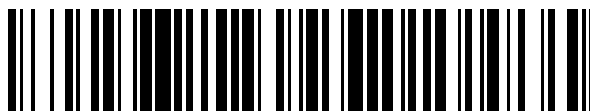


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 373 459**

51 Int. Cl.:

D06P 1/607 (2006.01)

D06P 3/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06793903 .3**

96 Fecha de presentación: **29.09.2006**

97 Número de publicación de la solicitud: **1943384**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **16.07.2008**

54 Título: **TINTURA DE FIBRAS DE LANA.**

30 Prioridad:
07.10.2005 EP 05021865

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
03.02.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
03.02.2012

73 Titular/es:
**CLARIANT FINANCE (BVI) LIMITED
CITCO BUILDING, WICKHAMS CAY P.O. BOX 662
ROAD TOWN, TORTOLA, VG**

72 Inventor/es:
**JUNGEN, Manfred;
VIERLING, Jean-Pierre;
SCHMITT, Udo y
MARAZZI, Rino**

74 Agente: **Lehmann Novo, Isabel**

ES 2 373 459 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Tintura de fibras de lana

- 5 La invención se refiere a un procedimiento para teñir lana o materiales con contenido en lana con ayuda de un agente de igualación para obtener tinturas uniformes.
- 10 Agentes o adyuvantes de igualación son, generalmente, componentes auxiliares tensioactivos de tintura de textiles que tienen el cometido de humedecer a fondo la fibra/mezclas de fibras a teñir, de fomentar la penetración de las fibras y de prevenir una absorción demasiado rápida de los colorantes, lo cual puede conducir a una irregularidad (desigualdad) durante la operación de tintura. Adyuvantes de igualación adecuados incluyen oleilsulfonatos, sulfonatos de alcoholes grasos, diversos productos de condensación de ácidos grasos, alquil- y alquilaryl-poliglicol-éteres y productos químicos tensioactivos, en general.
- 15 La irregularidad es provocada por:
- Una sustantividad elevada y variable del colorante en la fibra
 - Una afinidad elevada y variable de la fibra por el colorante
 - Una distribución irregular de la disolución del colorante sobre la fibra
- 20 • Diferencias de temperatura en la fibra
- Una regularidad insuficiente se puede evitar por medio de técnicas de tintura adecuadas (que incluyen mejorar la difusión de la disolución dentro del tejido, control del pH) y por medio de adyuvantes de igualación.
- 25 Los adyuvantes de igualación reducen principalmente la tasa de tintura, aumentan la tasa de migración del colorante dentro de la fibra y mejoran la compatibilidad de los colorantes.
- 30 Agentes de igualación también pueden tener otros efectos que no tienen una influencia directa sobre las interacciones colorante-fibra, pero que, no obstante, ejercen un efecto positivo sobre la tintura. Éstos incluyen la solubilidad mejorada o la estabilidad a la dispersión del colorante.
- Adyuvantes de igualación pueden ejercer dos o más de los efectos antes mencionados al mismo tiempo.
- 35 Adyuvantes de igualación se pueden dividir en dos grupos, aquellos que tengan una afinidad por la fibra y aquellos que tengan una afinidad por el colorante.
- Adyuvantes de igualación con una afinidad por colorantes forman un compuesto de adición con el colorante cuya estabilidad depende de la concentración y normalmente disminuye con el aumento de la temperatura.
- 40 El equilibrio de la distribución del colorante entre el colorante en disolución y el colorante en la fibra se desplaza, por lo tanto, hacia el colorante en disolución. La concentración incrementada del colorante en la disolución del colorante hace posible que zonas del tejido que fueron teñidas de una manera no regular se igualen como resultado de la migración del colorante.
- 45 Adyuvantes de igualación eficaces tienen una afinidad por el colorante que es suficiente para reducir la tasa de absorción o acelerar la tasa de migración. Igualmente, pueden igualarse diferencias en el comportamiento de absorción de diferentes colorantes, de modo que los colorantes en una mezcla de colorantes pueden proseguir a una tasa uniforme.
- 50 Adyuvantes con una afinidad por colorantes también se pueden utilizar para igualar materiales previamente teñidos. Adyuvantes con una afinidad por fibras penetran en la fibra de forma competitiva con el colorante. Esta reacción de competitividad reduce la tasa de absorción y fomenta la tasa de migración.
- 55 Tipos de adyuvantes de igualación con afinidad por el colorante, importantes para lana, son tensioactivos no iónicos o compuestos etoxilados, débilmente catiónicos.

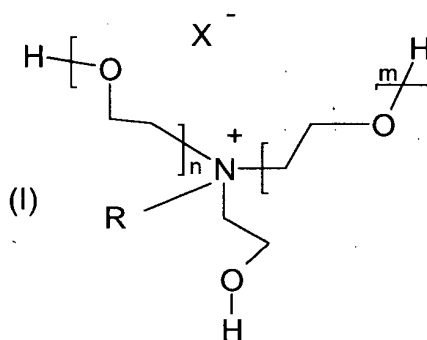
Tipos de adyuvantes de igualación con afinidad por fibras, importantes para lana, son compuestos aniónicos.

Adyuvantes de igualación utilizados para la lana son, frecuentemente, compuestos amínicos etoxilados, parcialmente cuaternizados, según se describe, por ejemplo, en el documento DE-A- 28 41 800.

Sigue existiendo una necesidad de adyuvantes de igualación incluso más eficaces.

Se ha encontrado ahora, sorprendentemente, que compuestos amínicos cuaternizados y etoxilados bastante específicos, basados en ácidos grasos insaturados, son muy útiles como agentes de igualación para lana.

Por consiguiente, la presente invención proporciona un procedimiento para teñir materiales de fibras constituidos por lana, caracterizado porque como sustancia activa de un agente de igualación se utilizan uno o más compuestos de fórmula (I)



en que

R es alqueno de 12 a 24 átomos de carbono, insaturado de forma sencilla o doble,

X⁻ es un anión,

(n+m) tiene un valor medio en el intervalo de 14 a 29.

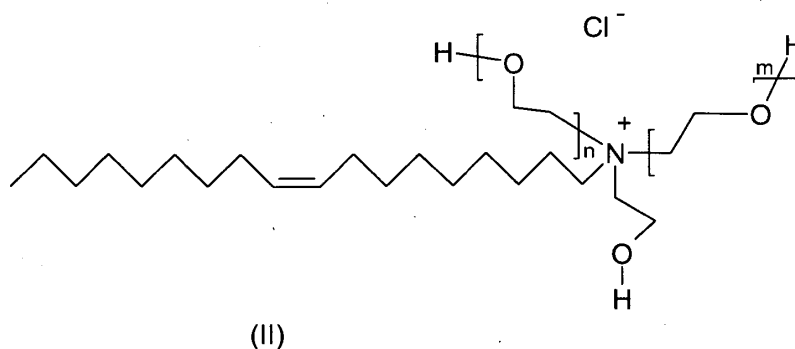
El procedimiento anterior es ventajoso cuando

R es un radical derivado de ácido oleico, ácido linoleico o ácido linolénico,

X⁻ es cloruro, bromuro, yoduro, metosulfato, sulfato, fosfato o acetato, y

(n+m) tiene un valor medio en el intervalo de 17 a 19.

Preferiblemente, la sustancia activa es un compuesto de fórmula (II)



en que

(n+m) tiene un valor medio en el intervalo de 17 a 19.

Ventajosamente, la sustancia activa se utiliza en forma de una disolución acuosa, en donde la concentración de

sustancia activa está en el intervalo de 15% a 35% en peso.

Es particularmente ventajoso que la concentración de sustancia activa en la disolución acuosa esté en el intervalo de 25% a 35% en peso y que 0,1% a 5% en peso de sustancias supresoras de la espuma estén incluidas como aditivos adicionales.

Dependiendo del colorante, la tintura se lleva a cabo habitualmente a un pH en el intervalo de 2 a 9, preferiblemente en el intervalo de 3 a 8 y, en especial, en el intervalo de 4 a 7.

Es adicionalmente ventajoso que la relación de líquido de tratamiento se encuentre en el intervalo de 2:1 a 80:1 en el caso de una tintura discontinua, preferiblemente en el intervalo de 5:1 a 30:1, y en el intervalo de 5:1 a 500:1 en el caso de una tintura continua, preferiblemente en el intervalo de 20:1 a 300:1.

X⁻ representa un anión inorgánico u orgánico habitual tal como haluros (cloruro, bromuro, yoduro), sulfato, metosulfato, fosfato o acetato. Se prefiere el cloruro.

La presente sustancia activa es conocida (CAS n° 747377-35-1 y 133189-76-1) y es sencilla de preparar mediante alcoxilación de la amina grasa correspondiente. La alcoxilación también se puede llevar a cabo con óxido de propileno en lugar de óxido de etileno u óxido de etileno y óxido de propileno, aleatoriamente o en forma de un bloque, pero las aminas etoxiladas proporcionan mejores resultados. Además de ello, el alcoxilato obtenido podría ser sulfonatado o sulfatado por completo o en parte, a pesar de que aquí también las especies no sulfonatadas y no sulfatadas demuestran una mejor eficacia. La sustancia activa contiene, en general, 15 a 30 unidades óxido de etileno (OE), preferiblemente 17 a 19 OE. De manera particularmente preferida, la sustancia activa es una oleilamina con 17 a 19 OE, que fue cuaternizada con 1 OE y contiene cloruro en calidad de ion conjugado.

Al igual que las sustancias supresoras de la espuma mencionadas, se pueden utilizar aditivos adicionales tales como biocidas, si se desea o es necesario adyuvantes de dispersión o agentes humectantes, por ejemplo alquil-, alquenil- o aril-poliglicol-éteres sulfonatados o sulfatados, alquil-, alquenil- o aril-amina-poliglicol-éteres sulfonatados o sulfatados y, si se desea o es necesario, agentes desespumantes basados en aceite de silicona o aceite mineral. Es preferible utilizar 2-etilhexilisononamida en calidad de sustancia supresora de la espuma y un alcohol C₁₃-C₁₅ con 8 unidades de óxido de etileno y 4 unidades de óxido de propileno en calidad de componente humectante con un efecto supresor de la espuma adicional.

El presente agente de igualación no sólo es ventajoso en relación con los colorantes reactivos utilizados en los ejemplos que siguen, sino que también exhibe una buena eficacia en relación con la tintura de lana con colorantes ácidos.

EJEMPLOS

Los ejemplos que siguen ilustran la invención. A menos que se establezca de otro modo, las partes y el % son en peso.

MÉTODOS DE ENSAYO

Se describirán ahora algunos métodos de ensayo bien conocidos por un experto en la técnica.

Ensayo de espuma de Ross-Miles

El volumen de espuma se mide después de haber vertido una determinada cantidad de líquido desde una determinada altura, inmediatamente y también después de una espera de un minuto.

Se utiliza un cilindro graduado de 1000 ml con un diámetro interno de 60 mm y una altura interna de 430 mm. Se deja que el líquido de ensayo fluya desde un embudo de separación de 2 l a través de un capilar de 70 mm de longitud y 2 mm de diámetro interno desde una altura de 600 mm, medida desde la salida del capilar por encima del fondo del cilindro.

500 ml de la disolución a ensayar se introducen en el embudo de separación y se deja que fluyan al cilindro graduado a una velocidad de eflujo controlado por el capilar de aproximadamente 0,17 l/min. Tan pronto como haya fluido toda la disolución, se pone en marcha un cronómetro y se lee el volumen total (volumen de la espuma más volumen de la disolución) de la escala del cilindro. La lectura se repite después de un minuto.

El comportamiento de la espuma alcalina se somete a ensayo utilizando una concentración de tensioactivo de 2 g/l en disolución de NaOH a 2°Bé en agua desmineralizada, siendo 2°Bé-NaOH equivalente a 12 g/l de sólido de NaOH o a 30 ml/l de 36°Bé-NaOH. La temperatura de ensayo se encuentra en el intervalo de 20 a 25°C.

ENSAYO DE ESPUMA POR EL MÉTODO DE FLUJO CONTINUO

Material: 1 cilindro graduado alto, bomba peristáltica, manguera de caucho vulcanizado, 2 tubos de vidrio, 1 largo que abarca desde 1 cm por encima del fondo hasta el extremo del cilindro y que está conectado por una manguera de caucho vulcanizado, que conduce a través de la bomba, hasta un segundo tubo de vidrio corto situado al nivel de un aparato típico de Ross-Miles.

Concentración: 2 g/l de disolución de ensayo de tensioactivo en medio neutro o alcalino

Proceso: 1,00 g de tensioactivo se disuelve a la temperatura ambiente (siempre exactamente la misma) en exactamente 500 ml de agua desionizada y se agita hasta que se obtenga una disolución o mezcla homogénea. La mezcla se introduce con cuidado en el cilindro graduado de 1 l (previamente lavado con agua desionizada), de modo que no se forme espuma. Un tubo de vidrio transporta la disolución desde el fondo (1 cm por encima) del cilindro a través de una manguera de caucho por medio de una bomba peristáltica al segundo tubo de vidrio, en donde la disolución cae dentro del cilindro. La disolución se hace recircular de forma continua a razón de 180 ml/min. Se anota la altura de la espuma después de 1 minuto, 5 minutos y 10 minutos. La bomba se detiene al cabo de 10 minutos. También se anota la altura de la espuma 1 minuto después de haber desconectado la bomba.

EFFECTO DE IGUALACIÓN EN LA TINTURA REACTIVA DE LANA

Material

Gabardina de lana, prelavada.

Aparato

Colorstar de Mathis con una inserción especial para las columnas.

Condiciones de tintura

Relación del líquido de tratamiento 15:1; agua desmineralizada

Caudal: 35 ml/min (5 l/min.kg = 1/3 circulación/min).

Colorante

La tintura se llevó a cabo utilizando diversas concentraciones (1/3 y 1/1 profundidad de tonalidad estándar) de colorantes reactivos monofuncionales y polifuncionales, por ejemplo Amarillo Reactivo 125, Amarillo Reactivo 176, Rojo Reactivo 49 o mezclas de los mismos (colorantes Drimaren® de Clariant) y también con Drimaren® Blue W-RL.

Líquido de tratamiento de la tintura

Agente de igualaciónr	x	x	%
-----------------------	---	---	---

Sal de Glauber calc.	5	5	%
Acetato de sodio crist.	1	1	g/l
Ácido acético pH	5	5	

x = sin y con cantidades crecientes de agente de igualación (por ejemplo 1 y 3%).

5

Proceso de tintura

El líquido de tratamiento se introduce en el aparato de tintura, seguido, después de haberse estabilizado el flujo, por el material textil. Después de calentamiento con plena potencia a la temperatura ambiente hasta 98°C, el tejido se trata a 98°C durante 15 min y luego se enfría de nuevo hasta 70°C y subsiguientemente se aclara con agua fría durante 10 min.

10

Evaluación

- 15 Las columnas de tejido se ilustran como sigue:
Muestra tomada: la columna de tejido se divide en 4 partes iguales. Muestra tomada de la columna: inferior, después de $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{3}{4}$ y superior.
Evaluación: se evalúa la penetración de la columna del sustrato.

- 20 La evaluación se realiza visualmente frente al producto a comparar.

TEST DE LA ABSORCIÓN DIFERENCIAL DE COLORANTE ENTRE LA RAÍZ Y LA PUNTA DE LAS FIBRAS ("SKITTERINESS") EN LA TINTURA REACTIVA DE LANA

Material

Fibra de lana suelta lavada, lista para la tintura, lana no tratada.

Aparato

- 30 Turby de Mathis con dispositivo para teñir sustratos sueltos

Condiciones de tintura

- 35 Relación del líquido de tratamiento 20:1; agua desmineralizada
Nivel de circulación 10

Colorante

- 40 La tintura se llevó a cabo con los mismos colorantes y concentraciones que en la serie de ensayo precedente.

Líquido de tratamiento de la tintura

Agente de igualación	x	x	%
Sal de Glauber calc.	5	5	%
Acetato de sodio crist.	1	1	g/l
Ácido acético pH	5	5	

x = sin y con cantidades crecientes de agente de igualación (por ejemplo 1 y 3%).

Proceso de tintura

El soporte de material cargado se introduce en el aparato de tintura, seguido del líquido de tratamiento de tintura. 5 min a la temperatura ambiente son seguidos por calentamiento a razón de 1°C/min hasta 98°C, tintura a 98°C durante 60 min, luego enfriamiento hasta 70°C y subsiguientemente aclarado con agua fría.

55

Tratamiento posterior

Los colorantes previamente aclarados se tratan posteriormente como sigue en el mismo aparato de tintura, sin secado intermedio:

disolución de amoníaco conc. aproximadamente al 25% 1 ml/l

- 5 pH 8,5-9,0 (se ha de tener cuidado para asegurar que el pH permanezca en este intervalo durante el tiempo de tratamiento).

Comenzar a la temperatura ambiente, calentar a plena potencia hasta 80°C, tratar durante 20 min y luego aclarar en frío.

10 Evaluación

La fibra de lana suelta, ahora teñida, es evaluada visualmente. El fin de la evaluación del "skitteriness" consiste en igualar la diferencia en el matiz y/o profundidad de tonalidad entre la raíz de la lana y la punta de la lana.

- 15 Calificación frente a la tintura sin agente de igualación:

Sin mejora, ligera mejora (todavía una diferencia definida entre la raíz/punta, pero significativamente menor que sin agente de igualación, mejora definida (muy pequeñas diferencias entre la raíz/punta), buena (sin diferencia entre la raíz/punta).

20 **MEJORA EN LA ACUMULACIÓN DE COLOR EN LA TINTURA REACTIVA DE LANA**

Material

Gabardina de lana, prelavada.

25 Aparato

Vistacolor de Mathis con dispositivo para la tintura por piezas

30 Condiciones de tintura

Relación del líquido de tratamiento 20:1; agua desmineralizada
Nivel de rasqueta 10, con torsión

35 Colorante

La tintura se llevó a cabo con los mismos colorantes y concentraciones que en la serie de ensayo precedentes.

Líquido de tratamiento de la tintura

40	Agente de igualación	x	x	%
	Sal de Glauber calc.	5	5	%
	Acetato de sodio crist.	1	1	g/l
	Ácido acético pH	5	5	

- 45 x = sin y con cantidades crecientes de agente de igualación (por ejemplo 1 y 3%).

Proceso de tintura

- 50 Los vasos de tintura llenos de líquido de tratamiento de tintura se introducen en el aparato de tintura, seguido por la gabardina de lana sobre los soportes de material. 5 min a la temperatura ambiente son seguidos de calentamiento a razón de 1°C/min hasta 98°C, tintura a 98°C durante 60 min, luego se enfría hasta 70°C y subsiguientemente se aclara con agua fría.

Tratamiento posterior

- 55 Las tinturas previamente aclaradas se tratan posteriormente como sigue en el mismo aparato de tintura, sin

secado intermedio:

disolución de amoníaco conc. aproximadamente al 25%

1 ml/l

pH 8,5-9,0 (se ha de tener cuidado para asegurar que el pH permanezca en este intervalo durante el tiempo de tratamiento).

- 5 Comenzar a la temperatura ambiente, calentar a plena potencia hasta 80°C, tratar durante 20 min y luego aclarar en frío.

Evaluación

- 10 La gabardina de lana, ahora teñida, se evalúa colorimétricamente (intensidad de color relativa y diferencia de color residual).

Calificación frente a la tintura sin agente de igualación:

- 15 Sin profundización del color, ligero refuerzo de la profundidad de la tonalidad (0-25%), refuerzo definido de la profundidad de la tonalidad (25-40%), bueno (40-100%).

***** = excelente

**** = muy buena

- 20 *** = buena

** = ok

* = deficiente

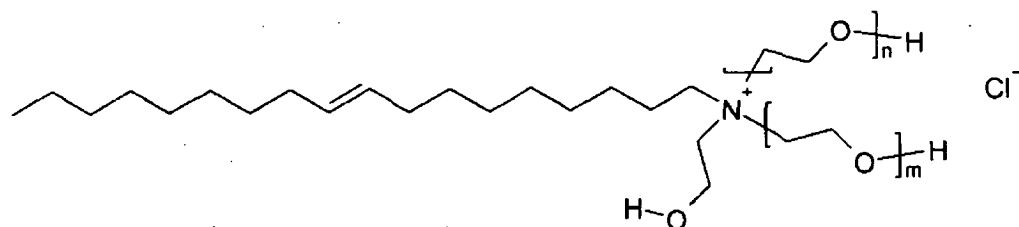
- = muy deficiente

PRODUCTOS SOMETIDOS A ENSAYO:

Ejemplo 1:

La sustancia activa (SA) utilizada tenía la siguiente fórmula:

30



Formulación: 34,5% de SA, 1,08% de alcohol C₁₂-C₁₅ con 8 unidades de óxido de etileno y 4 unidades de óxido de propileno, 0,12% de etilhexilisononamida, resto agua.

35

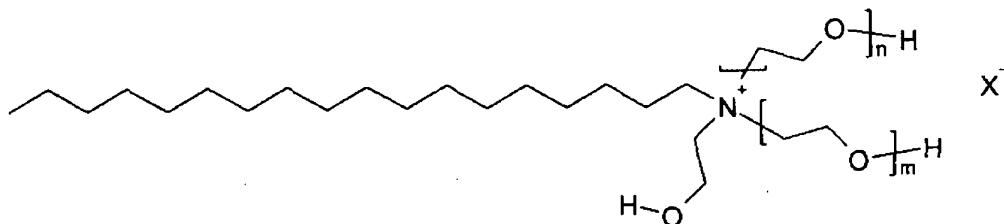
Ejemplo 2:

Se utilizó la misma sustancia activa que en el Ejemplo 1.

- 40 Formulación: 34,5% de SA, 1,08% de alcohol C₁₂-C₁₅ con 8 unidades de óxido de etileno y 4 unidades de óxido de propileno, 0,12% de etilhexilisononamida, 2,0% de sulfonato de cumeno (al 40% en agua), resto agua.

Ejemplo 3 (ejemplo comparativo):

- 45 La sustancia activa utilizada tenía la siguiente fórmula, en que X⁻ es cloruro:



Formulación: 40% de SA en agua.

5 Ejemplo 4 (ejemplo comparativo):

La sustancia activa utilizada era un compuesto según se describe en el documento DE-A-2 841 800.

SUMARIO DE EVALUACIONES

10

Ejemplo 1	Ninguno		1,0%		3,0%	
	1/3	1/1	1/3	1/1	1/3	1/1
Ensayo de espuma continuo	0		70/10		70/10	
Efecto de igualación	-	-	****	****	*****	*****
Test de skitteriness	ninguno	ninguno	definido	definido	definido	definido
Profundización de color	---	---	ligera	bueno	ninguna	bueno

Ejemplo 2	Ninguno		1,0%		3,0%	
	1/3	1/1	1/3	1/1	1/3	1/1
Ensayo de espuma continuo	0		60/5		60/5	
Efecto de igualación	-	-	****	****	*****	*****
Test de skitteriness	ninguno	ninguno	definido	definido	definido	definido
Profundización de color	---	---	ligera	bueno	ninguna	bueno

Ejemplo 3 (comparativo)	Ninguno		1,0%		3,0%	
	1/3	1/1	1/3	1/1	1/3	1/1
Ensayo de espuma continuo	0		>500/>500		>500/>500	
Efecto de igualación	-	-	***	****	****	*****
Test de skitteriness	ninguno	ninguno	definido	definido	definido	definido
Profundización de color	---	---	ninguna	bueno	ninguna	bueno

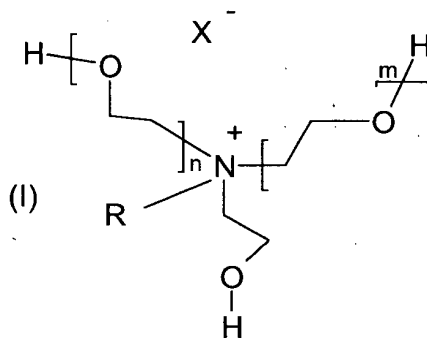
Ejemplo 4 (comparativo)	Ninguno		1,0%		3,0%	
	1/3	1/1	1/3	1/1	1/3	1/1
Ensayo de espuma continuo	0		>500/>500		>500/>500	
Efecto de igualación	-	-	***	***	***	***
Test de skitteriness	Ninguno	ninguno	definido	definido	definido	definido
Profundización de color	---	---	ligera	bueno	ligera	bueno

15 Todos los ejemplos de la invención eran mejores que los productos de la técnica anterior.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para teñir materiales de fibras constituidos por lana, caracterizado porque como sustancia activa de un agente de igualación se utilizan uno o más compuestos de fórmula (I)

5



en que

R es alqueno de 12 a 24 átomos de carbono, insaturado de forma sencilla o doble,

X⁻ es un anión, y

(n+m) tiene un valor medio en el intervalo de 14 a 29.

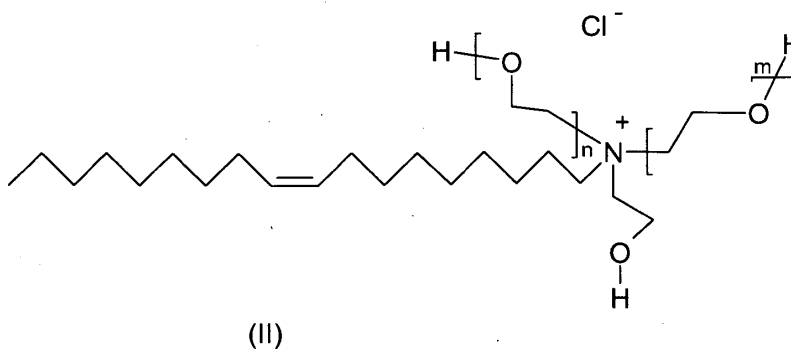
2.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que

R es un radical derivado de ácido oleico, ácido linoleico o ácido linolénico,

X⁻ es cloruro, bromuro, yoduro, metosulfato, sulfato, fosfato o acetato, y

(n+m) tiene un valor medio en el intervalo de 17 a 19.

3.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, en el que la sustancia activa es un compuesto de fórmula (II)



20

en que

(n+m) tiene un valor medio en el intervalo de 17 a 19.

4.- Procedimiento de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la sustancia activa se utiliza en forma de una disolución acuosa, en donde la concentración de sustancia activa está en el intervalo de 15% a 35% en peso.

25

5.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, caracterizado porque la concentración de sustancia activa en la disolución acuosa está en el intervalo de 25% a 35% en peso, y porque como aditivos adicionales están incluidos 0,1% a 5% en peso de sustancias supresoras de la espuma.

30

6.- Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la tintura se efectúa a un pH en el intervalo de 2 a 9.

7.- Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque la relación del líquido de tratamiento se encuentra en el intervalo de 2:1 a 80:1 en el caso de una tintura discontinua, y en el intervalo de 5:1 a 500:1 en el caso de una tintura continua.

5

8.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, caracterizado porque la relación del líquido de tratamiento se encuentra en el intervalo de 5:1 a 30:1 en el caso de una tintura discontinua, y en el intervalo de 20:1 a 300:1 en el caso de una tintura continua.