



⑫ FASCICOLO DELLA DOMANDA A3 ⑪

616039 G

21 Numero della domanda: 11695/77

⑦ Richiedente/Richiedenti:  
Aziende Colori Nazionali Affini ACNA S.p.A.,  
Milano (IT)

② Data di deposito: 26.09.1977

⑦ Inventore/Inventori:  
Paolo Spinaci, Cantù/Como (IT)

③〇 Priorità: 28.01.1977 IT 19726/77

74 Mandatario:  
Dr. Mario Pozzi, Lugano

56 Rapporto di ricerca a tergo

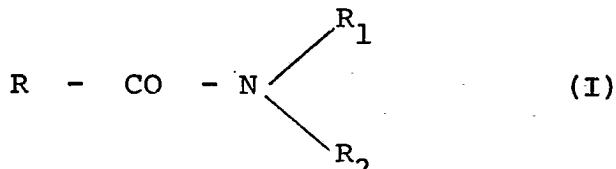
#### 54. Procedimento di tintura di materiale fibroso naturale contenente agata ed alto tenore zucchero

57) La tintura è fatta in bagno acquoso e con coloranti convenzionali per queste fibre, oltre il punto di ebollizione e in presenza di formaldeide e di un'amide di acido grasso avente la formula generale (I) dove:

$R \equiv$  alkyl or alkylene  $C_2 \dots C_{12}$

$R_1$  e  $R_2$  = H,  $(-CH_2-CH_2-O)_nH$ ,  $(-CH_2)_{1-4}-N(R_3)(R_4)$ ,  $(-CH-CH_2-O)_nH$ ,  $CH_3$

dove



$R_3, R_4 \equiv H$  o alchile  $C_1 - C_4$  e  $n$  è un numero intero

Tinte secondo questo procedimento la lana e le sue miste con poliestere presentano elevate caratteristiche di solidità senza la perdita delle qualità tipiche della lana (morbidezza ecc.) e con sensibile miglioramento della loro resistenza alla lacerazione.



# RAPPORT DE RECHERCHE RECHERCHENBERICHT

Demande de brevet No.:  
 Patentgesuch Nr.:  
 CH 11695/77

IB Nr.: HO 12 935

## Documents considérés comme pertinents Einschlägige Dokumente

Catégorie Kategorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes. Kennzeichnung des Dokuments, mit Angabe, soweit erforderlich, der massgeblichen Teile	Revendications concernées Betrifft Anspruch Nr.
	<p><b>US - A - 2 869 969 (F. SCHULZE)</b>  * "Claims" 1,5,6; Beispiele II bis V;  Spalte 4, Zeilen 5 bis 29 *</p> <p><b>MELLIAND TEXTILBERICHTE, Vol.42, no.4, 1961</b>  HEIDELBERG (DE)  A.WUERZ: "Ueber das Farben von Wolle und Wollemischungen bei Temperaturen über 100°C." Seiten 439 bis 444</p> <p>* Seite 439, Zusammenfassung; Seiten 440 bis 443, ganz *</p> <p><b>CH - B - 371 089 (GEIGY)</b>  * Patentanspruch 1; Seite 1, Zeile 38 bis Seite 2, Zeile 60; Beispiele 1 bis 4 *</p> <p><b>FR - A - 1 299 964 (CIBA)</b>  * "Résumé" 6 bis 10; Seite 2, rechte Spalte, Absatz 4 bis Seite 3, linke Spalte, Absatz 5 *</p>	1-3,5 1-3 1,4 1,4
		<p>Domaines techniques recherchés  Recherchierte Sachgebiete  (INT. CL.<sup>2</sup>)</p> <p>D 06 P 1/649  D 06 P 1/607  D 06 P 3/14  D 06 P 3/874  D 06 P 5/22  D 06 P 1/651</p>
		<p>Catégorie des documents cités  Kategorie der genannten Dokumente:</p> <p>X: particulièrement pertinent  von besonderer Bedeutung</p> <p>A: arrière-plan technologique  technologischer Hintergrund</p> <p>O: divulgation non-écrite  nichtschriftliche Offenbarung</p> <p>P: document intercalaire  Zwischenliteratur</p> <p>T: théorie ou principe à la base de  l'invention  der Erfindung zugrunde liegende  Theorien oder Grundsätze</p> <p>E: demande faisant interférence  kollidierende Anmeldung</p> <p>L: document cité pour d'autres raisons  aus andern Gründen angeführtes  Dokument</p> <p>&amp;: membre de la même famille, document  correspondant  Mitglied der gleichen Patentfamilie;  übereinstimmendes Dokument</p>

## Etendue de la recherche/Umfang der Recherche

alle

Revendications ayant fait l'objet de recherches  
Recherchierte Patentansprüche:

Revendications n'ayant pas fait l'objet de recherches  
Nicht recherchierte Patentansprüche:

Raison:  
Grund:

Date d'achèvement de la recherche/Abschlussdatum der Recherche

1. September 1978

Examinateur I.I.B./I.I.B Prüfer

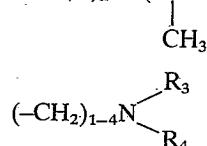
## RIVENDICAZIONI

1. Processo per la tintura in bagno acquoso di fibre di materiale naturale contenente azoto, e di sue misce con materiali sintetici con coloranti per lana e materiali sintetici, caratterizzato dal fatto che il materiale viene tinto in un intervallo di temperature scelto fra 110 e 125°C in presenza di formaldeide e di almeno un composto scelto fra le ammidi di acidi grassi aventi formula generale:



dove

R = alchile C<sub>10</sub>—C<sub>20</sub>, alchenile C<sub>10</sub>—C<sub>20</sub>;  
R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> = H, (-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>H, (-CH-CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>H,



dove

R<sub>3</sub> ed R<sub>4</sub> = H, alchile C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>, (-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>H,  
(-CH-CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>H,

dove n è un numero intero positivo.

2. Processo secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che il materiale naturale contenente azoto è lana.

3. Processo secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che la mista è lana/poliestere.

4. Processo secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che l'ammide di un acido grasso è scelto nel gruppo costituito da monoetanolammide laurica, dietanolammide laurica, monoetanolammide di cocco, dietanolammide di cocco, amminoetiletanolammide laurica, laurilammide o coccoammide condensate con 4 moli di ossido di etilene.

5. Tessuti di lana e di sue misce con poliestere quando tinti secondo il processo della rivendicazione 1.

La presente invenzione concerne un procedimento di tintura di materiale a struttura fibrosa, in particolare lana, da solo o in miscela con fibre sintetiche, in particolare poliestere, ad alta temperatura, caratterizzato dal fatto che si impiega insieme alla formaldeide, un prodotto ausiliario appartenente alla categoria delle ammidi grasse, quale ad esempio la lauril-dietanolammide, in qualità di preservante delle caratteristiche proprie della lana.

In particolare il procedimento consente la tintura di misce ad esempio poliestere/lana 45/55, senza l'ausilio di carrier, ad una temperatura intorno ai 120°C senza che la lana abbia a subire danni tali da rendere la qualità del prodotto finito inferiore a quella che si otterrebbe con i procedimenti di tintura tradizionali.

È noto dai brevetti U.S. 2 869 969 e Melland Textilberichte (Fasc. 42-4/1961, pagina 439), un procedimento di tintura della lana e sue misce con poliestere da bagno acquoso, ad alta temperatura ed in presenza di formaldeide. Questo processo simile a quello in oggetto è però carente dell'impiego delle ammidi e di acidi grassi che hanno il ben preciso scopo di preservare le caratteristiche tipiche della lana, quali la morbidezza, che viene modificata in modo negativo dal solo trattamento con formaldeide. Inoltre viene migliorata, mediante l'uso delle ammidi, la resistenza alla lacerazione (la lana tinta a 120°C in presenza di un amide presenta una resistenza di 3.200 g misurati con l'apparecchio Almendorf, contro i

2.870 g della lana tinta a 120°C senza l'amide, ed è comprovabile, quindi, a quella della lana tinta a 106°C).

È pure noto dal brevetto CH 371 089, relativo a un processo di tintura della lana con coloranti reattivi in presenza di prodotti di condensazione di acidi grassi con alcanolamine che l'uso di queste amidi ha il fine di evitare un superfluo successivo post-trattamento alcalino.

Analogamente dal brevetto FR 1 299 964 relativo a un processo di tintura di misce poliestere e lana, è noto che l'impiego delle amidi ha una funzione detergente fra due successivi bagni di tintura, realizzando queste una azione di pulizia della parte di lana che è stata sporcata dal colorante disperso nel 1° bagno di tintura.

Possiamo quindi affermare che l'uso delle amidi nel processo di tintura in questione rappresenta una interessante novità, in quanto nei procedimenti, sino ad ora utilizzati, o non figura l'uso delle amidi o, laddove esso figura, la temperatura del bagno non passa oltre l'ebollizione e le amidi assolvono funzioni completamente diverse (eliminazione di post-trattamento alcalino, effetto detergente, ecc.) da quelle previste nel procedimento in oggetto che consiste nell'evitare la perdita delle qualità tipiche della lana (morbidezza ecc.) e nel migliorare la sua resistenza alla lacerazione.

Altrettanto bene è possibile tingere fibre e tessuti di pura lana a temperature intorno ai 115°C in tempi notevolmente inferiori a quelli normalmente impiegati e con caratteristiche di qualità non inferiori a quelle del prodotto tinto all'ebollizione.

I procedimenti di tintura di tessuti o filati contenenti lana da sola od in mischia con altre fibre sintetiche sono normalmente due, differenziati fra di loro a seconda che si operi alla temperatura di ebollizione o che si operi sotto pressione per lo più a 106°C. Si può anche tingere a temperature superiori ai 106°C impiegando come protettivo della lana la formaldeide, ma tale sistema è sempre stato trascurato poiché le caratteristiche di morbidezza proprie della lana ne escono modificate e tali da far giudicare il prodotto tinto di qualità inferiore.

I due procedimenti di tintura impiegati per la pura lana sono sostanzialmente identici per quanto concerne i prodotti ausiliari ed i coloranti impiegati. Tingendo a 120°C si può accorciare il tempo di tutto il processo tintoriale a causa dello incremento subito dal potere migratorio del colorante col crescere della temperatura. Nel caso della tintura del poliestere/lana le differenze fra i due procedimenti diventano più marcate poiché intervengono altri fattori. Siamo, infatti, in presenza di una fibra sintetica che normalmente, quando è sola, viene tinta a temperature intorno ai 130°C. Il fatto che questa fibra sia mescolata a delle lana costringe il tintore ad adottare un sistema di tintura idoneo per la lana e quindi temperature non superiori ai 106°C. Per fare questo si è reso necessario l'impiego di agenti acceleranti del processo di tintura della fibra poliestere (carriers) che con idonee selezioni di coloranti consentono la tintura anche ad elevate intensità.

Il carrier va impiegato in quantità maggiore quanto più bassa è la temperatura di tintura (in genere circa 3 g/l a 98°C e 2 g/l a 106°C).

Un altro fattore che differenzia i due procedimenti e gioca a favore del secondo è l'influenza che ha la temperatura sulla tendenza di molti coloranti plastosolubili a colorare più o meno intensamente la lana (questo può pregiudicare la solidità alla luce, ai trattamenti umidi ed alla sublimazione del prodotto finito). Per lo più quanto più alta è la temperatura tanto migliore è la riserva della parte lana.

Ancora, quanto più alta è la temperatura tanto minore è il tempo globale di tintura e migliore l'esaurimento del bagno.

E' necessario rilevare che all'uso del carrier sono connessi alcuni problemi che non sempre è stato possibile risolvere.

Essi sono:

- a) forte tasso di inquinamento ambientale e delle acque reflue;
- b) produzione di macchie durante la tintura;
- c) costo elevato;
- d) influenza negativa sulle caratteristiche di solidità delle tinture a causa delle difficoltà incontrate nell'eliminazione del carrier dal materiale tinto;
- e) limitata selezione dei coloranti dispersi utilizzabili.

Un altro scopo della presente invenzione è quello di fornire un processo per la tintura di materiale tessile naturale contenente azoto, in particolare lana, che consenta di lavorare a temperature superiori a quelle normalmente impiegate in modo da ottenere un esaurimento del colorante in tempi più brevi, pur con un'ottima penetrazione anche in materiali molto ritorti e senza che ciò vada a pregiudizio della qualità della lana e delle unitezza della tintura.

Un altro scopo della presente invenzione è di fornire un processo per la tintura della lana in mischie con fibre sintetiche, che consenta di lavorare in un unico bagno a temperature tali da non richiedere l'impiego di carriers, pur ottenendo un esaurimento del colorante disperso impiegato.

Un altro scopo della presente invenzione è di fornire un processo per la tintura di mischie lana/poliesteri, lana/poliammidi, lana/acriliche, lana/modacriliche, lana/viniliche. Un altro scopo della presente invenzione è di fornire un processo per la tintura della seta e di misce seta/poliestere.

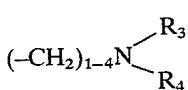
Ancora un ulteriore scopo della presente invenzione è di fornire lana e sue mischie con fibre sintetiche tinte in un'ampia gamma di toni con ottime solidità generali. Un particolare scopo della presente invenzione consiste nel fatto che la tintura della lana o sue mischie con fibre sintetiche è fatta in un bagno acquoso contenente:

- a) formaldeide
- b) ammide di un acido grasso, meglio specificata più sotto
- c) uno o più coloranti per lana e fibre sintetiche rispettivamente a un pH 4-5, una temperatura che può variare da 110 a 125°C, per tempi che oscillano fra 2 e 60 minuti. Le ammidi impiegate nel processo di tintura della presente invenzione hanno formula generale:



dove

$R$  = alchile  $C_{10}-C_{20}$ , alchenile  $C_{10}-C_{20}$ ;  
 $R_1, R_2 = H, (-CH_2CH_2O)_nH, (-CH-CH_2O)_nH$



dove

$R_3$  ed  $R_4 = H$ , alchile  $C_1-C_4$ ,  $(-CH_2CH_2O)_nH$ ,  
 $(-CHCH_2O)_nH$



e dove  $n$  è un numero intero positivo.

In particolare possono essere impiegate nel processo di tintura ammidi di acidi grassi saturi o insaturi con monoammime, quali la mono- e dietanolammide dell'acido laurico o dello acido di cocco; oppure prodotti di condensazione di ammidi di acidi grassi, saturi o insaturi, con ossido di etilene, quale ad esempio laurilammide o coccoammide condensate con 4 moli di ossido di etilene; oppure ancora ammidi di acidi grassi, saturi e insaturi, con poliammine sostituite, quale ad esempio l'amminoetiletanolamide dell'acido laurico.

Il processo secondo la presente invenzione utilizza coloranti convenzionali idonei alla tintura della lana e delle fibre sintetiche, poliestere in particolare, rispettivamente.

Coloranti particolarmente idonei per la tintura della lana sono risultati essere i coloranti premetallizzati 1:2 e Follone solidi (Stenolana - ACNA e Stenolana brillanti - ACNA), ma ottimi risultati si sono ottenuti anche con coloranti premetallizzati 1:1 e acidi (Stenamina - ACNA, Novamina e Novamina Solidi - ACNA). Per la tintura del poliestere in miscela con lana si può impiegare un'ampia selezione di coloranti dispersi (più ampia di quella normalmente utilizzabile a 106°C con carriers) ad esempio una selezione di coloranti appartenenti alla serie dei Microsetila - ACNA e Tersetile ACNA.

Miscele di coloranti particolarmente idonee per la tintura delle mischie lana/poliestere sono risultate essere quelle a base di coloranti premetallizzati e Follone per la lana e di coloranti dispersi per il poliestere (Stenolana - Tersetile - ACNA). Secondo un'efficace forma di attuazione del trovato si procede nel seguente modo:

#### a) tintura della lana pura

Preparazione del bagno di tintura a 50°C con il materiale da tingere (tessuto o filato) in un apparecchio chiuso idoneo a sopportare temperature fino a 130°C; al bagno acquoso vanno aggiunti in successione:

1,5-2 g/l formaldeide 30%

2-3% laurildietanolammide (sul peso fibra)

2-3% acido acetico fino a pH 4-5 (sul peso fibra) colorante per lana quanto basta per tingere il tessuto. La temperatura viene innalzata rapidamente fino a 115-120°C e si rimane a tale temperatura per un tempo compreso tra i 2 ed i 45 minuti. Il tempo di permanenza alla massima temperatura dipende dalla intensità della tinta e dal tipo di materiale.

Il tessuto od il filato di pura lana tinti presentano caratteristiche meccaniche o fisiche del tutto confrontabili con quelle di tessuti o filati tinti tradizionalmente e sorprendentemente superiori a quelle di tessuti o filati tinti nelle stesse condizioni sopra indicate, ma senza l'impiego della dietanolammide.

#### b) Poliestere/lana

Si prepara il bagno di tintura a 50°C con il materiale da tingere (tessuto o filato) in un apparecchio chiuso, idoneo a sopportare temperature fino a 130°C; al bagno vanno aggiunti in successione:

1,5-2 g/l formaldeide 30%

2-3% laurildietanolammide (sul peso fibra)

2-3% acido acetico fino a pH 5 (sul peso fibra)

1,5-2 g/l ammonio solfato colorante per poliestere quanto basta per tingere il poliestere colorante per lana quanto basta per tingere la lana.

Si innalza la temperatura rapidamente fino a 80-85°C, quindi in 20 minuti a 120°C. Si mantiene tale temperatura per tempi compresi tra 30 e 60 minuti in dipendenza dall'intensità della tinta e del tipo di materiale da tingere.

Il tessuto od il filato tinti presentano caratteristiche meccaniche e fisiche del tutto confrontabili con quelle dei tessuti o filati tinti tradizionalmente e sorprendentemente superiori a quelle di tessuti o filati tinti nelle stesse condizioni sopra indicate, ma senza l'impiego della dietanolammide laurilica.

L'invenzione verrà ora più precisamente descritta nei seguenti esempi dati per altro a puro titolo esemplificativo.

#### Esempio 1

Un apparecchio per la tintura sotto pressione di tessuti è stato caricato con 100 kg di gabardine di pura lana del peso di 500 g/m lineare. Il rapporto di bagno era 1:20, la velocità di scorrimento del materiale 100 m/min. Alla temperatura di 50°C sono stati aggiunti 1,5 g/l di formaldeide 30% e dopo 5 minuti, 2% della dietanolammide laurica, acido acetico fino a pH 5, un agente ugualizzante e 3% di Giallo Stenolana GL (C.I. Acid Yellow 140), 0,8% di Rosso Stenolana BL (C.I.

Acid Red 271) e 0,6% di Grigio Stenolana BL (C.I. Acid Black 133). La temperatura è stata portata in 25 minuti a 115°C.

Dopo 40 minuti il bagno è stato raffreddato e il materiale tinto sciacquato come di consueto.

La tintura si presentava perfettamente unita, ben penetrata. L'esame delle caratteristiche meccaniche del tessuto tinto a 115°C rispetto ad uno della stessa qualità tinto a 98°C ha messo in rilievo solo piccole differenze ed a detta di tintori esperti la «mano» del tessuto tinto a 115°C era confrontabile con quella del tessuto tinto a 98°C.

#### Esempio 2

Un apparecchio per la tintura sotto pressione di tessuti è stato caricato con 100 kg di gabardine di poliestere/lana del peso di 450 g/m lineare. Il rapporto di bagno era 1:20 e la velocità di scorrimento del materiale 110 m/min. Alla temperatura die 50°C sono stati aggiunti 2 g/l di formaldeide 30% e dopo 5 minuti 2% di una dietanolammide di cocco, acido acetico fino a pH 5, un agente ugualizzante e 3% di Bruno Tersetina SG (miscela in natura di coloranti dispersi e coloranti premetalizzati). La temperatura è stata portata in 45 minuti a 120°C e tale temperatura è stata mantenuta per 30 minuti, quindi il bagno è stato raffreddato e il materiale

tinto sciacquato come di consueto. Il tessuto si presentava tinto in maniera uniforme.

L'esame delle caratteristiche meccaniche del tessuto tinto a 120°C rispetto ad un analogo tessuto tinto a 106°C non ha messo in rilievo differenze e la «mano» del tessuto tinto a 120°C a detta di esperti tintori risultava uguale o migliore di quella del tessuto tinto a 106°C.

#### Esempio 3

10 Un apparecchio per la tintura sotto pressione di filato è stato caricato con 100 kg di filato di poliestere/lana 1/24. Il rapporto di bagno era 1:15. Alla temperatura die 50°C sono stati aggiunti 2 g/l di formaldeide 30% e dopo 5 minuti 2% della monoetanolammide laurica preventivamente sciolta in 15 alcool, acido acetico fino a pH 5, un agente ugualizzante e 2% di Blu Tersetina SB (miscela in natura di coloranti dispersi e Follone solidi).

La temperatura è stata portata rapidamente a 80°C e quindi in 30 minuti a 120°C. Tale temperatura è stata mantenuta per 30 minuti, quindi si è raffreddato e si è proceduto a sciacquare il materiale tinto come di consueto. Il tessuto si presentava tinto in maniera uniforme e l'esame delle caratteristiche meccaniche rispetto a del filato analogo tinto a 106°C non ha messo in rilievo differenze di sorta.