

C. E. D.



VII JORNADAS DEL COMITÉ ESPAÑOL
DE LA DETERGENCIA



**Nuevos Procesos Industriales
para la Fabricación de
Detergentes**

**Detergentes Líquidos
y
Tensioactivos en Cosmética**

ÍNDICE DE MATERIAS

	<u>Págs</u>
La innovación Industrial y las Investigaciones del Consejo Superior de Investigaciones Científicas. por Eduardo Primo Yufera	9
La Vida. Fenomeno de Superficie, por Lucio Lascaray	15
Comportamientos de « LAS, SAS y AOS » en formulaciones. De tergencia y aspectos ecologicos. por L. Bravo Fernandez y A. Moreno Danvila	23
Desarrollos en los campos de los detergentes. por E. L. T. Spitzer	35
Olefinas internas lineales . Un producto comercial intermedio para detergentes. por R. C. Berg y C. E. Hillingworth	45
Incorporacion de agentes de blanqueo óptico y de colorantes en detergentes liquidos. Incorporación de otros aditivos en detergentes concentrados. por Walter Gasser	61
Determinación del potencial de irritación de productos tensioactivos en piel humana , metodos « in vitro », por F. Balaguer	67
Papel de los excipientes y de los agentes tensioactivos en la adsorción percutanea de las sustancias quimicas. por J. Weppierre y J. P. Marty	99
Evolución de la irritación producida por los tensioactivos sobre voluntarios humanos , por J. D. Middleton	111
Métodos toxicologicos en los controles de seguridad de los tensioactivos, por M. Liggett y S. Kynocii	119
La elaboracion de normas españolas UNE sobre detergentes. Estado actual. por Carlos Gómez Herrera	129

	Págs.
Alcensulfonato secundario. Propiedades y posibilidades de utilización en preparados cosméticos, por Jochen M. Quak y Alwin K. Reng	133
Interacción tensioactivos-resinas: Nuevo procedimiento para prevenir el encogimiento de fibras de lana, por J. J. García Domínguez, P. Erra, M. R. Juliá y A. de la Maza	147
Influencia de los surfactantes sobre la substantividad de un polímero catiónico hidrosoluble a un substrato queratinoso, por Alfred Campus	171
Oxidos aminas alifáticas de cadena larga — propiedades, usos y análisis, por R. Hüttinger	193
Substantividad de los perfumes sobre fibras textiles, por W. Sturm y G. Mansfield	201
Utilización de alquilaminas oxietilenadas como antisépticos en cosmética, por Fumiya Masuda, Shigeo Inone and Masaaki Takaku	229

Interacción tensioactivos-resinas: Nuevo procedimiento para prevenir el encogimiento de fibras de lana

por ***J. J. García Domínguez, P. Erra,
M. R. Juliá y A. de la Maza***

1. INTRODUCCION

Existe en la literatura amplia referencia a la interacción entre tensioactivos iónicos y proteínas, ya sean queratínicas o globulares (1,2,3,4.). Asimismo es conocida desde hace años, la interacción entre tensioactivos y polímeros (5). La mayoría de los autores justifican la interacción basándose en una primera atracción electrostática del grupo polar del tensioactivo, con grupos de carga opuesta, presentes en la estructura proteica o en el polímero; en soportes no-iónicos postulan la interacción a través de una unión hidrofóbica entre el tensioactivo y el polímero. Se ha descrito para algunas proteínas solubles, la modificación que provoca en sus propiedades físicas y físico-químicas su interacción con tensioactivos, en especial con los iónicos. En fibras queratínicas se ha estudiado la influencia que causa el tensioactivo adsorbido en la reaccionabilidad de la proteína frente a reactivos nucleófilos (6).

En el caso de polímeros o resinas, especialmente en aquellos que poseen grupos netamente iónicos, como es el Hercosett 57 (resina catiónica que posee grupos azetidinio y epóxido, ambos muy reactivos), la interacción para un intervalo de concentraciones de tensioactivo aniónico conduce a la formación de una dispersión en medio acuoso, al formarse un complejo Hercosett: tensioactivo aniónico que confiere turbidez lechosa al baño (7). En nuestro anterior estudio (7) pusimos de manifiesto que la dispersión facilita grandemente la deposición de la resina sobre la superficie de una fibra proteica como es la lana, la cual fue convenientemente activada.

Un problema extraordinariamente importante y a la vez crítico en la industrialización de la lana es la gran tendencia que muestra la fibra a encogerse durante el lavado acuoso. Los estudios efectuados para resolver este fenómeno, irreversible, han sido muy diversos, llegándose a la utilización de resinas a fin de poder cubrir total o parcialmente las escamas presentes en las fibras de lana, disminuyéndose así la fricción entre ellas durante el lavado; fricción que, según algunos autores, es la causa del enfieltramiento del tejido de lana (8).

A tal fin y durante la última década, se han hecho muchos estudios de la aplicación de polímeros sobre lana para conferirle resistencia a la encogibilidad (9). Se sabe que ciertos pretratamientos químicos de la fibra, principalmente los que incluyen la oxidación de su superficie, incrementan la eficiencia del componente del polímero fijado. Se cree que un aumento de la llamada tensión interfacial crítica de la fibra de lana, logrado mediante pretratamientos oxidativos, mejora la adhesión de ciertos polímeros en la superficie de las fibras (10).

El proceso más ampliamente utilizado en la Industria es, probablemente, el proceso CSIRO cloración/Hercosett (11, 12), que puede aplicarse en continuo para cinta peinada o en discontinuo para género de punto. La parte más crítica de este proceso



es la etapa de cloración que debe llevarse a cabo bajo condiciones cuidadosamente controladas a fin de minimizar la degradación y lograr una deposición regular de resina sobre la fibra. Adicionalmente presenta otro inconveniente, y es que la cloración puede provocar modificaciones que afecten a la solidez del colorante en lana una vez teñida, tanto si el teñido se lleva a cabo antes o después de la deposición de la resina. Indudablemente sería ventajoso eliminar la etapa de cloración o sustituirla por otro pretratamiento menos crítico.

Este trabajo que ahora exponemos describe un procedimiento para desarrollar otro tipo de pretratamiento y otra concepción en la fijación de la resina sobre la fibra, con el objeto de mejorar su regularidad de deposición en su superficie (de la fibra). En esencia el nuevo procedimiento que se propone comprende dos etapas:

- a) Activación de la fibra de lana por tratamiento con aminas, agentes oxidantes o reductores a fin de introducir grupos iónicos en la fibra, portadores de pares de electrones activados.
- b) Deposición de la resina sobre la fibra activada, tratandola con una dispersión formada por la mezcla de resina Hercosett y un tensioactivo anionico. De este modo habremos alterado favorablemente la tensión superficial de la disolución de Hercosett respecto a la de la interfaz lana-baño de tratamiento.

2 PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Materiales

Tejido plano: sarga 2/2,29 cabos/cm, R 40/2 tex, 23 pasadas/cm hilo de estambre 24 tex.

Tejido de punto: Shetland R 220/2 tex. hilos (2/8 w.c.), factor de cobertura 9,9 (0,9) Botany: R 64/2 tex, hilos (2/8 w.c.), factor de cobertura 11,8 (1,2).

Cinta *peinada*: Merino Australiana 64' s.

Resina *catiónica*: Hercosett 57, suministrada por Hércules Powder C.O. (HERC).

Productos químicos: todos los utilizados fueron productos reactivos comunes de laboratorio.

2.2. Métodos analíticos

2.2.1. MEDIDA DE LA TURBIDEZ DE LAS MEZCLAS DE HERCOSETT-LAURIL-SULFATO SODICO

A una solución de agua a 20° C conteniendo 0,83 % de Hercosett 57, se añadió una cantidad conocida del tensioactivo, se agitó enérgicamente para homogeneizar la mezcla y se midió en función del tiempo la turbidez de la dispersión obtenida a $\lambda=500$ nm con cubeta de 2 mm de espesor: se utilizó como blanco, agua destilada. El mismo método se utilizó en el estudio de la influencia de la lana pretratada con metilamina en la modificación de la turbidez de la dispersión.

2.2.2. DETERMINACION DEL CONTENIDO EN CISTEINA Y EN ACIDO CISTEIN-SULFONICO

Se Determinó en muestras hidrolizadas durante 2 horas, mediante la técnica de Ellman (13) aplicada a la lana por Du Toit (14) y Meichelbeck (15).

2.2.3. DETERMINACION DEL CONTENIDO EN TENSIOACTIVO ANIONICO

Se efectuó mediante valoración por el sistema de dos fases (C.I.A. 8-66)

2.2.4. TEST DE ENCOGIMIENTO

Los tejidos se ensayaron de acuerdo con el método Test del IWS n.º 185 [Cubex internacional de 50 litros, 1 Kg. de carga 15 litros de agua a pH 7 (tampon de fosfatos 1 M), 40°C. durante 180 minutos).

Las cintas tratadas se peinaron a fin de desenredar las fibras y después se sometieron a ensayo uniéndolas entre sí con bandas de goma elástica; trozos de cinta de 30 cm de longitud con una anchura de, aproximadamente, 5 cm, se lavaron en un Cubex bajo las condiciones arriba especificadas. pero durante tiempos de agitación más cortos.

2.2.5. REGULARIDAD DE DEPOSICION DE RESINA (16)

Un gramo de tejido con la resina, se blanqueó sumergiéndolo en 100 ml de Blan-kophor BA liq. B al 0,1 % (p/v) a 0°C y pH 6, durante 20 minutos. El exceso de blanqueante óptico se eliminó mediante lavados con agua y se secaron las muestras a temperatura ambiente. El examen microscópico, y las microfotografías bajo luz UV, revelaron la distribución de Hercosett en las fibras.

2.3. Tratamientos

2.3.1. PRETRATAMIENTO DE LA LANA

2.3.1.1. Con *alquilaminas*

Los tejidos de lana se humectaron con una solución de 2 gr/l de Triton X-100, se exprimieron hasta retener un 80 % y se introdujeron en la solución de la amina correspondiente [relación de baño 1:30 p/v]. El tratamiento se realizó a distintos periodos de tiempo, y a 50°C agitando de vez en cuando. Después del tratamiento, las muestras se aclararon con agua hasta que el baño de lavado fuese neutro, y finalmente se exprimieron hasta retener un 80 %. La cinta de lana peinada se trató de la misma manera, pero usando una relación de baño de 1:50 (p/v).

2.3.1.3. Con *alquilolaminas* en presencia de *álcalis inorgánicos* (CO_3Na_2)

El procedimiento fue idéntico al descrito anteriormente, con la única diferencia de la presencia de pequeñas cantidades de CO_3Na_2 en el baño de alquilolaminas.

2.3.1.3. Con *peróxido de hidrógeno* (H_2O_2)

Para este tratamiento se ha seguido el método de blanqueo de lana descrito por Cegarra y coi. (17). Se preparó un baño acuoso (relación 1:140 p/v) conteniendo:

— 2 gr/l Triton X-100, 2 volúmenes H_2O_2 , y

— 0,2 % de Pirofosfato sodico, a fin de ajustar el pH de la solución a 9.

El tratamiento se efectuó a 50°C. Seguidamente se lavo la muestra en un baño conteniendo 0,1 % de ácido acético durante 15 minutos a 40°C; se aclaró con agua permutada y se secó a temperatura ambiente.

2.3.1.4. Con *bisulfito sódico*

Se preparó un baño acuoso según la relación 1/100 (p/v) a pH 3,5, conteniendo diferentes concentraciones de bisulfito sódico. El tratamiento se efectuó a temperatura ambiente durante 1 hora. Seguidamente se lavaron las muestras dos veces con agua acética a pH 4 durante 1 min. y lo mismo con agua destilada, escurriéndose las muestras en un foulard después de cada lavado, e inmediatamente se trató con la mezcla HERC/Tensioactivo.

2.3.2. TRATAMIENTO CON MEZCLA «HERCOSETT-TENSIOACTIVO»

Los tejidos pretratados, o tejidos no tratados previamente humectados, se sumergieron en dispersiones o soluciones conteniendo 8,3 ml/l de Hercosett 57 con diferentes cantidades de tensioactivo (relación de baño 1:30) durante 20 minutos a 30°C. agitándose de vez en cuando. Después del tratamiento, las muestras se escurrieron hasta absorber un 100 %, luego se secaron y curaron en estufa de aire a 85°C durante 60 minutos. La cinta peinada se trató de igual forma, pero usando 5 ml/l de Hercosett 57 y una relación de baño de 1:50.

2.3.3. TRATAMIENTO CLORACION/HERCOSETT

Los tejidos se humectaron, como ya se ha descrito en (2.3.1.1.) y luego se cloraron usando DCCA (1,8% Cl, sobre peso de lana) a pH 3,5 (ácido acético hasta agotamiento del cloro. Para neutralizar el exceso de cloro se utilizó un 3% de metabisulfito sódico, aclarando después a fondo la lana. El tratamiento con Hercosett se llevó a cabo como se ha descrito en (2.3.2.), excepto que no se adición tensioactivo.

3. RESULTADOS Y DISCUSION

3.1. Formación del complejo Hercosett-tensioactivo aniónico

Las resinas de carácter catiónico, como el Hercosett, pueden interactuar en solución acuosa de modo electrostático con un tensioactivo de carga opuesta. El complejo resultante puede ser soluble o aparecer en forma de dispersión al formarse una serie de agregados cuyas estructuras describiremos a continuación, dependiendo de la concentración de tensioactivo aniónico que se añada en el baño. En esencia se trata de la atracción electrostática del tensioactivo aniónico a aquellos restos de amonio cuaternario presentes en la resina: interacción similar a lo que ocurre entre un tensioactivo aniónico y una proteína.

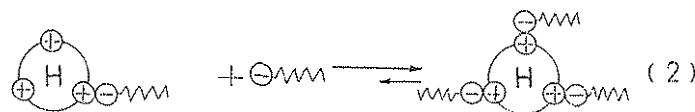
En el caso de disoluciones de Hercosett 57 (8,3 ml/l) de Hercosett 57), frente a un tensioactivo aniónico, para concentraciones inferiores, aproximadamente a 1 mM, la cantidad de tensioactivo no es suficiente para la formación de un tipo de complejo Hercosett-tensioactivo que produzca dispersión y, por lo tanto, turbidez (ver ec. 1).

Cuando la concentración de tensioactivo es superior a 3 mM, se obtendrá otro tipo de complejo Hercosett-tensioactivo, el cual es soluble en el medio acuoso y por tanto las soluciones serían transparentes (ver ec. 3).

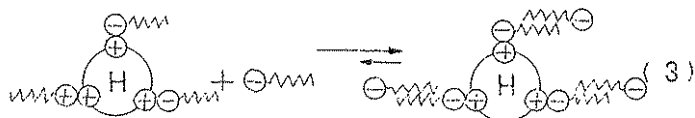
Mediante lauril sulfato sódico (SLS) se ha estudiado más detalladamente la variación de la turbidez de las dispersiones a temperatura ambiente en función del tiempo, para una concentración constante de Hercosett 57 (8,3 ml/l), variando la cantidad de SLS (1-2,5 mM). Los resultados obtenidos se han representado en la Fig. 1.

Estos resultados pueden explicarse considerando un equilibrio entre componentes o tipos de complejos HERC-SLS y HERC y SLS Libres, desplazándose dicho equilibrio hacia el componente o complejo de mayor estabilidad.

La primera etapa del equilibrio sería la interacción entre las cargas positivas más accesibles de la molécula de HERC y el grupo aniónico del tensioactivo. según se ilustra en el siguiente esquema:



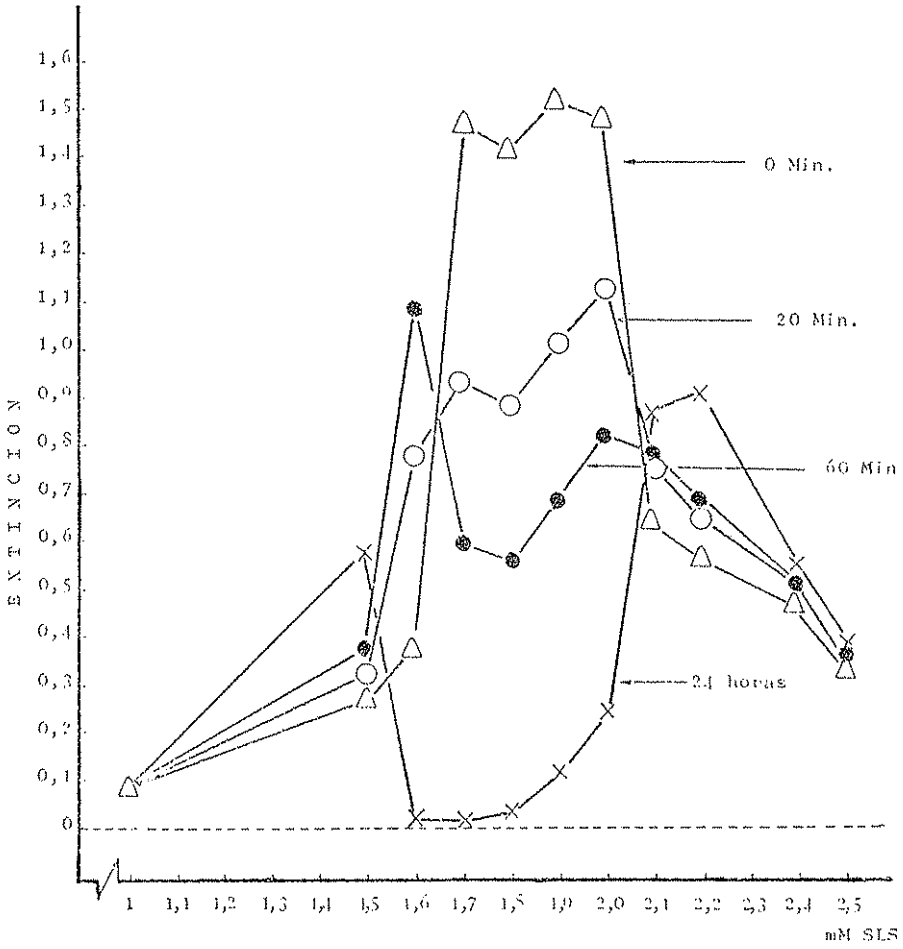
II



III

FIGURA 1

TURBIDEZ DE LA DISPERSION HERC/SLS EN FUNCIÓN DE LA CONCENTRACION DE SLS, A DIFERENTES PERIODOS DE TIEMPO



HERC/SLS: HERCOSETT 57 8.3 ml/l + SLS mM, 20° C

EXTINCIÓN: $\lambda = 500 \text{ nm}$, ESPESOR CUBETA: 2 mm

El hecho que para la concentración 1,5 y 1.6 mM en SLS, la turbidez aumente con el tiempo podría ser debido a la tendencia a formarse el complejo mas estable o favorecido estéricamente, siendo éste el que causara mayor turbidez en el baño acuoso (ec. 21. Por adición de una cantidad adicional de tensioactivo. a la molécula de HERC se le compensan las cargas positivas, dando lugar al complejo II, el cual se dispersa en el baño acuoso causando la turbidez, ya que ha adquirido un cierto carácter hidrófobo, por hallarse rodeado de cadenas alifáticas. Dicho carácter hidrofobo sería el causante, asimismo, de su precipitación o deposición con el tiempo en la interfase vidrio/agua de las paredes del recipiente que lo contiene (1,7-2 mM) (ec. 21).

Si el baño de la mezcla HERC/SLS contiene mayor cantidad de tensioactivo de modo que es posible la formación del complejo III, la turbidez del baño sería menor, a causa de la solubilidad parcial o total del complejo II, debido a las cargas negativas libres que aparecen en la doble capa de tensioactivo alrededor de la molécula de HERC-SLS (2,1 mM) (ec. 3).

El control de la concentración de SLS en las dispersiones HERC/SLS en función del tiempo señala que ésta varia cuando varia la turbidez del baño. En las concentraciones de SLS en que se consigue inmediatamente la máxima turbidez disminuyendo a continuación, la concentración del tensioactivo también disminuye (ver Fig. 2).

Cabe preguntarse si la unión entre HERC y SLS es de carácter iónico y si durante la polimerización de la resina (85°C 1 hora) se une el tensioactivo covalente a ella. El primer aspecto parece confirmarse, ya que el precipitado depositado se redissuelve facilmente con solución de hidróxido sódico, y con mas dificultad al adicionar SLS.

La segunda cuestión se ha comprobado determinándose la concentración de SLS del baño sobrenadante junto con el agua de lavado del complejo precipitado en el fondo del recipiente y del complejo HERC-SLS redissuelto en solución de hidróxido sódico previamente polimerizado a 85°C. durante 1 hora.

Mezcla HERC-SLS	0,83 % Hercosett 57 + 1,8 mM
Sobrenadante + agua de lavado	0,013 mM SLS
Complejo HERC-SLS redissuelto	1,790 mM SLS
	<hr/>
Total recuperado	1,803 mM SLS

Los resultados indican la recuperación total del SLS, lo cual señala que, a pesar de tener lugar la polimerización de la resina, únicamente existen uniones de carácter iónico entre SLS y resina y no de tipo covalente.

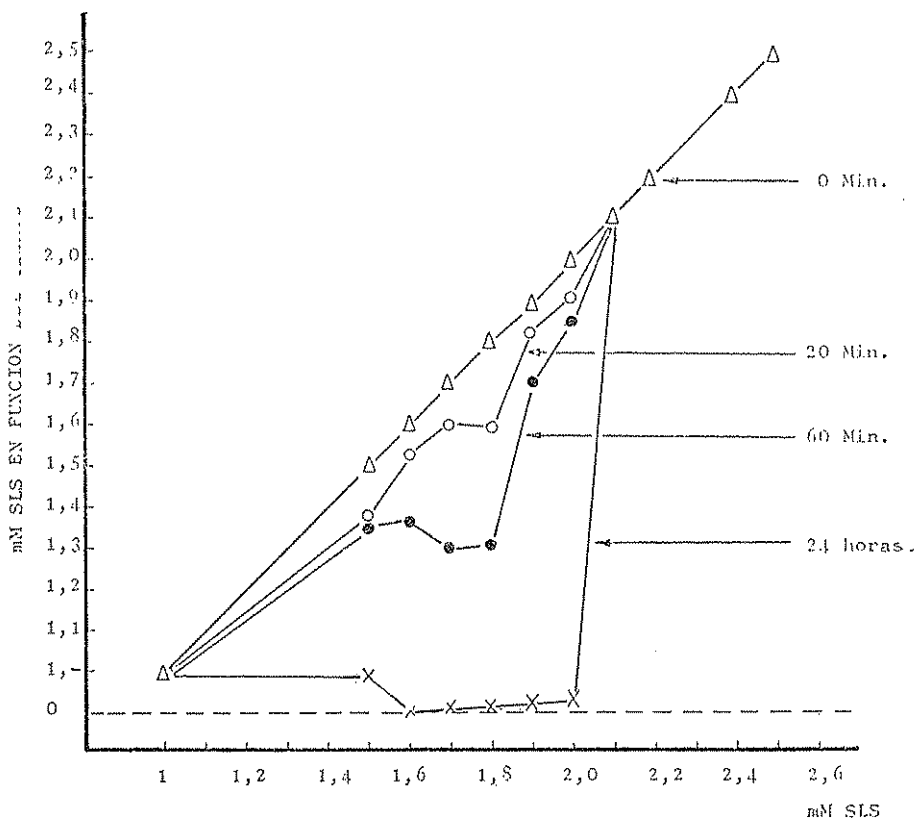
Si en el seno de las dispersiones HERC-SLS hay un tejido de lana pretratada con metilamina, la turbidez de cada dispersión (según sea la concentración de SLS) disminuye mas rápidamente que en ausencia de lana, como puede verse en la Fig. 3. El complejo II (HERC-SLS) es atraído rápidamente por la fibra activada, depositándose en su superficie. En el apartado (3.2.) se justifica la teoría de este fenómeno.

3.2. Tratamiento de lana con complejo Hercosett-Tensioactivo aniónico, a fin de conferirle propiedades de inencogibilidad

La Tabla f muestra los resultados de una serie de experimentos en los que una dispersión de HERC/SLS o Hercosett sólo se aplicó a tejidos no tratados o tratados previamente mediante cloración o con metilamina.

En lana no activada ningún tratamiento con resina tuvo éxito, a pesar de que la dispersión HERC-SLS se agotara parcialmente sobre la lana, tal como se observó al disminuir la turbidez del baño de tratamiento. En lana clorada, con Hercosett sólo se consigue un buen acabado inencogible, mientras que con HERC-SLS se obtuvo sólo un cierto grado de efecto antiinfiltrante. En lana pretratada con metilamina, a la que se le aplicó HERC-SLS, se alcanza un alto nivel de resistencia al

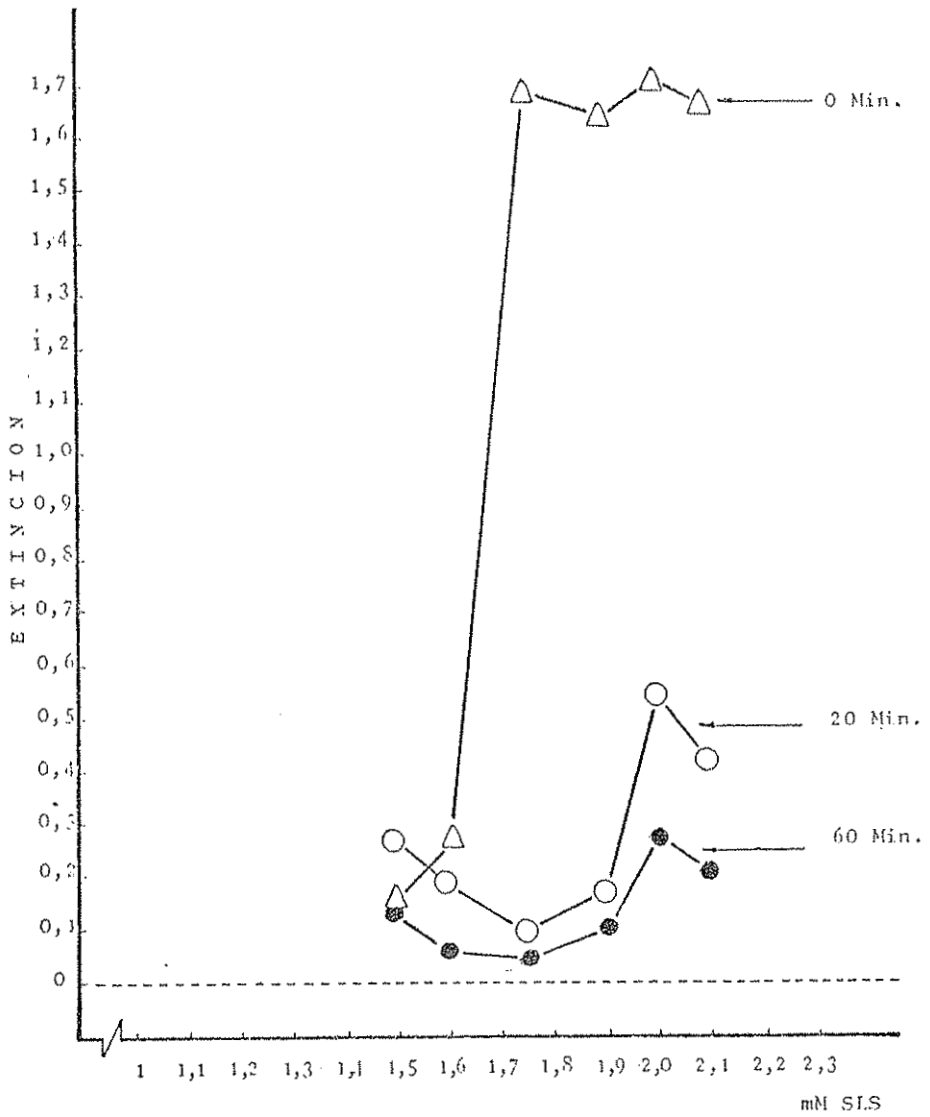
VARIACION DE LA CONCENTRACION DE SLS EN DISPERSIONES HERC/SLS
EN FUNCION DEL TIEMPO



HERC/SLS: Hercosett 57 8,3 ml/l + SLS mM.

FIGURA 3

TURBIDEZ DE LA DISPERSION HERC/SLS EN FUNCION DE LA CONCENTRACION DE SLS A DIFERENTES PERIODOS DE TIEMPO EN PRESENCIA DE LANA TRATADA CON METILAMINA



HERC/SLS: HERCOSETT 57 8,3 ml/l t SLS mM, 20° C

EXTINCION: $\lambda = 500$ nm, ESPESOR CUBETA: 2 mm

TRATAMIENTO METILAMINA: 25 g/l, 50° C, 20 min.

TABLA I

EFFECTO DE LOS PRETRATAMIENTOS Y TRATAMIENTOS CON HERCOSETT SOBRE EL ENCOGIMIENTO DE TEJIDO DE PUNTO «BOTANY WOOL»

PRETRATAMIENTO	TRATAMIENTO CON HERCOSETT	AREA ENCOGIMIENTO (%) (Cubex. 15 l, 40°C, 3h)
1.- NINGUNO	NINGUNO	66
2.- NINGUNO	HERCOSETT ^c	64
3.- NINGUNO	HERCOSETT/SLS ^d	61
4.- CLORACION ^a	NINGUNO	53
5.- CLORACION	HERCOSETT	8
6.- CLORACION	HERCOSETT/SLS	20
7.- METILAMINA ^b	NINGUNO	63
8.- METILAMINA	HERCOSETT	58
9.- METILAMINA	HERCOSETT/SLS	1

a) CLORACION: pH 3.5, 3.3 % s.p.f. FICLOR CLEARON

b) PRETRATAMIENTO METILAMINA: 25 g/l., 50° C, 30 min.

c) HERC: HERCOSETT 57 8,3 ml/l, 30° C, 20 min.

d) HERC-SLS: HERCOSETT 57 8.3 ml/l + SLS 1,74 mM, 30° C, 20 min.

RESULTADOS OBTENIDOS POR EL DR. K. COCKETT (IWS)

encogimiento, en cambio el tratamiento con HERC no dio ningún efecto inen- cogible.

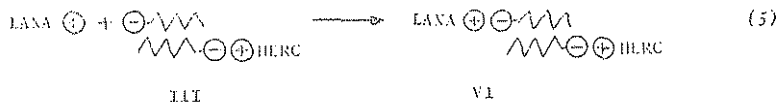
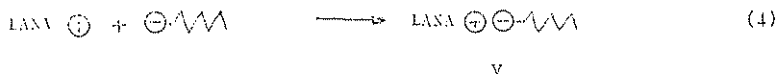
En el tratamiento cloración/Hercosett, la cloración cumple dos funciones: aumentar la tensión superficial crítica de la lana (de 45-50 dinas/cm a 70-72 dinas/cm) (10), facilitando la adhesión de la resina sobre la superficie de la fibra y producir en la lana grupos aniónicos de ácido sulfónico por oxidación de sus restos de cistina. El Hercosett, por ser fuertemente catiónico, es sustantivo para la lana oxidada, en virtud de la naturaleza aniónica del último, y así es posible agotar la resina sobre la fibra.

El tratamiento con amina introduce grupos fuertemente electronegativos en la lana mediante ataque a la cistina y formación de restos de N-β-alkil-β-aminoalanina, cuando se usan alquilaminas, o residuos N-β-dialquil-β-aminoalanina cuando se usan dialquilaminas (R, R' = grupo alquílico (15)).

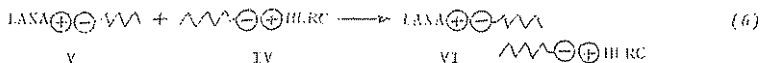


R = grupo alquílico; R' = H.

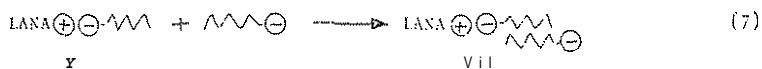
Cuando la lana tratada con la amina se introduce, en un medio neutro o ácido, sus grupos amino adquieren carácter catiónico, por lo tanto atraerá del baño de tratamiento a aquellas especies químicas cargadas negativamente. La dispersión HERC-SLS contiene dos tipos de especies cargadas negativamente, una o ambas de las cuales debería agotarse en la lana y unirse mediante enlace electrostático, como se muestra en las ecuaciones (4) y (5).



La reacción (4) es la más probable que ocurra, puesto que SLS en virtud de su pequeño tamaño, tendrá mayor movilidad a través del baño de tratamiento que III. Sin embargo, es capaz de interactuar con el tercer componente de la dispersión de HERC-SLS, proporcionando otro camino para llegar a VI (ec. 6).



El mecanismo antes descrito sería el supuesto que operaría en las dispersiones Hercosett-Tensioactivo aniónico. Sin embargo, si estuviera presente un exceso mayor de tensioactivo, una segunda molécula del mismo sería absorbida sobre los grupos catiónicos de la lana, con preferencia al complejo 1:1 Hercosett-tensioactivo (ec. 7).

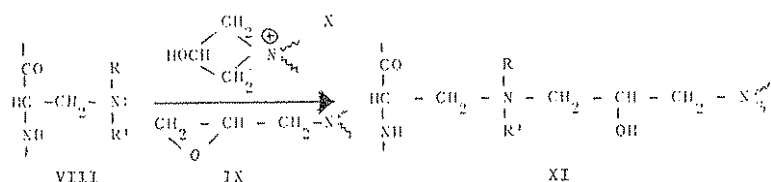


Una vez VII está formado, no habría ninguna tendencia para cualquiera de las tres especies IV, lii o SLS, posiblemente presentes en la dispersion Hercosett. tensioactivo para ser absorbida en la superficie de la lana.

Asi, se supone que el complejo lana-tensioactivo-Hercosett (VII) se forma solamente si la relación Hercosett/tensioactivo aniónico, en la dispersion usada para tratar lana pretratada con amina, esta situada entre ciertos límites, donde habrá un exceso suficiente de tensioactivo para reaccionar con los grupos catiónicos de la lana, según la ecuacion (4), pero insuficiente exceso para formar una doble capa de iensioactivo, según la ecuacion (7).

La Fig. 4 muestra el resultado de un ensayo en el cual el contenido de Hercosett del baño de tratamiento se mantuvo constante, variando el contenido de lauril sulfato sódico, en la solución. Se obtuvieron valores bajos de encogimiento solamente en un estrecho margen de concentración de tensioactivo, correspondiendo el mínimo de encogimiento a la zona de maxima turbidez inicial de la dispersion (ver Fig. 1), en la cual la formacion del componente HERC-Tensioactivo (III) sería mas favorable.

Además de conferir las alquilaminas a la lana un caracter catiónico y, por consiguiente, originar los posibles mecanismos anteriores, los grupos amino secundarios o terciarios producidos (fuertemente nucleofílicos) pueden reaccionar con los grupos acetidinio o epoxido de la resina Hercosett, originándose una union covalente entre Hercosett y la fibra de lana cuando la resina se polimeriza por secado.



VIII: restos Nβ-(di)alquil-β-amino aianina

IX: grupo epóxido en el Hercosett

X: grupo acetidinio en el Hercosett

XI: resto de Hercosett unido a la lana por enlace covalente

De esta forma, puede postularse que, aunque la dispersion HERC-SLS se agotase sobre lana no tratada, al no existir la posibilidad de formarse enlaces covalentes entre la lana no activada y la resina, no se obtiene ninguna resistencia al encogimiento (ver Tabla II).

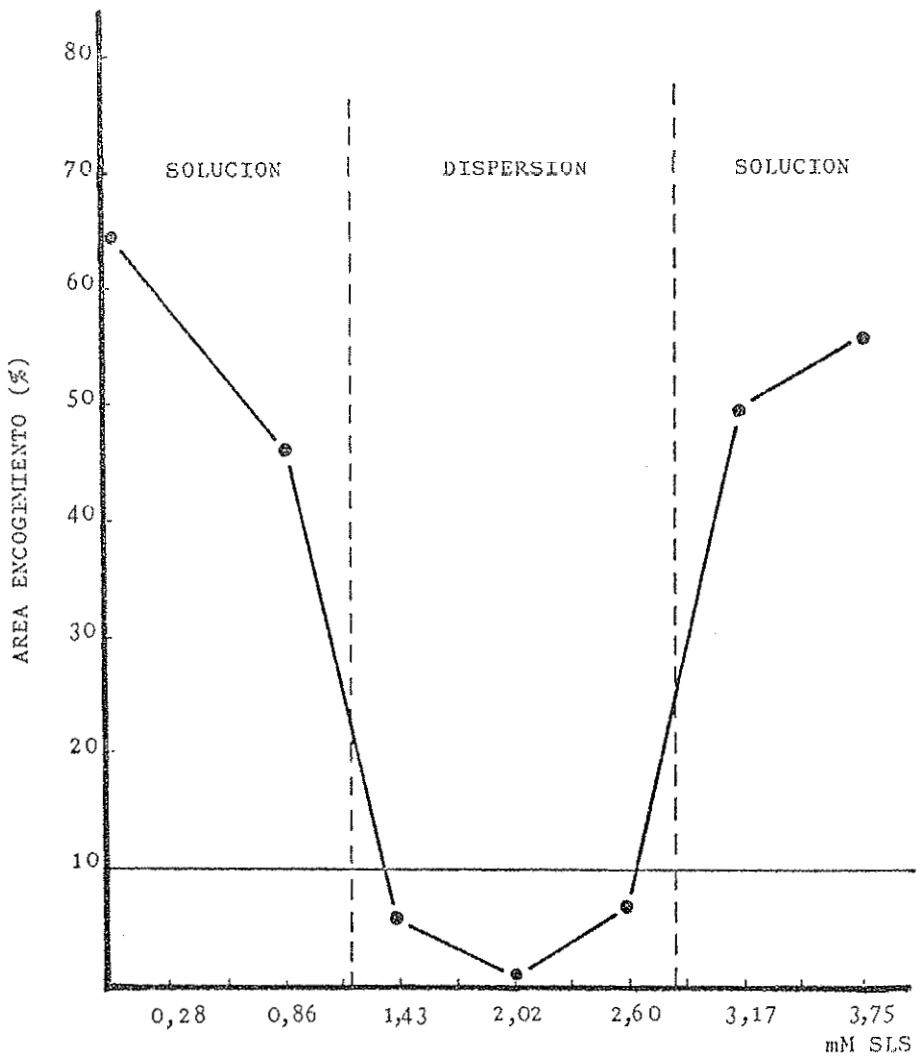
3.3. El efecto del tipo de tensioactivo

Según la teoría desarrollada anteriormente, solamente los tensioactivos aniónicos serían capaces de actuar como portador de la resina Hercosett sobre la lana pretratada. Los tensioactivos no iónicos no tendrían afinidad ni para la lana ni para la resina y los anfotéricos posiblemente reaccionarían con la lana o Hercosett a través de su grupo aniónico, pero no originarían cambio alguno en la carga de la lana o la resina.

La Tabla II muestra el efecto del tratamiento con varias mezclas de Hercosett-tensioactivo sobre la resistencia al encogimiento de un tejido de punto pretratado con metilamina. Se usaron siete tensioactivos aniónicos, cuatro no iónicos y dos anfotéricos y de todos éstos, solamente cuatro de los aniónicos dieron valores aceptables de encogimiento (es decir inferiores al 10%). Estos eran los compuestos con grupo polar fuertemente iónico: sulfato o sulfonato. Los tensioactivos que tienen grupos aniónicos más débiles no dieron buenos resultados, ni el p-toluen-sulfonato sodico, posiblemente por presentar un pequeño resto hidrofóbico.

FIGURA 4

ENCOGIMIENTO DE TEJIDO DE PUNTO «BOTANY WOOL» PRETRATADO AL APLICAR HERC/SLS A DIFERENTES CONCENTRACIONES DE SLS



PRETRATAMIENTO METILAMINA: 25 g/l., 50° C, 20 min.

TRATAMIENTO HERC/SLS: HERCOSETT 57 8,3 ml/l + SLS x mM

TEST DE LAVADO: CUBEX, 15 l, 40° C, 3 h.

TABLA II

EL EFECTO DEL TRATAMIENTO CON VARIAS MEZCLAS DE HERCOSETT-TENSIOACTIVO SOBRE EL ENCOGIMIENTO DE TEJIDOS TRATADOS CON METILAMINA

TENSIOACTIVO	TIPO	AREA ENCOGIMIENTO % Cubex 15 l, 3 horas
1) Lauril sulfato sódico	Aniónico	1
2) Dodecilmenceno sulfonato sódico		7
3) Hexadecil sulfato sódico		4
4) Dioctilsulfosuccinato sódico		5
5) Ester fosfórico del ácido oleico condensado con 3 moles O.E.		65
6) p-toluen sulfonato sódico		57
7) Oleato sódico		58
8) Monoetanolamina condensada con 4,5 moles O.E.	No iónico	51
9) Nonil fenol condensado con 4 moles O.E.		50
10) Propilen-etilenglicol		56
11) Alcohol laúrico condensado con 8 moles O.E.		53
12) N-lauril sarcosinato sódico	Anfo-térico	49
13) Albegal B		57
NO TRATADO		68

Tejido de punto Shetland

Tratamiento metilamina: 25 g/l, 50° C, 30 min.

Tratamiento HERC-Tensioactivo: Hercosett 57 8,3 ml/l + 1,43 mM tensioactivo

TABLA III

EFFECTO DEL PRETRATAMIENTO CON VARIOS TIPOS DE AMINAS, A DIFERENTES CONCENTRACIONES Y EN PRESENCIA DE CARBONATOS SOBRE EL ENCOGIMIENTO DE TEJIDO DE PUNTO DESPUES DE TRATAR CON HERC-SLS

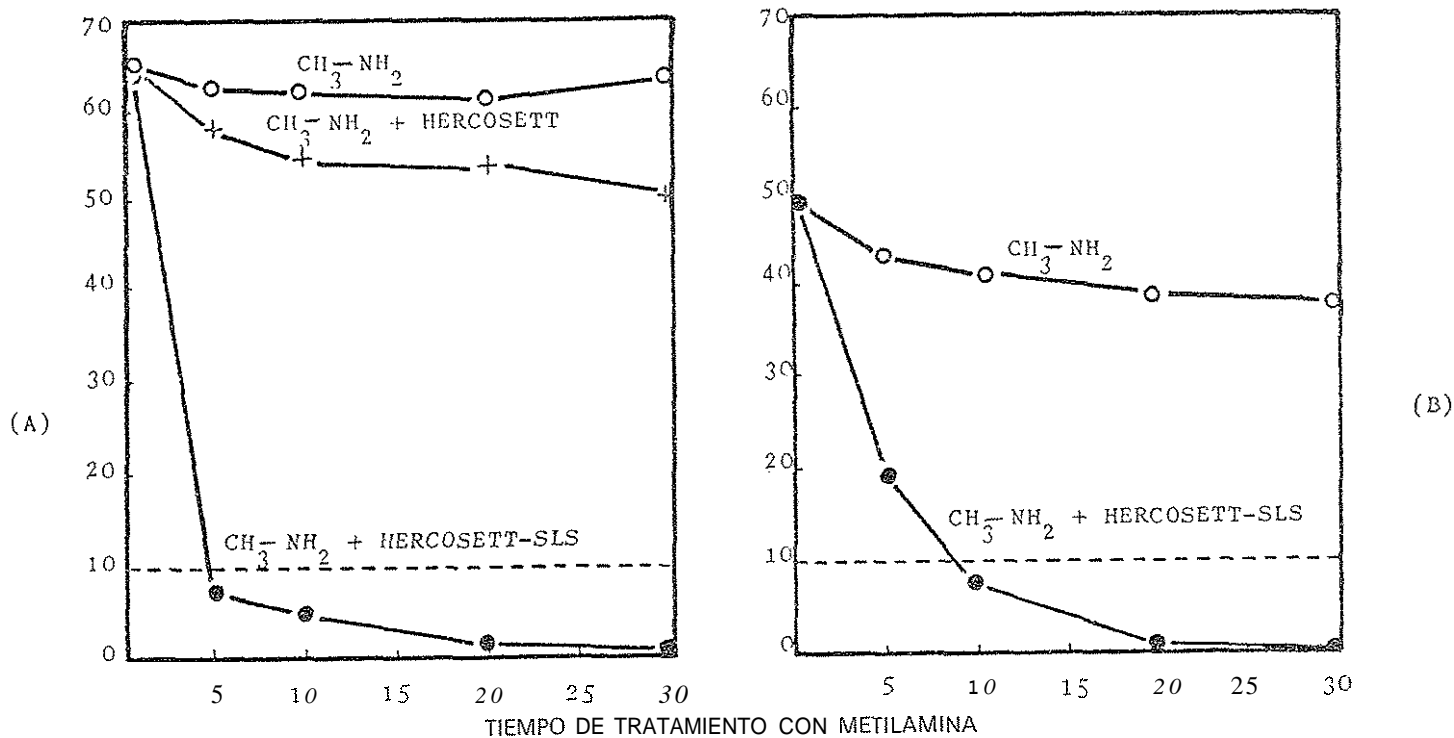
AMINAS 0°C, 20 min.	CONCENTRACION gr/l.	CO ₃ Na ₂ N	% AREA ENCOGIMIENTO		
			SHETLAND	BOTANY 1	BOTANY 2
METILAMINA	5		3,21	10	38,8
	10		2,65	8	12,4
	15		0	5	2,3
	20		0	3	2,4
	25		0	1	0,5
METILAMIAA	10	0,1			15
	10	0,25			2,6
	10	0,50			3,3
	10	0,75			0
	10	1			0
DIETILAMINA	25				8
ETILENDIAMINA	25				16
MONOETANOLAMINA	45				24
NO TRATADO			58	68	59

HERC-SLS: Hercosett 57 8,3 ml/l + SLS 1,73 mM

Test lavado: Cubex 15 l, 4 horas, 40° C

FIGURA 5

EFFECTO DEL TIEMPO DE PRETRATAMIENTO CON METILAMINA SOBRE EL ENCOGIMIENTO DE TEJIDO TRATADO CON HERC-SLS



(A) TEJIDO DE PUNTO BOTANY

TRATAMIENTO METILAMINA: 25 g/l., 50°C

TRATAMIENTO HERC-SLS: HERCOSETT 57 8.3 ml/l + SLS 1.43 mM, 30°C, 20 min

TEST DE LAVADO: CUBEX 3 h., 15 l., 40°C

(B) TEJIDO PLANO SARGA

TABLA IV

EFFECTO DEL PRETRATAMIENTO CON MONOETANOLAMINA EN PRESENCIA DE CO_3Na_2 SOBRE EL ENCOGIMIENTO DE TEJIDO DE PUNTO DESPUES DE TRATAR CON HERC/SLS.

Monoetanolamina (50°C, 20 min) gr/l	CO_3Na_2 M	% AREA DE ENCOGIMIENTO		
		SHETLAND	BOTANY FINO	BOTANY
25	0,2	7,4	26,3	
30	0,2	1,0	22,1	
35	0,2	3,8	11,5	
40	0,2	3,6	12,4	
45	0,2	4,7	11,2	
50	0,2	2,5	15,4	
30	0,3			17,6
35	0,3			29,0
40	0,3			6,8
45	0,3			5,6
50	0,3			3,8
35	0,05	9,4	29,9	
35	0,1	9,7	27,7	
35	0,2	5,1	15,1	
35	0,3	4,8	11,8	

HERC-SLS: Hercosett 57 8.3 mL + SLS 1,73 mM

Test de lavado: Cubex 15 1,3 horas, 40°C

TABLA V
 PRETRATAMIENTO CON H₂O₂ EN FUNCION DEL TIEMPO Y APLICACION
 POSTERIOR DE HERC/SLS

MUESTRA	TIEMPO PRETRATAMIENTO HORAS	AREA ENCOGIMIENTO % Cubex, 15 l, 3h.40°
"SHETLAND" GENERO PUNTO	2	3,87
	4	0,4
	4 ½	0
	4	54 *
	NO TRATADO	68
"BOTANY" GENERO PUNTO FINO	4	1,89
	NO TRATADO	65
TEJIDO PLANO SARGA	4	3,5
	NO TRATADO	44

PRETRATAMIENTO: H₂O₂, 2 Vol. a 50° C, pH = 9

HERC/SLS: HERCOSETT 57 8,3 ml/l + SLS 1,7 mM 30° C, 20 min

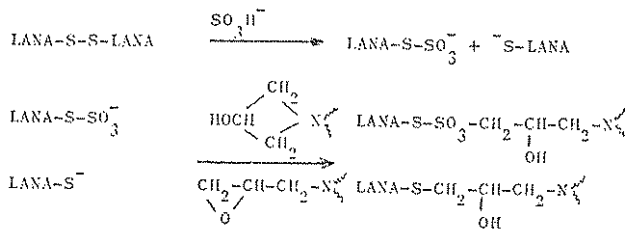
* HERC: HERCOSETT 57 8,3 ml/l, 30° C, 20 min.

del tiempo de tratamiento. bajo las condiciones indicadas en 2.3.1., en la encogibilidad de las muestras tratadas. En la Tabla V se describe el tipo de lana y tejido ensayado, así como los resultados de encogimiento después de haber aplicado la mezcla HERC-SLS (8,3 ml/l Hercosett 57 - 1,7 mM SLS).

Cabe destacar que en lana clorada en medio ácido la mezcla HERC-SLS no logra disminuir adecuadamente el valor de encogimiento, en cambio se consigue tratándola con solución de Hercosett (Tabla II). Exactamente ocurre al revés en lana pretratada con agua oxigenada en medio alcalino. Se ha observado que el valor de la tensión interfacial específica de la lana tratada con H_2O_2 es mucho más alta que la lana clorada; este hecho podría explicar este comportamiento específico observado para ambos reactivos, así como el posible efecto del pH al tratamiento (pH 3,5 para la cloración y pH 9,0 para la oxidación con H_2O_2).

3.4.4. TRATAMIENTO CON BISULFITO SÓDICO

El bisulfito sódico actúa sobre el enlace disulfuro reduciendo la cistina a cisteína y cisteín-sulfónico (22), grupos capaces de reaccionar durante la polimerización de la resina con el par de electrones del átomo de nitrógeno cuaternario o con el anillo epoxido de la resina.



Los trabajos realizados por Hueso (23) y Parra (24) sobre sulfitolisis de lana y de cutícula respectivamente a diferentes valores de pH, demuestran la presencia de dos máximos en la formación de cisteína y cisteín-sulfónico a los pH 3,5 y 4,75 oscilando estos valores ligeramente, según el tipo de fibra queratinica.

Los pretratamientos con bisulfito sódico se han efectuado según se ha descrito en (2.3.1.4.). Los valores de contenido en cisteína y ácido cisteín-sulfónico formados durante el pretratamiento expresados como cisteína y el porcentaje del área de encogimiento después de tratarlos con la dispersión HERC-SLS. se describe en la Tabla VI.

Parece ser necesario una cierta rotura de cistina para que el valor de encogimiento sea mínimo, siendo más favorable la sulfitolisis en presencia de Urea.

3.5. Tratamiento de cinta peinada

Una muestra de cinta peinada fue tratada usando el mismo método que para los tejidos, aunque en realidad este método de ninguna manera representaba un medio real para procesar la cinta peinada.

Los resultados del test de encogimiento de una cinta se muestran en la Fig. 6, donde puede verse que el proceso metilamina/Hercosett-lauril sulfato sódico reduce considerablemente el encogimiento de la cinta peinada. Estos indican que el tratamiento no es dependiente, para su efectividad, de los enlaces entre fibras, ya que tales puntos que podían haber existido en la cinta peinada después del tratamiento han sido rotos por el peinado antes de que el test de lavado se llevara a cabo.

3.6. Regularidad de deposición de resina

La tinción de muestras tratadas con resina con un blanqueante óptico aniónico a 0° C, seguido por microfotografía en luz ultravioleta (16), se usó para revelar la

TABLA VI
 PRETRATAMIENTO CON SO_3HNa EN FUNCION DE LA CONCENTRACION Y
 APLICACION POSTERIOR DE HERC/SLS

CONCENTRACION (%) SO_3HNa (p/v)	CTSTETNA %	AREA ENCOGIMIENTO(%) (Cubex 15 l, 3h 40°C)
3	3,79	17
2	3,72	10,7
1	3,60	13,3
0,4	2,88	17,4
2 + UREA 4 M	3,84	5
NO TRATADO	0,20	68

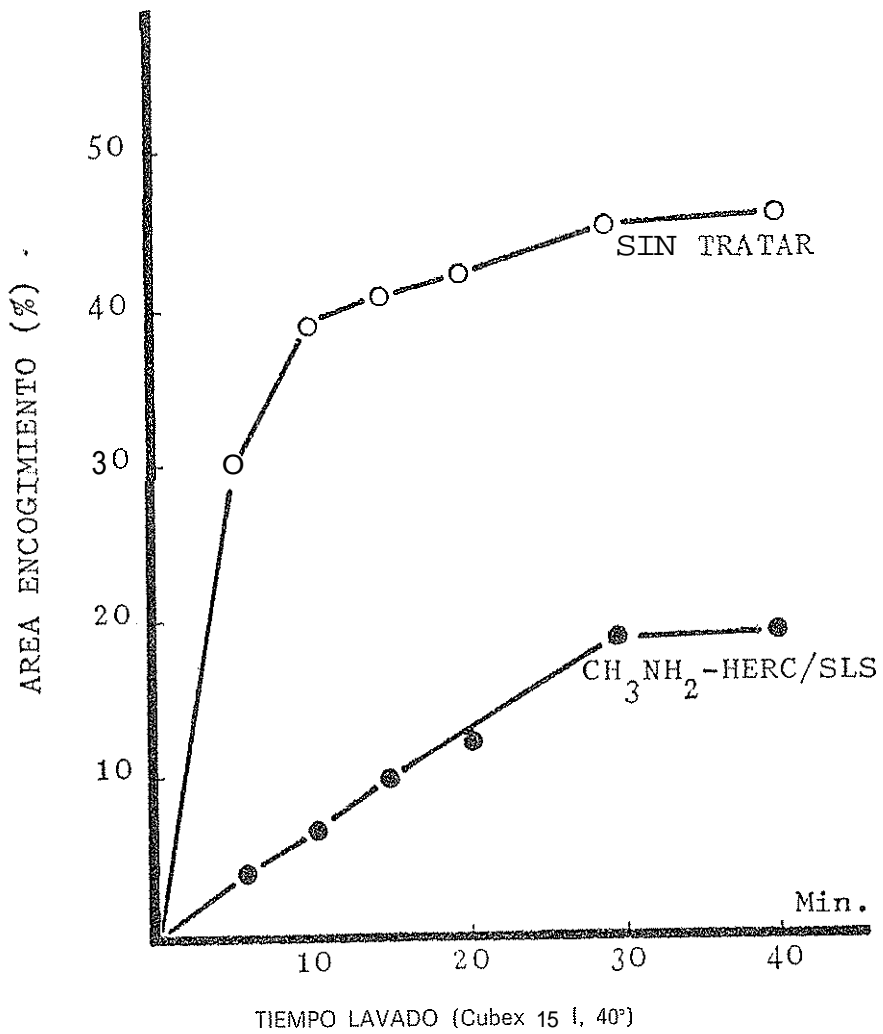
GENERO DE PUNTO SHETLAND

PRETRATAMIENTO: SO_3HNa , 20°C, 1h., pH 3,5

HERC/SLS: HERCOSETT 57, 8.3 ml/l + SLS 1,75 mM, 30°C, 20 min

FIGURA 6

RESULTADOS DEL TEST DE ENCOGIMIENTO EN CINTA DE LANA PEINADA (64's)
TRATADA CON METILAMINA Y HERC/SLS



TRATAMIENTO METILAMINA: 20 g/l., 60 min, 50°C

TRATAMIENTO HERC/SLS: HERCOSETT 57 5 g/l + SLS 0.3 g/l, 30° C, 20 min.

BAÑO LANA: 50/1

regularidad de deposición de la resina en muestras tratadas. Como se muestra en la Fig. 7 el tratamiento metilamina/Hercosett-SLS dio una deposición de resina más uniforme que el tratamiento cloración-Hercosett. Después de varios test de lavado severo de 3 horas la apariencia de tejidos de punto tratados con el proceso amina/Hercosett-SLS fue excelente, no mostrando «pilling» ni enmarañamiento de fibras; lo cual puede atribuirse a una distribución muy uniforme de resina en el tejido tratado.

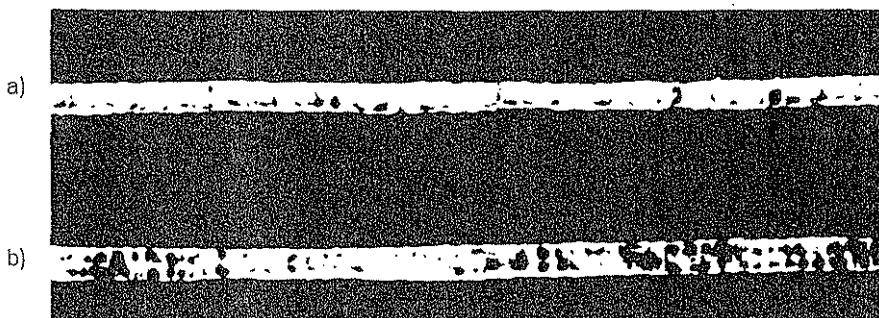


Figura 7

Distribución de resina en fibras tomadas de:

- a) tejido de punto tratado con metilamina-Hercosett-SLS y,
- b) clorado-Hercosett.

4. CONCLUSIONES

Un excelente efecto inenconurable se obtiene al someter tejidos de lana a un proceso consistente en dos pasos sucesivos: a) un pretratamiento con alquilamina o agua oxigenada o bisulfito sódico, seguido de b) un tratamiento con mezcla de resina Hercoseti. con cantidades determinadas de un tensioactivo fuertemente aniónico.

Todas las muestras tratadas con HERC/Tensioactivo después de lavado en Cubex no presentan «pilling»; su tacto es de gran esponjabilidad «bulky effect» cuando el pretratamiento ha sido realizado con agua oxigenada o bisulfito sódico. En el caso particular del pretratamiento con agua oxigenada se consigue, además, simultáneamente un blanqueo químico.

Al haber introducido grupos catiónicos activos en la fibra, la tintura de la misma se realiza con una mejor efectividad, tanto por lo que respecta a la temperatura del tratamiento como del tiempo. De igual modo, al poder reaiizar un pretratamiento altamente uniforme eii el tejido, ello repercute en obtener tintura muy regular.

Las conclusiones apuntadas son igualmente validas para tratamientos con resinas aniónicas y tensioactivos catiónicos. Se ha de estudiar el pretratamiento a realizar sobre la fibra, investigaciones que se están realizando en nuestros Laboratorios. Finalmente, estamos en los comienzos del desarrollo de una idea resultante del estudio realizado y que podría presentar un gran interés para los fabricantes de los productos de detergentes utilizables para el lavado de la lana: Consiste en añadir una resina con una carga catiónica a una formulación de detergente para que al diluirse en el medio acuoso, forme el complejo Resina/Tensioactivo. Este complejo se adsorbera sobre la superficie de la fibra siempre que su carga y su tensión superficial así lo permitiera. Si este complejo permaneciera cubriendo las escamas de las fibras durante el lavado, habríamos evitado la posibilidad de encogimiento de la fibra.

En el último aclarado y añadiendo un suavizante catiónico, se podría conseguir la total eliminación de la resina fijada en la fibra iónicamente, con lo que tendríamos nuevamente el tejido de lana virgen intacta, pero sin haberse encogido durante el lavado. Esta idea que, como decíamos, está aún en desarrollo, se la brindamos a los industriales interesados al lavado de la lana, por si quisieran desarrollarla.

AGRADECIMIENTO

Los autores agradecen al Subsecretario Internacional de la Lana la ayuda prestada para la realización de este trabajo y a la Sta. Isabel Muñoz su colaboración en la fase experimental.

BIBLIOGRAFIA

- (1) J. C. DICKINSON. — *Wool Science Review* 51, 43 (1975)
- i2j F. BALAGUER, J. GARCIA DOMINGUEZ, J. L. PARRA, C. M. PELEJERO. — VIII Congreso IFSCC. Londres 1974-B-7.
- (3) IMOKAWA, M. KATSUMI. — VI Jornadas del Comité Español de la Detergencia, 143 (1975).
- (4) F. W. PUTNAM, H. NEURATH. — *J. Am. Chem. Soc.* 66, 162 (1944).
- (5) V. S. SAITO. — *Kolloid-Z.*, 158, 120 (1958).
- (6) J. SANCHEZ, S. ANGUERA, F. COMELLAS, J. GARCIA DOMINGUEZ. — 5. internationale *Wolltextilforschungskonferenz*. Aachen, Sep. 1975.
- (7) J. GARCIA DOMINGUEZ, P. ERRA, A. DE LA MAZA, M. R. JULIA, T. SHAW. — 5. internationale *Wolltextilforschungskonferenz*. Aachen (Sep. 1975).
- (8) P. ALEXANDER, R. F. HUDSON. — *Wool: its Chemistry and Physics*. London: Chapman & Hall LTD (1954).
- (9) T. SHAW y J. LEWIS. — *Textile Progres*, 4 (3), 8 (1972) y referencias incluidas.
- (10) H. D. FELDTMAN, J. R. McPHEE. — *Text. Res. J.*, 34, 634 (1964).
- (11) H. D. FELDTMAN, J. R. McPHEE, W. V. MORGAN. — *Text. Maniifacurer*, 93, 122 (1967).
- (12) P. SMITH, J. H. MILLS. — *Chem. Tech*, 3, 748 (1973).
- (13) G. L. ELLMAN. — *Arch Biochem. Biophys*, 82, 70 (1959).
- (14) E. H. DU TOIT, N. J. J. VAN RENSBURG, O. A. SWANEPOEL. — *J. S. African. Chem. Inst.*, 18, 52 (1965).
- (15) H. MEICHELBECK. — *IWTO Report to the Technical Committee Meetnig*, Paris (1965).
- (16) J. GARCIA DOMINGUEZ, J. M. PUJOL, A. DE LA MAZA, J. SANCHEZ, T. CHAW. — *IWTO Technical Meeting*, Paris 119541
- (17) J. CEGARRA, J. RIBE, J. GACEN. — *J. Soc. Dyers Colours*, 80, 123 (1964).
- (18) R. S. ASQUITH, J. D. SKINNER. — *Textilveredlung*, 5, 406 (1970).
- (19) J. GARCIA DOMINGUEZ, P. MIRO, A. ASENSIO. — *J. Soc. Dyers Colours*, 90, 105 (1969).
- (20) CONSOEN, GORDON. — *Biochem. J.*, 46, 8 (1950).
- (21) R. H. EARLE Jr., R. H. SAUNDERS, L. R. KANGAS. — *Proceedings of the Fourth I.W Text. Res. Conference*, Part. 1, 707 (1971).
- (22) J. R. McPHEE. — *Biochem. J.* 26, 2144 (1956).
- (23) J. A. HUESO. — Tesis Doctoral. Facultad de Ciencias de la Universidad de Barcelona (1968).
- (24) J. L. PARRA. — Tesis Doctoral. Facultad de Ciencias de la Universidad de Barcelona (1973)

Discusión

Respuesta: Su pregunta es perfectamente lógica. considerando los resultados expuestos, ya que en las fibras tratadas con alquilamina se incrementa indistintamente su afinidad para los colorantes ácidos o reactivos así como su reactividad con resina, la tintura puede, en principio, realizarse antes o después de aplicar la resina. Sin embargo, si se efectúa primero la tintura, aunque ésta se favorece, disminuye considerablemente los puntos reactivos de la fibra donde podría anclarse la resina, disminuyendo la eficacia del proceso: si por el contrario, se aplica previamente la resina y después se realiza la tintura, los resultados son más positivos, dado que el colorante puede utilizar los puntos reactivos de la resina fijada sobre la fibra, pudiéndose, además, alcanzarse un mayor grado de fijación debido al carácter catiónico de la resina. Como hemos indicado, la distribución de la resina en la fibra es regular, favoreciendo así la regularidad de tintura.

Pregunta: Variación de las solidez a la luz y al lavado.

Respuesta: La solidez a la luz y al lavado de las muestras teñidas, a las que se aplicó previamente resina, es del mismo orden que se observa en una tintura standard con el mismo colorante. La ventaja quizá radica en que puede alcanzarse idénticos porcentajes de agotamiento de tintura teñiendo a temperatura inferior o a periodos de tiempo más corto.

Pregunta: Se ha expuesto una interpretación teórica de la acción del tensioactivo en el caso de pretratamiento con aminas. Lógicamente, en el caso de pretratamiento con bisulfito o agua oxigenada, la teoría de acción del tensioactivo será distinta: ¿Podría decirnos si han llegado a alguna interpretación teórica en este caso, y cuál es?

Respuesta: La interpretación teórica dada se ha basado solamente en interacciones electrostáticas entre el complejo HER/SLS y la fibra. De todos modos el proceso debe seguirse por otros factores. uno de ellos creemos que es la modificación que puede el pretratamiento originar en el parámetro conocido como Tensión Superficial Crítica de la fibra. Hemos observado en algunos ensayos realizados que la Tensión Superficial Crítica de fibras tratadas con diferentes reactivos oscila entre 35 a 70 dinas/cm. Creemos por ello que la conjugación de la modificación iónica y de la tensión superficial de la fibra podría estar la respuesta; sin embargo se continuará el estudio para elucidar el mecanismo que rige la deposición de la resina en cada caso.

