactivos son reducidas correspondientemente en el caso de proporciones cortas de baño, ya que con ellos sólo importa su concentración. Sin embargo, con ellos ya no necesitan ser disueltas las grandes cantidades indicadas en g/l de tales sustancias, tal como resultan en proporciones de baño superiores a 1:15.

15 Se ha encontrado ahora que se puede teñir género en pieza en forma de cuerda a base de fibras celulósicas o sus hilados mixtos en barcas de torniquete o en instalaciones de tinción por chorros habituales con utilización de una corta proporción de baño, según el procedimiento de

1 impregnación con agotamiento del baño, si al baño de tin-
ción, además de los colorantes, se le añade un plastifican-
te alifático, aniónico o no iónico, o una mezcla de los
5 mismos, que hace flexibles a las fibras y las rodea con
una película alisadora.

Es objeto del presente invento ahora un procedi-
miento para la tinción de géneros de malla y tejidos de te-
lar a base de fibras celulósicas o sus hilados mixtos en
forma de cuerda en la barca de torniquete o en instalacio-
10 nes de tinción por chorros, según el método de impregna-
ción con agotamiento del baño, en una proporción corta del
baño, en presencia de al menos un agente auxiliar, con un
baño acuoso, que contiene colorantes o productos precursor-
res de colorantes apropiados para el tipo de fibras en
15 cuestión, y eventualmente productos químicos fijadores,
que está caracterizado porque se tiñe con una proporción
del baño de 1:3 hasta 1:8 (del peso del género seco) y por-
que como agente auxiliar se utilizan 2 a 8 g/l de un plas-
tificante alifático, aniónico o no iónico, sólo o en mez-
20 cla.

Como plastificantes no iónicos apropiados de ori-
gen alifático se mencionan para el procedimiento del pre-
sente invento, en primer término, oxetilatos, por ejemplo
los de 8 a 32 átomos de carbono. A este efecto se han ma-
nifestado como útiles polietilenglicoles con un peso mole-
25

1 cular medio entre 400 y 800, así como productos de conden-
sación de ácidos grasos, especialmente formulaciones al
80-100% en peso a base del monoéster de 1,4-butanodiol de
5 ácido esteárico, eterificado con 7 moles de óxido de eti-
leno, o formulaciones al 20-50% en peso del producto de
condensación de ácido esteárico y amoníaco oxetilado con
5 moles de óxido de etileno.

Tales compuestos pueden obtenerse según procedi-
mientos habituales en la especialidad.

10 Asimismo, de acuerdo con el procedimiento, se
pueden emplear satisfactoriamente también oxetilatos de
elevado peso molecular, tales como por ejemplo polímeros
por bloques de óxido de etileno y óxido de propileno, que
eventualmente pueden estar alcoholados a ambos lados.

15 El polímero por bloques utilizado según el inven-
to puede estar constituido de manera tal que en él los
bloques de óxido de etileno y óxido de propileno estén dis-
tribuidos al azar y sean de diferente magnitud tanto en
las unidades molares como también en cuanto al tipo. Tam-
20 bién es posible que las unidades de bloques de óxido de
propileno y óxido de etileno se alternen, de modo que re-
sulte una composición alternante.

25 Los polímeros por bloques descritos pueden estar
alcoholados en posición extrema, pudiendo estar compuesto
el radical alcoholo tanto por grupos alcoholo inferiores

1 (1 a 7 átomos de carbono) como también por grupos alcohilo-
lo superiores (8 a 18 átomos de carbono). En este caso
los grupos alcohilo de ambos extremos del polímero por
bloques pueden ser iguales; no obstante pueden también di-
5 ferenciarse, por ejemplo como en el caso de un polímero
por bloques que en un extremo tiene un radical alcohilo
de 8 a 18 átomos de carbono y en el otro extremo tiene un
radical alcohilo de 1 a 7 átomos de carbono. En este caso
puede tratarse eventualmente de radicales ramificados y
10 también de radicales insaturados. Preferiblemente se uti-
lizan polímeros por bloques que contienen a ambos lados
radicales alcohilo de 2 a 5 átomos de carbono.

El peso molecular medio de los polímeros por blo-
ques, referido al núcleo no alcoholado a base de unidades
15 de óxido de etileno y de óxido de propileno, se encuentra
entre 220 y 5.200; preferiblemente se emplean los políme-
ros por bloques no alcoholados con un peso molecular de
2.000 a 5.000. Convenientemente el peso molecular y la com-
posición de los productos se escogen de modo tal que se
20 presente una suficiente solubilidad en agua.

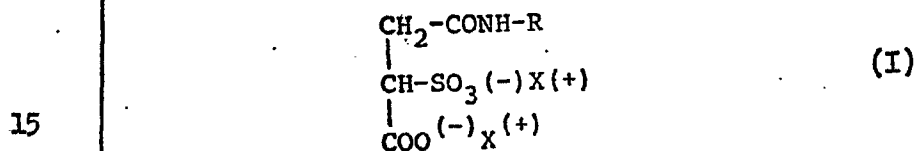
Polímeros por bloques de este tipo pueden obte-
nerse según métodos usuales para la polimerización.

De los plastificantes aniónicos que pasan a uti-
lizarse de acuerdo con el invento se pueden mencionar com-
25 puestos alifáticos de este tipo con 8 a 32 átomos de car-

1 bono. Ejemplos de tales agentes auxiliares son:

5 productos de condensación de ácidos grasos sulfonados y oxetilados con una proporción de 3 a 60% en peso de ácido graso no reaccionado o sólo sulfonado; o mezclas al 40-50% en peso de butilamida de ácido oleico sulfonada y sulfonato de ácido oleico en la proporción en peso de 2:1 hasta 1:1.

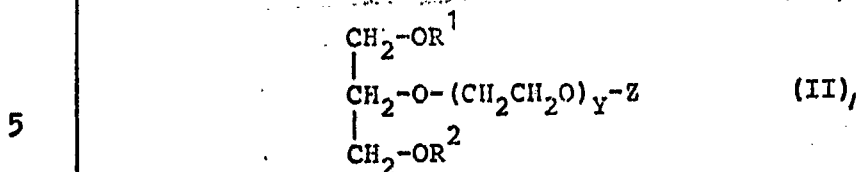
10 Los agentes auxiliares mencionados en último término a base de butilamida de ácido oleico sulfonada y sulfonato de ácido oleico se pueden emplear también satisfactoriamente en mezcla con N-alcohol- α -sulfo-succinamido ácidos o sus sales de acuerdo con la fórmula general I



20 en donde R significa un grupo alcohol o alquenoilo ramificado o no ramificado con 10 a 30 átomos de carbono, preferiblemente 12 a 20 átomos de carbono, o un grupo de la fórmula $\text{R}'\text{-NH-(CH}_2\text{)}_n\text{-}$, n significa un número entero de 2 a 4, X significa un ión sodio, potasio o amonio y R' tiene los mismos significados que R.

25 Finalmente, de acuerdo con el presente invento se pueden utilizar satisfactoriamente N-alcohol- α -sulfo-succinamidoácidos o sus sales de la precedente fórmula I

1 también en mezcla con derivados de glicerinéteres según
la fórmula general II



10 en donde R¹ y R² significan grupos alcohol de 4 a 8 átomos de carbono, iguales o diferentes, ramificados o no ramificados, preferiblemente grupos alcohol de 8 átomos de carbono ramificados, Y es cero o un número de 1 a 4 y Z significa un grupo de las fórmulas $-(\text{CH}_2)_m\text{-COOMe}$, $-\text{SO}_3\text{Me}_2$ o $-\text{PO}_3\text{Me}_3$, m significa 1, 2 ó 3, y Me significa un ión de metal alcalino, de amonio o de trialcoholamónio.

15 La mezcla utilizada como plastificante a base de butilamida de ácido oleico sulfonada y sulfonato de ácido oleico se obtiene por transformación de ácido oleico en el correspondiente cloruro de ácido, reacción con la amina y sulfonación del doble enlace (Lindner, Tenside-
20 -Textilhilfsmittel-Waschrohstoffe, volumen I, página 635; memorias de patente alemanas 1.297.074; 634.032; 695.173; 678.731; 671.085) por ejemplo mediante ácido sulfúrico monohidratado en tricloroetileno. Antes de la sulfonación se añade para la deseada mezcla de agentes auxiliares además ácido oleico libre.

25

1 Los N-alcohol α -sulfo-succinamidoácidos de la
fórmula I son conocidos de la memoria de patente de los
Estados Unidos 2.427.242 y de J. Am. Oil Chem. Soc. 51
5 (1974) páginas 297-301. Son preparados por reacción de an-
hídrido de ácido maleico con una amina de cadena larga y
subsiguiente reacción por adición de piro sulfito de sodio.
Como aminas de cadena larga entran en consideración en
tal caso las que tienen el número de átomos de carbono an-
tes indicado, especialmente aquellas cuya cadena alcoholi-
ca se deriva de ácidos grasos presentes en la naturaleza,
10 tales como estearilamina, palmitilamina, oleilamina, o de
mezclas presentes en la naturaleza de ácidos grasos tales
como sebacilamina (amina de grasa de sebo) o copramina
(amina de grasa de coco).

15 Los derivados de glicerina de la fórmula II se
obtienen por reacción de 1,3-dialcoxipropanoles-2 o sus
productos de etoxilación con ácidos ω -halógenoalcano-car-
boxílicos, -sulfónicos o -fosfónicos, de acuerdo con los
datos de la memoria de patente alemana 12 56 640 o por es-
20 terificación de estos productos de etoxilación de 1,3-dial-
coxipropanoles con ácido sulfúrico o con ácido fosfónico
(DT-Os 2.139.448). La suma de los átomos de carbono en am-
bos radicales R¹ y R² para los derivados de glicerinéteres
de la fórmula II deberá encontrarse preferiblemente entre
25 10 y 16.

1 movimiento de los géneros de punto y géneros tricotados.
En efecto, de este modo se eliminan el material a teñir,
los componentes de algodón naturales, alisadores, y even-
5 tuales agentes de preparación. Este peor comportamiento
en movimiento provocado por el tratamiento previo y la
mayor concentración de colorante en los baños cortos de
tinción aumentan por consiguiente el peligro de obtener
tinciones irregulares. Al teñir con colorantes reactivos
y con colorantes directos se agrega a esto además el hecho
10 de que las elevadas concentraciones de electrolito neces-
arias para la tinción producen una disminución adicional de
la lisura del material y por consiguiente no aportan en
ningún caso una mejoría de la base de partida.

Por lo tanto, en general, el material a teñir
15 es sometido a cocción en medio alcalino antes de la tin-
ción, y luego es llevado a ser teñido, del mejor de los mo-
dos todavía en estado húmedo o humedecido. De este modo se
ahorran los altos costes para el secado intermedio. La hu-
medad contenida en las cuerdas es retirada luego de la can-
20 tidad de baño del tratamiento del baño de tinción, es de-
cir se toma en consideración en la proporción de baño de
1:3 a 1:8.

La cocción en medio alcalino puede ser orilla-
da por utilización de una mezcla de agentes humectantes, co-
25 nocida de la DT-OS 2.360.985. Según éste se humedece previa

1 mente el género crudo en la barca de torniquete, se separa por lavado el agente humectante, y al teñir se calcula la humedad contenida en el género para la proporción de baño de 1:3 hasta 1:8.

5 De la DT-OS 2.254.498 así como de la DT-AS 2.254.497 ya se conocen procedimientos de tinción en baños cortos, en los cuales los baños pueden contener 0,2 hasta 10 g/l (o 0,2 hasta 6 g/l) de un agente tensioactivo alifático aniónico o no iónico. Ejemplos prácticos, que correspondientemente a este modo de trabajo exponen la tinción de cuerdas celulósicas en la barca de torniquete, no se han publicado sin embargo en las citas bibliográficas mencionadas. El procedimiento de acuerdo con el invento no pudo ser hecho evidente, como consecuencia de ello, con este estado de la técnica, con tanta mayor razón cuanto que 15 los agentes auxiliares aquí utilizados no se citan en las publicaciones antes mencionadas, ni individualmente ni según el tipo más semejante, y por consiguiente falta cualquier indicación acerca del comportamiento de estos agentes. 20

Resulta sorprendente para el técnico en la materia que sin una variación profunda de los procedimientos de tinción normales, solo mediante la adición de los agentes auxiliares antes mencionados, se pueda influir sobre el comportamiento en movimiento de las cuerdas de género, de 25

1 un modo tal que sea posible un acortamiento de la propor-
ción del baño a valores de 1:3 hasta 1:8 y que - aunque
5 en la práctica se obtuvieron hasta ahora experiencias ne-
gativas - se puedan obtener tinciones uniformes y de colo-
res intensos.

La realización del procedimiento reivindicado no
se diferencia de la de los procedimientos de tinción cono-
cidos en barcas de torniquete habituales, pero está carac-
terizada por el decisivo acortamiento de la proporción de
10 baño a valores de 1:3 hasta 1:8, preferiblemente de 1:5
hasta 1:8, y a la adición de los agentes auxiliares antes
mencionados en cantidades de 2 a 8 g/l a los baños de tin-
ción. Los plastificantes a emplear son referidos a la pro-
porción de baño utilizada (es decir 1:3 hasta 1:8). Según
15 el procedimiento no se modifican parámetros de tiempo y de
temperaturas.

Sorprendentemente, al teñir con colorantes reac-
tivos de modo correspondiente al nuevo procedimiento, ya no
tiene una importancia tan grande la temperatura de tinción,
20 que todavía al teñir en el jigger tiene una gran influen-
cia sobre el rendimiento tintóreo. Tinciones, que a igual-
dad de tiempo de tinción se realizan en un caso a tempe-
ratura elevada (60°C) y en otro caso a 40°C, no tienen las
fuertes diferencias de intensidad de color que poseen las
25 mismas tinciones obtenidas en el jigger.

1 En el caso de la realización del nuevo procedi-
miento de tinción en baño corto es favorable dividir el
baño primero en porciones para humedecer previamente el
género, para disolver el colorante y para disolver los
5 agentes auxiliares y los productos químicos, y volver a
reunir estas porciones de baño sólo en la barca de torni-
quete para formar el baño de tinción global, que contiene
entonces todos sus componentes y aditivos.

10 Se ha establecido como favorable que para el pro-
cedimiento de acuerdo con el invento se empleen barcas de
torniquete de construcción plana o aplanada, y que en lo
posible se tiñan cuerdas con igual longitud en una partida
de tinción.

15 Otra ventaja del procedimiento de tinción en ba-
ño corto aquí descrito es la contaminación claramente re-
ducida de las aguas residuales por los aditivos al baño
de tinción, que en general se calculan en g/l y por consi-
guiente resultan en una cantidad manifiestamente reducida
en el caso de una proporción de baño disminuída. Con las
20 cantidades empleadas reducidas está unido también un aho-
rro de costos.

25 Como colorantes para el presente procedimiento
entran en consideración preferiblemente los colorantes sus-
tantivos designados como Direct Dyes en el Colour Index,
3ª edición (1971), y además leucoésteres de colorantes ti-

1 na, designados en el Colour Index como Solubilised Vat
Dyes, y combinaciones de componentes de copulación y dia-
zoicos en colorantes azoicos, también conocidas como colo-
rantes de revelado. También colorantes tina y colorantes
5 al azufre son apropiados, si pueden ser empleados para la
tintorería en barcas de torniquete.

Como colorantes reactivos entran en empleo para
el presente procedimiento los colorantes orgánicos conoci-
dos bajo este término. Se trata aquí predominantemente de
10 los colorantes que contienen por lo menos un grupo capaz
de reaccionar (reactivo) con fibras polihidroxílicas, un
precursor del mismo o un sustituyente capaz de reaccionar
con las fibras polihidroxílicas. Como cuerpos fundamenta-
les o de base de tales colorantes orgánicos son apropiados
15 especialmente los de las series de los colorantes azoicos,
de antraquinona y de ftalocianina, pudiendo los colorantes
azoicos y de ftalocianina tanto estar libres de metales
como también contener metales. Como grupos reactivos y pre-
cursores que forman tales grupos reactivos en un medio al-
20 calino, se mencionarán a modo de ejemplo grupos epoxi, el
grupo etilenimido, la agrupación vinilo en el radical vi-
nilsulfono o en el radical de ácido acrílico y además el
grupo β -sulfatoetilsulfono o el grupo β -cloroetilsulfono.
Además de ello entran en consideración para este procedi-
25 miento derivados de la serie tetrafluorociclobutilíca, por

1 ejemplo el ácido tetrafluorociclobutilacrílico. Como susti-
tuyentes capaces de reaccionar en los colorantes reactivos
entran en consideración los que son fácilmente separables
y dejan tras de sí un radical electrófilo. Como ejemplos
5 de tales sustituyentes se mencionarán átomos de halógeno en
los siguientes sistemas de anillos: quinoxalina, triazina,
pirimidina, ftalazina y piridazona. Se pueden utilizar tam-
bién colorantes con varios grupos reactivos de diferentes
tipos.

10 Como otros aditivos a los baños de tinción entran
en consideración los agentes auxiliares y productos quími-
cos conocidos para la tinción, por ejemplo los álcalis fi-
jadores lejía de sosa, carbonato de sodio, fosfato trisódi-
co, etc.

15 Según el procedimiento no son necesarios en general
agentes humectantes, ya que se presupone para la realiza-
ción del procedimiento una buena humectabilidad de los gé-
neros. En los casos en que el género ha sido secado de mo-
do intermedio después del tratamiento previo y antes de la
20 tinción, éstos se pueden manifestar sin embargo como favo-
rables para efectuar una nueva humectación rápida.

Si se tiñe de acuerdo con el procedimiento según el
invento, es decir con proporciones de baño de 1:3 hasta 1:8,
entonces resulta la ventaja adicional de que por ejemplo el
25 acortamiento de la proporción de baño no se logra por el hecho

1 de que se utiliza menos cantidad de baño en el caso de car-
gar con género la barca de torniquete de modo normal, es
decir en cantidad inalterada, sino por el hecho de que con
la misma cantidad de baño se puede cargar la barca de tor-
5 niquete con una mayor cantidad de género.

Por lo tanto, durante un ciclo de tinción se ti-
ñe una mayor cantidad de material textil.

En este caso se tiñe sencillamente una mayor can-
tidad de cuerdas con longitud normal y resulta sorprenden-
10 te para el técnico en la materia el hecho de que, en con-
tra de lo que pudiera esperar, no apareció ninguna forma-
ción de lazos o de nudos en las cuerdas.

En el caso de una mejora de la barca de tornique-
te por colocación de chapas separadoras perforadas entre
15 las cuerdas individuales, es incluso posible, con el nuevo
procedimiento, teñir con proporciones de baño todavía más
cortas, por ejemplo de 1:4 hasta 1:3.

Igual que en barcas de torniquete, el procedimien-
to reivindicado se puede llevar a cabo también en todas las
20 instalaciones en las cuales el género es transportado en
forma de cuerda, por ejemplo en instalaciones de tinción
por chorros.

El nuevo procedimiento es apropiado para todas
las fibras que contienen celulosa, y por lo tanto también
25 para sus hilados mixtos con fibras sintéticas.

1 Los siguientes ejemplos deben demostrar el proce-
 dimiento en diferentes formas de realización, pero no lo
 limitan de ningún modo a determinadas formas de realización,
 ya que para ello la decisión la establecen las condiciones
 5 previas mecánicas y de servicio y trabajo.

Ejemplo 1.

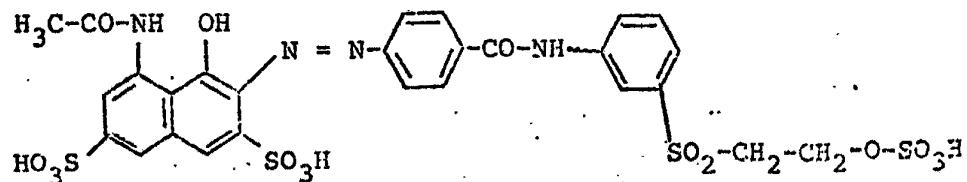
En una barca de torniquete se preparan para la
 tinción en forma de 5 cuerdas 50 kg de un género tricotado
 de algodón (estriado fino).

10 De los 250 litros de baño acuoso presentes en
 total se utilizan 100 litros para humedecer previamente el
 género. En estos 100 litros de agua están disueltos en ca-
 lidad de plastificante: 6 g/l de polietilenglicol con un
 peso molecular medio de 600.

15 Otros 50 litros de baño sirven para disolver el
 colorante y otros 100 litros sirven para disolver las can-
 tidades necesarias de sales y de álcalis.

Para una tinción de 2,5% se disuelven

20 1,25 kg del colorante reactivo usual en el comer-
 cio de la fórmula



1 en 20 litros de agua hirviendo y se diluyen adicionalmente con 30 litros adicionales de agua caliente.

5 En 100 litros de agua templada (60°C) se disuelven 7,5 kg de sal de Glauber (sulfato de sodio) calcinada y 750 cm³ de lejía de sosa al 32,5%.

10 Estas tres soluciones son vertidas luego en la barca de torniquete y reunidas para formar el baño de tinción. Este se distribuye como consecuencia de su contenido de polietilenglicol con mucha rapidez y uniformemente en las cuerdas de género tricotado. Luego el género textil es teñido de modo usual. Después de un tiempo de tinción de 90 minutos a 40°C las cuerdas son enjuagadas con agua, son tratadas ulteriormente de modo usual y finalmente secadas.

15 Se obtiene una tinción uniforme de color rojo del género tricotado de algodón. A pesar de la proporción de baño reducida a 1:5, no aparece prácticamente ninguna dificultad por movimiento. No ha resultado ningún perjuicio para la tinción.

Ensayo comparativo:

20 El ensayo se estableció como en el ejemplo 1, pero se suprimió la adición de 6 g/l de polietilenglicol. La tinción manifestó irregularidades y desigualdades después del secado, por deformación de las mallas y mal traslado de los pliegues.

25

Ejemplo 2.

1 60 kg de género tricotado de algodón estriado fino en estado crudo son humedecidos previamente y lavados a 30-40°C en una barca de torniquete con un baño acuoso que contenía

5 50 cm³/l de alcohol isopropílico;
5 cm³/l de butanol y
2 g/l de un agente humectante a base de diisobutilnaftaleno-sulfonato sódico.
Después de ello quedaron en el género 180 litros
10 de agua.

Para la tinción en la proporción de baño de 1:8 se prepararon además 300 litros de baño acuoso con

720 g (= 2% referido al peso del género) del colorante usual en el comercio Reactive Blue 4 con el número C.I. 61.205 así como

15 2,88 kg (= 6 g/l calculado con respecto al baño total de 480 litros) del plastificante con la siguiente composición:

20 90% de monoéster de 1,4-butanodiol de ácido esteárico, eterificado con 7 moles de óxido de etileno, y

10% de agua; así como
50 g/l de sal de Glauber calcinada y 7 g/l de carbonato de sodio calcinado.

25 Este baño se añade luego a las cuerdas en movimiento, húmedas, y se tiñe el género a la temperatura am-

1 biente durante 90 minutos. Después de ello la tinción es
enjuagada con agua y tratada ulteriormente tal como es
usual en el caso de tinciones reactivas.

5 Se obtiene una tinción de color azul, uniforme y
clara, del género tricotado. No aparecen deformaciones de
malla ni pliegues por movimiento.

Ejemplo 3.

7 cuerdas de género tricotado de algodón estria-
do fino, sometido a cocción y blanqueado, con un peso de
10 95 kg, son teñidas en una barca de torniquete en la propor-
ción de baño de 1:6.

15 Para ello las cuerdas son humedecidas previamen-
te a 40°C con 300 litros de un baño acuoso. En este baño
están disueltos 5 g/l (= 1,85 kg calculado con respecto
al baño global de 570 litros) de polietilenglicol con un
peso molecular medio de 800.

Los restantes 270 litros de baño son divididos
en porciones para disolver el colorante y para disolver
los productos químicos:

20 En 70 litros de agua hirviendo se disuelven
1,9 kg (= 2% referido al peso del género) del
colorante usual en el comercio Reactive Red 22 con el nú-
mero C.I. 14824.

25 En 200 litros de agua a 60°C se disuelven además
28,5 g de sal de Grauber calcinada y

1

1,72 kg de lejía de sosa al 32,5%.

5

Ambas soluciones son vertidas luego también en la barca de torniquete. Sin regulación adicional de la temperatura se tinte luego el género textil durante 90 minutos, se enjuaga con agua y se trata ulteriormente del modo que es usual en el caso de colorantes reactivos.

10

Se obtiene una tinción uniforme de rojo de las cuerdas de género tricotado. No aparecen, a pesar de la baja proporción de baño de 1:6, deformaciones de las mallas ni pliegues por movimiento.

Ejemplo 4.

15

7 cuerdas de un género tricotado de algodón estriado fino tratado previamente y bien absorbente, con un peso de 85 kg son teñidas en una barca de torniquete en la proporción de baño de 1:4.

20

Para la preparación del baño de tinción se disuelven en 80 litros de agua hirviendo

1.530 g (= 1,8% referido al peso del género) del colorante usual en el comercio Reactive Yellow 17 con el número C.I. 18852 y

255 g (0,3% referido al peso del género) del colorante usual en el comercio Reactive Orange 16 con el número C.I. 17757.

25

En la barca de torniquete propiamente dicha se alimenta el restante baño de tinción de 260 litros y a 40°C

03117

1 con

3 g/l de una formulación al 50% en peso del producto de condensación de ácido esteárico y amoníaco oxetilado con 5 moles de óxido de etileno;

5

50 g/l de sal de Glauber calcinada,
2 cm³/l de lejía de sosa al 32,5% y
5 g/l de carbonato de sodio calcinado.

En este baño las cuerdas son humedecidas previamente durante 5 minutos.

10

Después de haberse efectuado la adición de colorante a este baño se hace mover la devanadera durante 5 minutos con velocidad aumentada y se tiñe luego el género con velocidad de movimiento normal de la devanadera durante 90 minutos adicionales.

15

Después de ello el material textil teñido es enjuagado con agua templada (50°C) y es tratado posteriormente como es usual en el caso de colorantes reactivos.

20

Se obtiene una tinción anaranjada totalmente uniforme del género tricotado. A pesar de la muy corta proporción del baño de 1:4 con esta tinción no han aparecido ninguna dificultad por movimiento ni defectos atribuibles a ella.

Ejemplo 5.

25

6 cuerdas de franela de algodón bien tratada previamente, son teñidas en una barca de torniquete en la pro-

- 1 porción de baño de 1:6. El peso del género es de 80 kg.
Se añade a ello el baño acuoso de 480 litros a
40°C con
- 5 2 g/l de una formulación al 50% en peso del pro-
ducto de condensación de ácido esteárico y amoníaco oxeti-
lado con 5 moles de óxido de etileno;
0,2 g/l de carbonato de sodio calcinado; así
como
- 10 1 g/l de 2,2'-dinaftilmetan-6,6'-disulfonato só-
dico y
0,5 g/l de nitrito de sodio,
y se deja circular el género en él durante 5 mi-
nutos.
- 15 129,6 g (= 0,27 g/l) del colorante Solubilised
Vat Orange 3 con el número C.I. 59301, son disueltos en
4 litros de agua hirviendo y el baño es añadido, mientras
está en movimiento la devanadera. Después de un tiempo de
tinción de 30 minutos a temperatura en descenso se inicia
el revelado del colorante.
- 20 Para ello se añaden al baño usado
1,5 cm³/l de ácido sulfúrico concentrado (previa-
mente diluido con agua fría a 1:10).
- 25 El revelado de la tinción dura 15 minutos. Des-
pués de ello el género teñido es enjuagado a fondo con
agua fría y tratado posteriormente en ebullición durante

1 10 minutos.

El baño acuoso de tratamiento ulterior empleado en este caso contiene

3 g/l de carbonato de sodio calcinado y

5 0,5 g/l de oleilmetiltaurina.

Después del enjuagado del material a teñir se obtiene una tinción de color carne, uniforme y sólida.

A pesar de la baja proporción de baño, de 1:6, no han aparecido dificultades por movimiento ni defectos tales como lugares de rozamiento, etc.

10

Un resultado tintóreo similar se obtiene si en lugar del colorante antes mencionado se emplea

0,162% del colorante Vat Orange 3 con el número C.I. 59.300

15

según el procedimiento IK a 40°C y a temperatura en descenso y si en lugar de carbonato de sodio y nitrito de sodio se emplean los siguientes productos químicos:

9 cm³/l de lejía de sosa al 32,5%;

20

4 g/l de polvo concentrado hidrosulfito (ditionito de sodio);

15 g/l de sal de Glauber calcinada

así como también

2 g/l de una formulación al 50% en peso del producto de condensación de ácido esteárico y amoníaco oxetilado con 5 moles de óxido de etileno.

25

1 Después de la nueva oxidación del colorante se obtiene una tinción uniforme, sin que hayan aparecido dificultades por movimiento ni defectos debidos a ella.

Ejemplo 6.

5 Se tiñen 134 kg de género de manguera estriado fino de algodón previamente tratado repartidos en 10 cuerdas en la proporción de baño 1:8 en la barca de torniquete.

10 Con el fin de evitar durante la operación de tinción dificultades por movimiento del género textil y defectos provocado por ellas en el aspecto del género, se añaden al baño (1.100 litros) de agua templada a 40°C los siguientes agentes auxiliares y éstos se hacen pasar, repartidos durante 5 minutos, por el baño y el género:

15 1 g/l de un agente auxiliar que consiste en 28% en peso de sal sódica de butilamida de ácido oleico sulfonada;

16% en peso de sulfonato de ácido oleico;

56% en peso de agua y sales;

20 y 4 g/l de un agente auxiliar consistente en 40% en peso de ácido oleico sulfonado, oxetilado con 20 moles de óxido de etileno;

60% en peso de sulfonato de ácido oleico

en forma de una formulación acuosa al 50%.

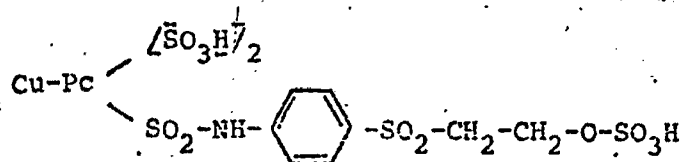
25 En agua caliente se disuelven (referido al peso

1 del género)

0,24% del colorante Reactive Blue 19 con el número C.I. 61200 y

0,18% del colorante reactivo con la fórmula

5



10

(Cu-Pc = ftalocianina de cobre)

y se añaden al baño de tinción y se reparten uniformemente en éste, estando en movimiento la devanadora.

15

Después de 10 minutos más, se incorporan en este baño

2,5 g/l de carbonato de sodio calcinado y de nuevo tras 10 minutos una vez más

20

2,5 g/l de carbonato de sodio calcinado. A intervalos en cada caso de 20 minutos se efectúan luego nuevas adiciones de

50 g/l de sal de Glauber calcinada y

1,5 cm³/l de lejía de sosa al 32,5%.

25

Después de la adición de la sal de Glauber, pero antes de la adición de la lejía de sosa se aumenta a 60°C

1 la temperatura de tinción. Después de que, a continuación,
se hubo añadido además la lejía de sosa, el género es te-
ñido a 60°C durante 60 minutos más.

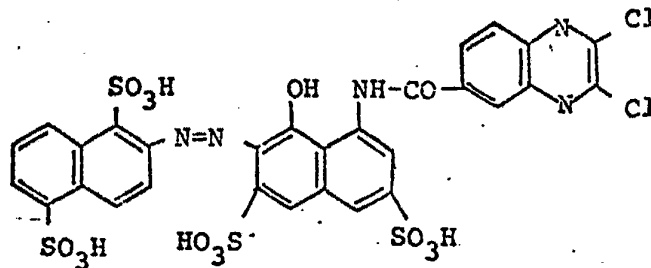
5 Después de ello el género textil así tratado es
enjuagado con agua y luego es tratado ulteriormente tal
como es usual en el caso de colorantes reactivos.

Se obtiene una tinción uniforme de color azul
claro, y sin ningún tipo de defectos, que son provocados
por las dificultades por movimiento.

10 Ejemplo 7.

En una barca de torniquete se tiñen 20 kg de gé-
nero Interlok de algodón dispuesto para la tinción, en for-
ma de cuerda, con un baño acuoso de tinción que asciende
a 160 litros, el cual ha sido preparado del siguiente modo:

15 600 g del colorante reactivo de la fórmula



20

en forma y calidad usuales en el comercio, son disueltos
25 en 20 litros de agua hirviendo.

25

03117

1 En los restantes 140 litros de agua a 60°C se disuelven

7,5 kg de sal de Glauber usual calcinada y
8 g/l de un agente auxiliar que consiste en una
5 solución acuosa al 50% de

40% en peso de sal sódica de ácido oleico sulfonado, oxetilado con 13 moles de óxido de etileno;

50% en peso de sulfonato de ácido oleico y

10% en peso de ácido oleico libre.

10 La solución de colorante y la solución de sales y agentes auxiliares son reunidas luego para formar el baño de tratamiento de tinción y el género textil se tinte en él primero durante 30 minutos a 40°C. Luego se añaden, mientras está en movimiento la devanadera, 3,5 kg de carbonato
15 de sodio, disueltos en agua y el género se termina de teñir a 40°C durante 60 minutos más.

Después de ello el material en cuerda teñido es enjuagado con agua, enjabonado y secado.

20 A pesar de la cantidad de baño reducida a la proporción de 1:8 se obtiene una tinción de color rojo exenta de pliegues por movimiento y uniforme.

Ejemplo 8

25 Se tiñen 135 kg de género tricotado de algodón previamente tratado en forma de manguera, repartido en 10 cuerdas, en la barca de torniquete en la proporción de baño

1 de 1:8.

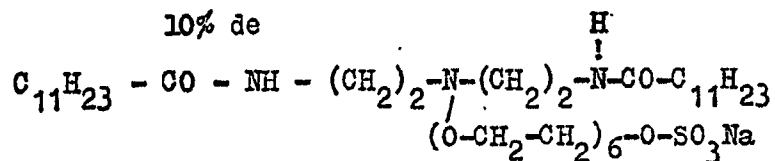
5 Con el fin de evitar durante la operación de tinción dificultades por movimiento del material textil y los defectos provocados por ellas en el aspecto del género, se añaden al baño (1.100 litros) de agua templada a 40°C los siguientes agentes auxiliares y se distribuyen éstos haciéndolos pasar durante 5 minutos por el baño y el género:

10 8 g/l de una mezcla de agentes auxiliares aproximadamente al 20% que consiste en

10% del semiéster de ácido sulfúrico de N-dibutilamida de ácido 10-hidroxiocadecanoico;

1% de polietilenglicol con un peso molecular medio de 800;

15



2% de ácido láurico.

20

En agua caliente se disuelve (referido al peso del género) 0,84% del colorante Reactive Blue 19 con el número C.I. 61200

y se añaden al baño de tinción y se reparten uniformemente en éste, estando en movimiento la devanadera.

25

Después de 10 minutos más se incorporan en este

03117

1. baño

2,5 g/l de carbonato de sodio calcinado, y después de nuevamente 10 minutos se añaden posteriormente una vez más

5

2,5 g/l de carbonato de sodio calcinado.

A intervalos en cada caso de 20 minutos se efectúan luego nuevas adiciones de

50 g/l de sal de Glauber calcinada y

1,5 cm³/l de lejía de sosa al 32,5%.

10

La temperatura del baño es mantenida en 40°C durante todo el tiempo de tinción. Después de la última adición se sigue tiñendo el género durante 60 minutos más.

Después de ello el material teñido así tratado es enjuagado con agua y luego tratado ulteriormente tal como es usual en colorantes reactivos.

15

Se obtiene una tinción uniforme de azul a pesar de la baja proporción de baño.

Ejemplo 9

20

En una barca de torniquete, en la proporción de baño de 1:6, se tiñen 80 kg de un género tricotado de algodón bien absorbente.

Para ello un baño templado a 40°C de 480 litros de agua es alimentado con

25

2 g/l de un copolímero por bloques de óxido de etileno (EO) y óxido de propileno (PO) con un peso molecu-

1 lar medio de 1300, en el cual ambos grupos extremos están
butilados.

Para la distribución del agente auxiliar se ha-
ce pasar el género textil por este baño durante 5 minutos.

5 Luego, estando en movimiento la devanadera, se
añaden el baño, en el orden de sucesión de su numeración,
las siguientes sustancias:

10 1,6 kg (= 2% del peso del género) del colorante
Reactive Blue 19 con el número C.I. 61200 disueltos en
agua caliente,

50 g/l de sal de Glauber calcinada,

2,5 cm³/l de lejía de sosa al 32,5% así como

5 g/l de carbonato de sodio calcinado,

15 y se tiñe el género durante 90 minutos a la tem-
peratura ajustada de 40°C.

Después de ello el género así tratado es enjua-
gado con agua fría luego a moderada temperatura a 70°C,
después de ello con un baño acuoso de tratamiento con adi-
ción de

20 0,5 g/l del producto de reacción de 1 mol de no-
nilfenol con 10 moles de óxido de etileno,

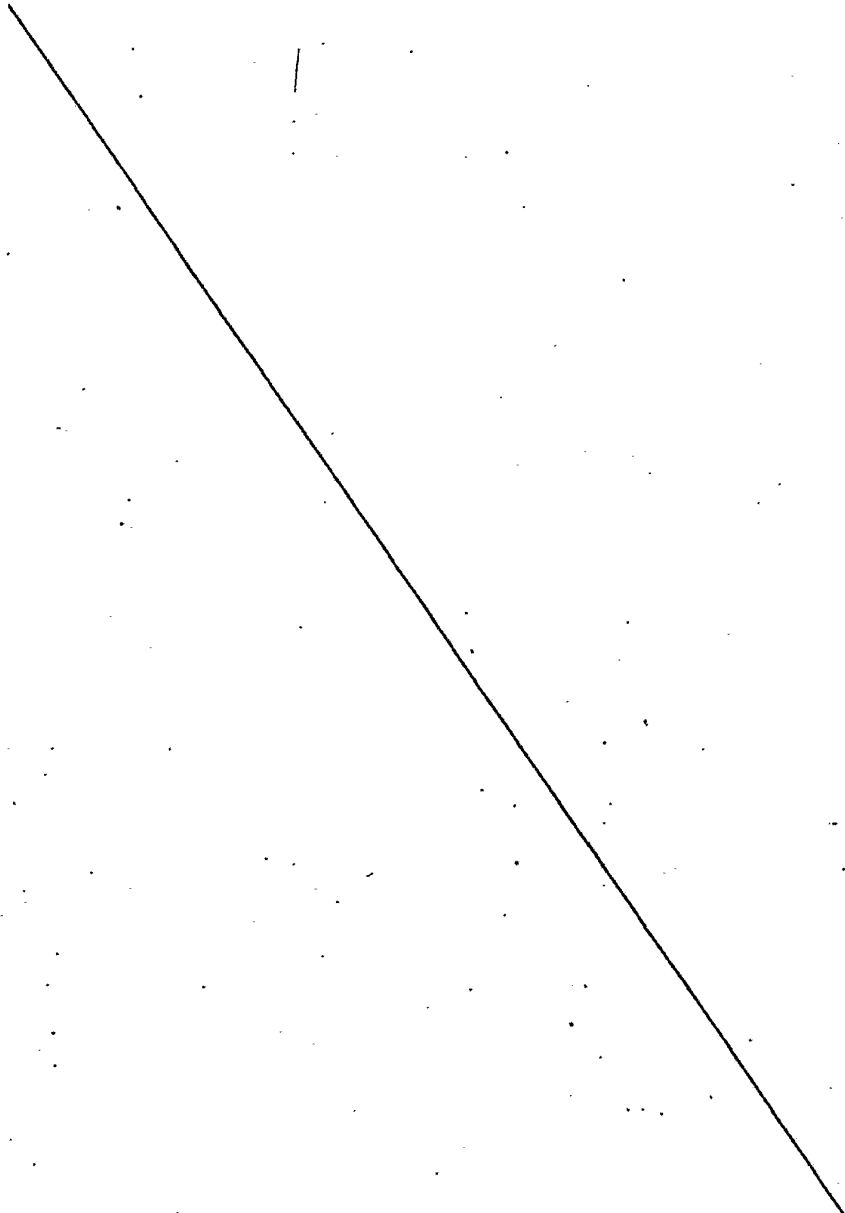
es enjabonado en ebullición durante 10 minutos y
finalmente es lavado una vez más con agua.

Se obtiene una tinción uniforme de color azul.

25 A pesar de la corta proporción del baño, de 1:6, con este

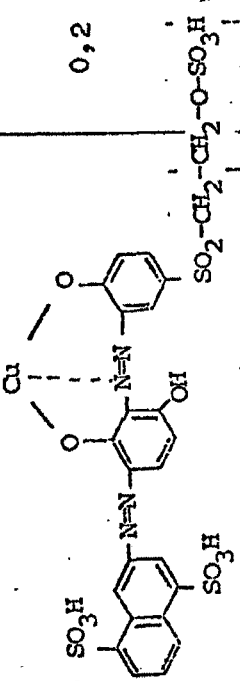
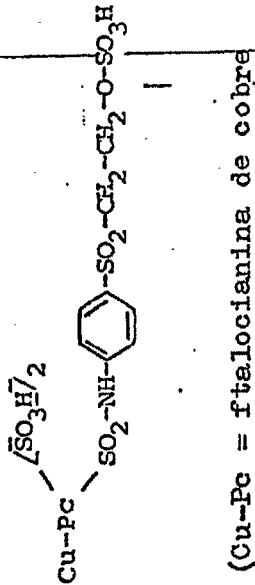
1 modo de trabajo no aparecen ninguna dificultad por movimiento ni defectos de la tinción debido a ello.

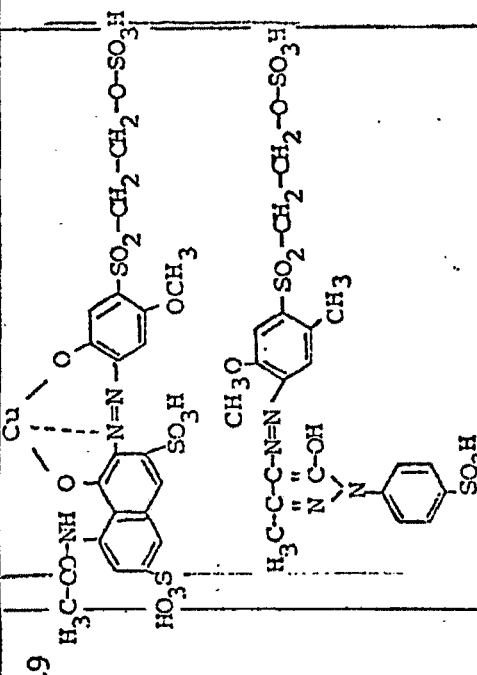
Los siguientes ejemplos, ordenados en forma de tabla, proporcionan resultados similares:



Colorantes		Agentes auxiliares					
Ejemplo Nº	Constitución	Cantidad %	Copolímero por bloques EO+PO peso molecular	Grupos extremos	Cantidad g/l	Proporción de baño	Tono de color
10	<p>Constitución</p> <p>Reactive Black 5 - número C.I. 20505</p>	2	2000	no alcos hilados	2	1:4	pardo
11		1,5	800	a. ambos lados radical de decilo	2	1:6	amarillo

Colorantes		Agentes auxiliares					Tono de color
Ejemplo Nº	Constitución	Cantidad %	Copolímero por bloques EO+PO peso molecular	Grupos extraños	Cantidad g/l	Proporción de baño	
12		2,8	400	butilados a ambos lados	6	1:4	rojo vinoso
13		3	1500	butilado en un lado	8	1:3	anaranjado
14	Reactive Orange 16 - número C.I. 17757 Reactive Yellow 17 - número C.I. 18852	0,5 3 0,6	3000	radical ortodécilo y radical etilo	2	1:8	rojo intenso

Ejemplo Nº	Colorantes Constitución	Cantidad %	Agentes auxiliares Copolímero por bloques EO+PO peso molecular	Grupos ex- tremos	Cantidad g/l	Proporción de baño	Tono de color
15		0,2	3000	radical de cilo y re- dical hexi- lo	6	1:8	pardo de arena
16	 <p>(Cu-Pc = ftalocianina de cobre)</p>	4	1200 y agentes auxiliares consistentes en 28% en peso de sal só- dica de butilamida de ácido oleico sul- fonada	butilados a ambos lados	2	1:6	azul tur- quesa
17	Reactive Red 23 - número C.I. 16202	3	5000 16% en peso de sulfonato de ácido oleico 56% en peso de agua y sales	butilados a ambos lados	2	1:6	rojo

Colorantes		Agentes auxiliares					
Ejemplo N.º	Constitución	Cantidad %	Copolímero por bloques EO+PO peso molecular	Grupos ex tremos	Cantidad g/l	Proporción de baño	Tono de color
18	Reactive Red 23 - número C.I. 16202	0,8	4500	radical butilo y radical etilo	4	1:4	rojo
19		5	1000 y monoéster de 1,4-butanol de ácido esteárico eterificado con 7 moles de EO	no alcohol lado	2	1:6	azul
20	Reactive Blue 19 - número C.I. 61200	0,5	como en el ejemplo 11 y polietilenglicol con peso molecular 800		2 2	1:3	azul claro

1

Ejemplo 21.

Se han de teñir 65 kg de tejido de telar de algodón en una barca de torniquete en la proporción de 1:5.

5

Para ello se prepara un baño con agua de 35°C y se alimenta al mismo con

3 g/l de un polímero por bloques de óxido de etileno y óxido de propileno con un peso molecular medio de 5.000 cuyos dos grupos extremos están butilados;

10

y se hace pasar el género textil por el baño formulado, durante 5 minutos, para la uniforme distribución del agente auxiliar.

Luego a este baño de tinción "en blanco", estando en movimiento la devanadera, se añaden además

15

0,2 g/l de carbonato de sodio calcinado y 650 g (= 1% del peso del género) del colorante Direct Black 71 con el número C.I. 25040 disueltos en agua caliente. Luego se pone en ebullición el baño en el espacio de 10 minutos y se mantiene éste durante 10 minutos a la temperatura de ebullición. A continuación se hace cesar la aportación de vapor de agua caliente y se incorporan en el baño de tinción

20

15 kg de sal de Glauber calcinada. Estando detenida la aportación de vapor, el género es teñido luego durante 30 minutos más.

25

Después de enjuagar con agua varias veces el gé-

03117

1 nero textil así tratado se obtiene una tinción uniforme de
color gris del tejido de telar de algodón. En tal caso no
aparece ninguna dificultad que pudiera ser atribuida a un
mal comportamiento en movimiento del género.

5 Ejemplo 22.

8 cuerdas de una franela de algodón blanqueada,
son teñidas en una barca de torniquete en la proporción de
baño de 1:7. El peso del género es de 92 kg.

10 Para ello se alimenta un baño templado a 35° a
base de 650 litros de agua con

2 g/l de un copolímero por bloques de óxido de
etileno y óxido de propileno con un peso molecular medio
de 5.000, cuyos dos grupos extremos están butilados,

15 y se hace pasar el género textil durante 5 minu-
tos por este baño.

luego, disueltos en agua caliente, se añaden al
baño de tinción "en blanco"

0,5 g/l del colorante Solubilised Vat Green 1 con
el número C.I. 59826,

20 0,2 g/l de carbonato de sodio calcinado,

1 g/l de 2,2'-dinaftilmetan-6,6'-disulfonato só-
dico y

0,2 g/l de nitrito de sodio. Después de un tiem-
po de movimiento de la devanadera de 10 minutos se incor-
poran además 16,5 kg de sal de Glauber calcinado, y el ma-

25

03117

1 terial en cuerda es teñido durante 20 minutos adicionales, con temperatura en descenso.

Para el revelado del colorante tina se añaden al baño de tinción luego

5 2 g/l de ácido sulfúrico concentrado diluido en agua a aproximadamente 1:10. El revelado está terminado después de un tratamiento del género durante 10 minutos adicionales.

10 Luego el género textil teñido es enjuagado con agua y seguidamente es enjabonado en ebullición durante 10 minutos en un baño acuoso con adición de

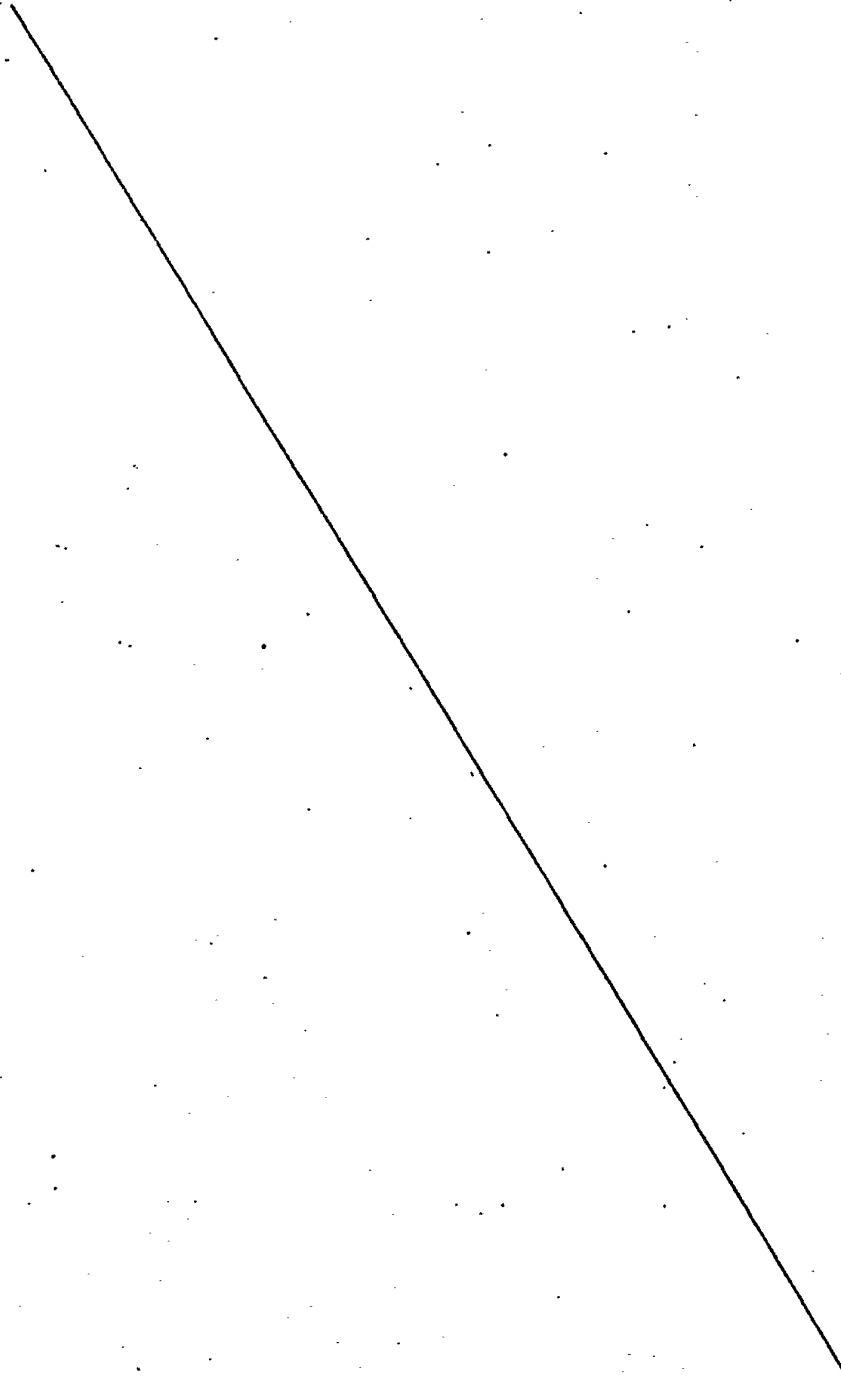
15 2 g/l de carbonato de sodio calcinado y 1 g/l de oleilmetiltaurina. Después del lavado final con agua se obtiene una tinción de color gris sólida y uniforme.

Durante la tinción no aparece ninguna dificultad por movimiento debida a la baja proporción de baño.

20 A diferencia de ello, en el caso de una tinción análoga, sin la adición del polímero por bloques butilado, el género permanece con frecuencia colgando. Después del revelado resultan, por esta razón, desigualdades o pliegues por movimiento.

25 Los siguientes ejemplos son realizados en proporciones variables de baño con otros colorantes, pero en condiciones por lo demás iguales. En lo que se refiere al com

1. portamiento en movimiento del género proporcionan resultados igualmente buenos:



Ejemplo Nº	Colorantes Constitución	Cantidad %	Agentes auxiliares		Cantidad g/l	Proporción de baño	Tono de color
			Copolímero por bloques EO+PO peso molecular	Grupos extre- mos palmitilo			
23	Solubilised Vat Red 10 número C.I. 67001	0,2	2300	butilado y con radical palmitilo	3	1:4	rojo
24	Solubilised Vat Orange 11 número C.I. 70806	0,3	1200 y agentes au- xiliares, con- sistentes en 28% en peso de sal sódica de butil- amida de ácido oleico sulfonada	no alcohilado	2	1:4	amarillo
25	Solubilised Vat Violet 8 número C.I. 73601	1,5	800 y monoéster de 1,4-butanodiol de ácido esteá- rico eterifica- do con 7 moles de EO	16% en peso de sulfo- nato de ácido oleico 56% en peso de agua y sales	2	1:6	violeta
26	Solubilised Vat Orange 11 número C.I. 70806	0,38	2000 y polietilén- glicol con peso molecular 600	no alcohilado	2	1:8	amarillo

1

Ejemplo 27

En una barca de torniquete se deben teñir 76 kg de un género tricotado de algodón en la proporción de baño de 1:8.

5

Para ello se carga la barca de torniquete con 580 litros de agua a 60°C y con

3 g/l de un polímero por bloques de óxido de etileno y óxido de propileno con un peso molecular medio de 2.200, en el cual un grupo extremo está etilado,

10

y se hace pasar el género por este baño durante 5 minutos para el buen humedecimiento.

Con ayuda de algo de alcohol (esencia) y agua a 60°C se empastan luego

15

2.280 g (= 3% del peso del género) del colorante Vat Orange 7 con el número C.I. 71105, se añaden al baño "en blanco" y se distribuyen en el género uniformemente, durante un tiempo de movimiento de la devanadera de 10 minutos. La temperatura del baño es mantenida en tal caso a 60°C.

20

Luego se añaden, al baño de tinción, en el orden de sucesión indicado, además

42 cm³/l de lejía de sosa al 32,5% y

10 g/l de hidrosulfito (ditiocionito de sodio) y el género textil se tiñe durante 30 minutos más (con control del estado de reducción con papel de amarillo tina).

25

03117

1 A continuación el género así tratado es enjuagado a fondo con agua y luego es oxidado el colorante con ayuda de un baño acuoso de reciente preparación que contiene 2 cm³/l de peróxido de hidrógeno.

5 El enjabonado de la tinción se efectúa después de haber enjuagado nuevamente con agua en un baño acuoso con adición de

3 g/l de carbonato de sodio calcinado y

1 g/l de oleilmetiltaurina, en el transcurso de

10 10 minutos a la temperatura de ebullición.

Después de haber aclarado se obtiene una tinción anaranjada brillante. Durante la operación de tinción, a pesar de la corta proporción del baño, no aparece ninguna dificultad por movimiento.

15 Resultados similares se obtienen si en lugar del polímero por bloques mencionado se emplean los siguientes agentes auxiliares o combinaciones de agentes auxiliares:

1

5

10

15

20

25

03117

Ejemplo Nº	Agente auxiliar, peso molecular del polímero por bloques de EO + PO	Grupos extremos
28	1200	radical butilo y radical dodecilo
29	2200 y 1 g/l de agente auxiliar consistente en 28% en peso de sal sódica de butilamida de ácido oleico sulfonada; 16% en peso de sulfonato de ácido oleico; 56% en peso de agua y sales	butilados en ambos lados.
30	3.000 y 2 g/l de monoéster de 1,4-butano diol de ácido esteárico, esterificado con 7 moles de EO	radicales no iónico a ambos lados
31	300 y 1 g/l de polietilenglicol con peso molecular 400	radical butilo a un lado.

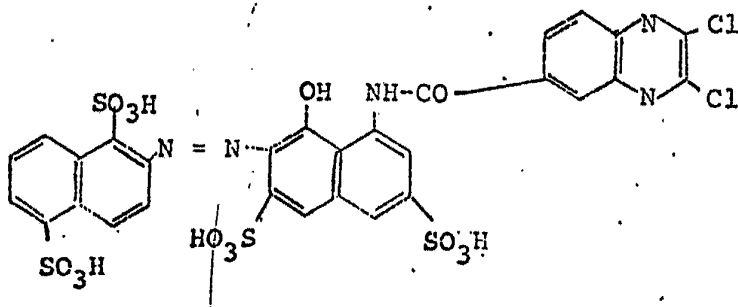
Ejemplo 32:

En una barca de torniquete se tiñen 20 kg de un género Interlok de algodón preparado para la tinción, en forma de cuerda, con un baño acuoso de tinción, que asciende a 160 litros, el cual ha sido preparado del siguiente

1 modo:

600 g de colorante reactivo de la fórmula

5



10

en forma y calidad usual en el comercio son disueltos en 20 litros de agua hirviendo.

En los restantes 140 litros de agua a 60°C se disuelven

15

7,5 kg de sal de Glauber calcinada y

8 g/l de un plastificante consistente en

28% en peso de sal sódica de butilamida de ácido oleico sulfonada,

16% en peso de sulfonato de ácido oleico y

20

56% en peso de agua y sales.

La solución de colorante y la solución de sales o agentes auxiliares son reunidas luego con el baño de tinción y en éste se tiñe el género textil primero durante 30 minutos a 90°C. Luego se añaden, estando en movimiento la devanadera, 3,5 kg de carbonato de sodio, disueltos en

25

03117

1 agua, y el género se termina de teñir a 40°C durante 60 minutos más. Después de ello el material en cuerda tejido es enjuagado con agua, es enjabonado y secado.

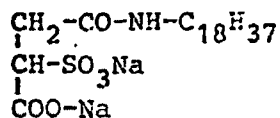
5 A pesar de la cantidad de baño reducida a la proporción 1:8 se obtiene una tinción de color rojo exenta de pliegues por movimiento y uniforme.

Ejemplo 33.

10 En una barca de torniquete se preparan 50 kg de un género tricotado de algodón estriado fino, sometido a cocción y bien absorbente, en 5 cuerdas.

De los 250 litros de baño acuoso presentes en total se utilizan 100 litros para el humedecimiento previo del género. En estos 100 litros de agua están disueltos:

15 6 g/l de la sal disódica del N-octadecil- α -sulfo-succinamido-ácido con la fórmula

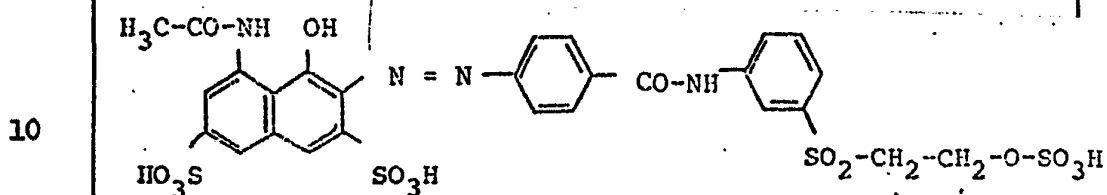


20 2 g/l de una formulación acuosa al 50% del producto de condensación de monoéster de 1,4-butanodiol de ácido esteárico, esterificado con 7 moles de óxido de etileno; y

25 2 g/l de una formulación acuosa al 40% a base de una mezcla de 60% de sal sódica de dibutilamida de ácido oleico sulfonada y 40% de sulfonato de ácido oleico.

1 50 litros adicionales de baño sirven para disolver
el colorante y 100 litros sirven para disolver la cantidad
de consumo de sales y de álcalis.

Para una tinción al 2,5% se disuelven
5 1,25 kg del colorante reactivo usual en el comer-
cio de la fórmula



15 en 20 l de agua hirviendo y se diluyen adicionalmente con
30 litros más de agua caliente.

En 100 litros de agua templada (60°C) se disuel-
ven 7,5 kg de sal de Glauber calcinada y 750 cm^3 de lejía
de sosa al 32,5%.

20 Estas tres soluciones son vertidas luego en la
barca de torniquete y son reunidas para formar el baño de
tinción. Este, a causa de su contenido de agente auxiliar,
se reparte muy rápida y uniformemente en las cuerdas del
género tricotado. Luego el género textil es teñido de modo
usual. Después de un tiempo de tinción de 90 minutos a 40°C
25 las cuerdas son enjuagadas con agua, tratadas ulteriormente

1 de modo usual y secadas.

Se obtiene una tinción uniforme de color rojo del género tricotado de algodón. A pesar de la proporción de baño reducida a 1:5, no ha aparecido prácticamente ninguna dificultad por movimiento. No ha resultado ningún per-
juicio para la tinción.

Ensayo comparativo:

El ensayo se establece igual que en el ejemplo 1, pero se suprime la adición del agente auxiliar. La tinción manifestó después del secado desigualdades e irregularidades por deformación de las mallas y mal traslado de los pliegues.

Ejemplo 34.

Se tiñen 8 cuerdas del género tricotado de algodón previamente tratado con un peso de 96 kg en una barca de torniquete en la proporción de baño de 1:8.

Para ello, el baño templado a 50°C a base de 770 litros de agua es alimentado con

3 g/l de una formulación acuosa al 50% de la sal disódica del N-octadecil- α -sulfo-succinamidoácido;

3 g/l de una formulación acuosa al 50% a base de una mezcla de 28% de sal sódica de butilamida de ácido oleico sulfonada, 16% de sulfonato de ácido oleico y 56% de agua,

y el género es hecho pasar durante 5 minutos por

1 este baño.

Luego se disuelve en agua hirviendo
2,2% (respecto del peso del género seco) del
colorante Direct Black 51 con el número C.I. 27720

5 y se añade al baño esta solución así como
0,2 g/l de carbonato de sodio calcinado
estando en movimiento la devanadera.

Luego se lleva a ebullición el baño y 5 minutos
después de haberse alcanzado la temperatura de ebullición
se incorporan

10 15,5 g de sal de Glauber calcinada, se detiene
la introducción de vapor de agua caliente y se tñe el
género textil durante 40 minutos más en un baño que se en-
fría lentamente. Después de ello el género así teñido es
15 enjuagado con agua.

Se obtiene una tinción uniforme de color gris.
No aparecen en esta operación de tinción dificultades por
movimiento a pesar de la proporción de baño acertada.

Ejemplo 35

20 60 kg de género tricotado de algodón estriado
fino en estado crudo son previamente humedecidos y enjua-
gados a 30-40°C en una barca de torniquete con un baño
acuoso, que contiene

25

50 cm³/l de alcohol isopropílico,
5 cm³/l de butanol y

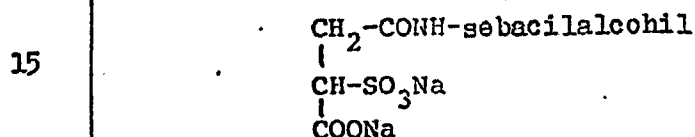
1 2 g/l de un agente humectante a base de diisobu-
tilnaftalenosulfonato sódico.

Después de ello quedan en el género 180 litros
de agua.

5 Para la tinción, en la proporción de baño de 1:8,
se preparan además 300 litros de baño acuoso con:

720 g (= 2% referido al peso del género seco)
del colorante usual en el comercio Reactive Blue 4 con el
número C.I. 61205; así como

10 1.440 g (= 3 g/l calculado sobre el baño total
de 480 litros) de una formulación acuosa al 60% de la sal
disódica de N-sebacilalcohol- α -sulfosuccinoamidoácido
con la fórmula



(sebacilalcohol corresponde a 14 a 16 átomos de carbono y
a un peso molecular medio de 270).

20 960 g (= 2 g/l) de una formulación acuosa al 50%
a base de una mezcla de 28% de sal sódica de butilamida de
ácido oleico sulfonada, 16% de sulfonato de ácido maleico,
56% de agua y sales, así como

25 50 g/l de sal de Glauber calcinada y
17 cm³/l de lejía de sosa al 32,5%.

1 125 g (= 0,3% referido al peso de la porción de algodón) del colorante usual en el comercio Reactive Orange 16 con el número C.I. 17757.

5 La barca de torniquete propiamente dicha es alimentada con 620 litros de agua a 50°C, que como aditivos contiene:

 2 g/l de la sal sódica del N-copra-alcohol- α -sulfosuccinamidoácido;

10 3 g/l de una formulación acuosa al 40% a base de una mezcla de 60% de sal sódica de dibutilamida de ácido oleico sulfonada y 40% de sulfonato de ácido oleico;

 0,5 g/l de polietilenglicol con un peso molecular medio de 800;

 50 g/l de sal de Glauber calcinada;

15 5 g/l de carbonato de sodio calcinado así como 1,5 cm³ de lejía de sosa al 32,5%.

 Con este baño las cuerdas se humedecen previamente durante 5 minutos, estando en movimiento la devanadera.

20 Después de la adición de la solución de colorante se hace moverse la devanadera durante 5 minutos con velocidad acrecentada, y se tiñe luego el género con velocidad normal de movimiento de la devanadera durante 90 minutos adicionales. Después de ello el género textil teñido es enjuagado con agua y tratado ulteriormente tal co-

25

1 mo es usual en el caso de tinciones reactivas.

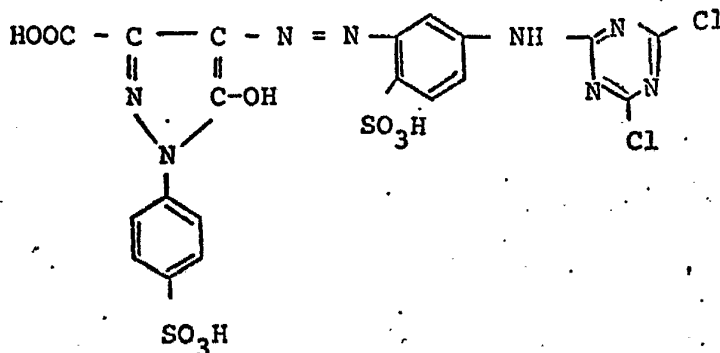
Se obtiene una tinción de color anaranjado, totalmente uniforme y clara, del género tricotado. A pesar de la corta proporción del baño, de 1:8, no apareció ninguna dificultad por movimiento o defectos atribuibles a ellas.

Ejemplo 37.

10 10 cuerdas de género tricotado de algodón con un peso de 120 kg son sometidas a cocción de modo usual en una barca de torniquete y luego son enjuagadas, en caliente así como en frío, con agua. Después de este tratamiento previo quedan 400 litros de agua en las cuerdas.

En los 200 litros de agua adicionales necesarios para una proporción de baño de 1:5 se disuelven:

15 3,6 kg (= 3% referido al peso del género) del colorante reactivo usual en el comercio de la fórmula



25 0,6 kg (0,5% referido al peso del género) del

- 1 colorante usual en el comercio Reactive Blue 4 con el número C.I. 61205;
- 30 kg de sal de Glauber calcinada (= 50 g/l calculados sobre 600 litros de baño) así como
- 5 9 litros de lejía de sosa al 32,5% (15 cm³/l).
- Por separado respecto de este baño de colorante
- 1,2 kg de la sal amónica de N-octadecil- γ -amino propil- α -sulfosuccinamidoácido (= 2 g/l) y
- 1,8 kg de una formulación acuosa al 50% de una
- 10 mezcla a base de
- 28% de sal sódica de butilamida de ácido oleico sulfonada,
- 16% de sulfonato de ácido oleico así como
- 56% de agua,
- 15 se emulsionan en un poco de agua (60°C) y esta solución se distribuye en el género húmedo, estando en movimiento la devanadera durante 5 minutos.
- Luego los 200 litros previamente preparados de
- 20 solución de colorante y de productos químicos, a una temperatura de aproximadamente 40°C, se incorporan en la barca de torniquete y, estando en rápido movimiento la devanadera, se distribuyen durante 5 minutos también con el género textil, estableciéndose un enfriamiento del baño. Estando la devanadera en movimiento normal, se aumenta luego de
- 25 nuevo a 40°C la temperatura del baño y dicho baño se man-

1 tiene durante 1 hora a esta temperatura. A continuación el género tejido es lavado con agua y tratado ulteriormente de modo usual.

5 Se obtiene una tinción exenta de pliegues por movimiento, uniforme y de fondo suave, a pesar de la proporción de baño acertada a 1:5. En la intensidad de color la tinción es aproximadamente 15% más flexible en comparación con una tinción igual, producida en la proporción de baño de 1:20.

10 Ejemplo 38

10 10 cuerdas de género tricotado de algodón con un peso de 120 kg son sometidas a cocción de modo usual en una barca de torniquete y luego son lavadas con agua, tanto en caliente como en frío. Quedan en las cuerdas después de este tratamiento previo 400 litros de agua.

15 En los 200 litros de agua adicionales necesarios para la proporción de baño de 1:5 se disuelven:

6 g/l del colorante usual en el comercio Solubilised Vat Orange 1 con el número C.I. 59106;

20 20 g/l de sal de Glauber (calculado sobre 600 litros de baño) así como

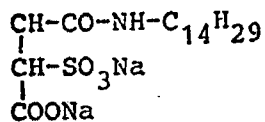
0,5 g/l de carbonato de sodio calcinado;

5 g/l de una formulación acuosa al 50% de una mezcla de

25 28% de sal sódica de dibutilamida de ácido olei-

1 co sulfonada,
 16% de sulfonato de ácido oleico y
 56% de agua así como
 2 g/l de un sulfosuccinamidoácido de la fórmula

5



10 disueltos o emulsionados por separado en un poco de agua,
 y esta solución es distribuida en el género húmedo, estan-
 do en movimiento la devanadera durante 6 minutos. Luego se
 añaden a esto en la barca de torniquete los 200 litros pre-
 viamente preparados de solución de colorante y de produc-
 15 tos químicos a aproximadamente 60°C, y se distribuyen tam-
 bién con el género textil durante 5 minutos estando en rá-
 pido movimiento la devanadera. A continuación el género es
 teñido durante 1 hora, con movimiento normal de la devana-
 dera.

20

Después de ello el material fibroso es enjuaga-
 do con agua y luego, mediante tratamiento en un baño frío
 de 1.200 litros de agua con

5 cm³/l de ácido sulfúrico al 96% y

1 g/l de nitrito de sodio

25

se revela el colorante durante 10 minutos. La

1 tinción es luego enjabonada en ebullición durante 20 minutos, además con un baño acuoso que contiene

5 g/l de carbonato de sodio calcinado y

0,5 g/l de oleilmetiltaurina.

5 Se obtiene una tinción de color dorado, sólida, uniforme y exenta de pliegues por movimiento, a pesar de la proporción de baño acertada a 1:5. En la intensidad de color, la tinción es más flexible en alrededor de 20% en comparación con una tinción igual producida en la proporción de baño de 1:20.

10

Ejemplo 39

7 cuerdas de género tricotado de algodón con un peso de 83 kg son teñidas en una barca de torniquete en la proporción de baño de 1:8.

15

Para la preparación del baño de tinción - referido al peso del género - se disuelven en 40 litros de agua hirviendo

2,3% del colorante usual en el comercio Direct Yellow 28 con el número C.I. 19555 y

20

0,3% del colorante usual en el comercio Direct Red 81 con el número C.I. 29160.

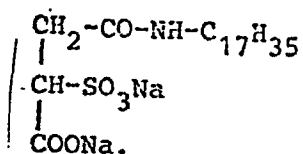
La barca de torniquete propiamente dicha es alimentada con 620 litros de agua a 80°C, que como aditivos contiene:

25

3 g/l de una formulación acuosa al 40% de una

03117

- 1 mezcla de
- 60% de sal sódica de butilamida de ácido oleico sulfonada así como
- 40% de sulfonato de ácido oleico y
- 5 3 g/l de un sulfosuccinamidoácido de la fórmula



- 10 Con este baño se humedecen previamente durante 5 minutos las cuerdas.
- Después de la adición del colorante al baño se hace moverse la devanadera durante 5 minutos con velocidad acrecentada, y el género textil se tinte luego con velocidad de movimiento normal de la devanadera durante 90 minutos adicionales. Después de ello la tinción producida es aclarada con agua.
- 15

- Se obtiene una tinción anaranjada uniforme, completa y clara del género tricotado. A pesar de la corta proporción del baño, de 1:8, no apareció ninguna dificultad de movimiento o defectos atribuibles a ella.
- 20

Ejemplo 40.

- Se tiñen 7 cuerdas de frottée (género para toallas) de algodón con un peso de 140 kg en una barca de toniquete en la proporción de baño de 1:8.
- 25

1 Para la preparación del baño de tinción se disuelven en 80 litros de agua caliente a 60°C - referido al peso del género seco

5 6,5% del colorante Solubilised Sulphur Green 2 con el número C.I. 53572 y

1% del colorante Solubilised Sulphur Brown 51 con el número C.I. 53328.

10 La barca de torniquete propiamente dicha es alimentada con 1.000 litros de agua a 50°C y este baño es provisto luego con los siguientes aditivos:

4 g/l de una mezcla de agentes auxiliares a base de

20% de sal disódica de N-estearil- α -sulfosuccinamidoácido;

15. 20% de sal sódica de butilamida de ácido oleico sulfonada;

10% de sulfonato de ácido oleico;

2% de polietilenglicol con un peso molecular medio de 400 así como

20 48% de agua y sales;

5 g/l de carbonato de sodio calcinado;

1 cm³/l de lejía de sosa al 32,5%;

3 cm³/l de una solución acuosa al 5% de un polisulfuro sódico Na₂S_x (x = 2-5) y

25 8% de una solución acuosa de hidrógenosulfuro

1 sódico (NaHS).

Por este baño "en blanco" se hace pasar el género durante 5 minutos y luego se añade a esto la solución de colorante. Después de un tiempo de movimiento de 20 minutos se aumenta la temperatura del baño a 80°C, luego se incorporan

20 g/l de sal de Glauber calcinada y se tifie el género textil durante 40 minutos adicionales a 80°C. A continuación, el género es enjuagado en frío con agua en rebose, luego el colorante se oxida en un baño acuoso recientemente preparado de

2% de peróxido de hidrógeno al 40% en el transcurso de 20 minutos a 30-35°C, y luego la tinción es tratada con ácido con ayuda de un baño acuoso frío que contiene

1 cm³/l de ácido acético al 60%.

Un lavado posterior del género así tratado a 40°C con un baño acuoso, con adición de

0,5 g/l de oleilmetiltaurina

así como un subsiguiente enjuagado con agua terminan la tinción.

Se obtiene una tinción uniforme de color oliva del género teñido. A pesar de la áspera estructura del género y de la corta proporción del baño (1:8) no apareció ninguna dificultad por movimiento.

1

Ejemplo 41

80 kg de un género tricotado de algodón deben ser teñidos en una barca de torniquete en la proporción de baño de 1:6.

5

Para ello se prepara un baño con 480 litros de agua a 60°C, se alimenta éste con

8 g/l de una formulación acuosa al 15% en peso de agente auxiliar a base de

10

9% en peso de sal disódica del semiéster de ácido sulfúrico de glicerín-1,3-bis-(2-etil-hexil)-éter así como

1% en peso de polietilenglicol con un peso molecular medio de 6.000

15

y se hace pasar el género textil por el baño formulado, durante 5 minutos, para la distribución uniforme del agente auxiliar.

20

Luego, en este baño de tinción "en blanco", estando en movimiento la devanadera, se añaden además 1,6 kg (= 2% del peso del género) del colorante Direct Black 51 con el número C.I. 27720, disueltos en 10 litros de agua hirviendo. Luego se lleva a ebullición el baño y se añaden seguidamente 8 kg (= 10% del contenido de género) de sal de Glauber calcinada. Después de ello se detiene la aportación de vapor de agua caliente y el género se tiñe en el baño enfriado durante 30 minutos en estas condi-

25

03117

1

ciones.

5

Después de haber aclarado seguidamente con agua el género textil, así tratado, se obtiene una tinción uniforme de color gris. En tal caso no apareció ninguna dificultad que pudiera ser atribuida al mal comportamiento en movimiento del género tricotado y que pudiera ser considerada como una consecuencia de la corta proporción del baño de 1:6.

1

REIVINDICACIONES

5

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 que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10

1ª.- Procedimiento para teñir géneros de mallas y tejidos en telar a base de fibras celulósicas y sus hilados mixtos en forma de cuerda, en la barca de torniquete o en instalaciones de tinción por chorros, según el método de impregnación hasta agotamiento del baño, en una proporción corta del baño, en presencia de al menos un agente auxiliar, con un baño acuoso, que contiene colorantes o productos precursores de colorantes apropiados para el tipo de fibras y eventualmente productos químicos fijadores, caracterizado porque se tiñe con una proporción del baño de 1:3 hasta 1:8 (respecto del peso del género seco) y porque como agente auxiliar se utilizan 2-8 g/l de un plastificante alifático, aniónico o no iónico, sólo o en mezcla.

15

20

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque como plastificante no iónico se utiliza un oxetilato.

25

3ª.- Procedimiento según la reivindicación 2ª,

03117

1 caracterizado porque se utiliza un oxetilato con 8 a 32 átomos de carbono.

5 4ª.- Procedimiento según la reivindicación 3ª, caracterizado porque se utiliza polietilenglicol con un peso molecular medio entre 400 y 800.

5ª.- Procedimiento según la reivindicación 3ª, caracterizado porque se utiliza una formulación al 80-100% en peso a base del monoéster de 1,4-butanodiol de ácido esteárico, esterificado con 7 moles de óxido de etileno.

10 6ª.- Procedimiento según la reivindicación 3ª, caracterizado porque se utiliza una formulación al 20-50% en peso del producto de condensación de ácido esteárico y amoníaco oxetilado con 5 moles de óxido de etileno.

15 7ª.- Procedimiento según la reivindicación 2ª, caracterizado porque se utiliza un polímero por bloques de óxido de etileno y óxido de propileno, que eventualmente puede estar alcoholado en ambos lados.

20 8ª.- Procedimiento según la reivindicación 7ª, caracterizado porque se utiliza un polímero por bloques de óxido de etileno y óxido de propileno que tiene a ambos lados un radical alcoholado de 8 a 18 átomos de carbono.

25 9ª.- Procedimiento según la reivindicación 7ª, caracterizado porque se utiliza un polímero por bloques de óxido de etileno y óxido de propileno que tiene a ambos lados un radical alcoholado de 1 a 7 átomos de carbono.

1 10ª.- Procedimiento según la reivindicación 9ª, caracterizado porque se utiliza un polímero por bloques de óxido de etileno y óxido de propileno que tiene a ambos lados un radical butilo.

5 11ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 7ª a 10ª, caracterizado porque se utiliza un polímero por bloques de óxido de etileno y óxido de propileno, que en un extremo tiene un radical alcoholilo de 8 a 18 átomos de carbono y en el otro extremo tiene un radical alcoholilo de 1 a 7 átomos de carbono.

10 12ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 7ª a 11ª, caracterizado porque el polímero por bloques de óxido de etileno y óxido de propileno no alcoholilado tiene un peso molecular medio de 220 a 5.200.

15 13ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se utilizan plastificantes aniónicos con 8 a 32 átomos de carbono.

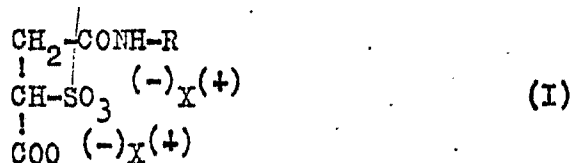
20 14ª.- Procedimiento según la reivindicación 13ª, caracterizado porque se utiliza un producto de condensación de ácido graso sulfonado y oxetilado con una proporción de 3 a 60% en peso de ácido graso no reaccionado o solamente sulfonado.

25 15ª.- Procedimiento según la reivindicación 13ª, caracterizado porque se utiliza una mezcla al 40-50% en peso de butilamida de ácido oleico sulfonada y de sulfona-

123

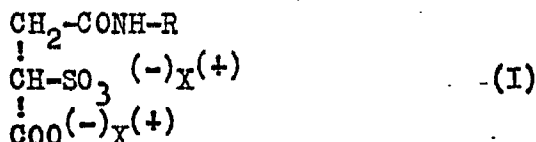
1 to de ácido oleico en la proporción de 2:1 hasta 1:1.

16^a.- Procedimiento según la reivindicación 15^a,
 caracterizado porque los derivados de ácido oleico se uti-
 lizan adicionalmente en mezcla con un N-alcohol- α -sulfo-
 5 -succinamidoácido o una de sus sales de acuerdo con la
 fórmula general I



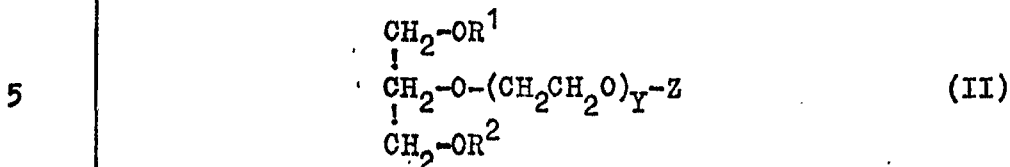
10 en donde R significa un grupo alcoholo o alquenilo, ra-
 mificado o no ramificado, con 10 a 30 átomos de carbono,
 o un grupo de la fórmula R'-NH-(CH₂)_n-, n significa un
 número entero de 2 a 4, X significa un ión sodio, potasio
 o amonio, y R' tiene los mismos significados que R.

15 17^a.- Procedimiento según la reivindicación 13^a,
 caracterizado porque se utiliza un N-alcohol- α -sulfo-suc-
 cinamidoácido o una de sus sales de acuerdo con la fórmu-
 la general I



20 en donde R significa un grupo alcoholo o alquenilo, rami-
 ficado o no ramificado, con 10 a 30 átomos de carbono o
 un grupo de la fórmula R'-NH-(CH₂)_n-, n significa un núme-
 25 ro entero de 2 a 4, X significa un ión sodio, potasio o

1 amonio, y R' tiene los mismos significados que R, en mezcla con un derivado de gliceríneter de acuerdo con la fórmula general II



5 en donde R¹ y R² significan grupos alcohol de 4 a 8 átomos de carbono, iguales o diferentes, ramificados o no ramificados, Y significa cero o un número de 1 a 4, y Z
 10 significa un grupo de las fórmulas $\text{-(CH}_2\text{)}_m\text{-COOMe}$, $\text{-SO}_3\text{Me}_2$ o $\text{-PO}_3\text{Me}_3$, m significa 1, 2 ó 3, y Me significa un ión de metal alcalino, de amonio o de trialcoholamónio.

15 18ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 17ª, caracterizado porque se tiñen cuerdas de género húmedas según proceden del tratamiento previo calculando su contenido de humedad para la proporción de baño de 1:3 hasta 1:8.

20 19ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 18ª, caracterizado porque para el humedecimiento previo de las cuerdas de género se utiliza una parte de la cantidad de baño utilizada para la tinción, y porque el baño de tinción global es formado a partir de esta parte, de una parte utilizada para disolver el colorante, y de una parte utilizada para disolver los productos químicos
 25 de tinción y los agentes auxiliares, sólo en la barca de

109

- 1 torniquete o en la instalación de tinción por chorros.
- 20ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 19ª, caracterizado porque como colorantes se utilizan colorantes reactivos.
- 5 21ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 19ª, caracterizado porque como colorantes se utilizan colorantes directos.
- 22ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 19ª, caracterizado porque como colorantes se utilizan leucoésteres de colorantes tina.
- 10 23ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 19ª, caracterizado porque como colorantes se utilizan colorantes tina.
- 24ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 15 1ª a 19ª, caracterizado porque como colorantes se utilizan colorantes al azufre.
- 25ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 19ª, caracterizado porque como colorantes se utilizan componentes para la producción de colorantes de revelado 20 azoicos, insolubles en agua, sobre las fibras.
- 26ª.- Procedimiento para teñir géneros de mallas y tejidos.



1

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de setenta hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 22. NOV. 1977

P.A.

Fernando d. Elizaburu

Por Poder.



MCC.
03117

