

Evolución de la maquinaria de tintura de materias textiles empaquetadas por circulación de baño *

por el Dr. **J. Cegarra**

INTRODUCCION

Los procesos de tintura desarrollados con el empleo de maquinaria en donde la materia textil permanece estática y la solución tintórea es impulsada a través de la misma, vienen empleándose desde principios de este siglo para la tintura de la floca, el peinado y el hilado de algodón y de lana. Sin embargo, las dificultades surgidas en la tintura del hilado, cuando éste se presentaba empaquetado en forma de bobina, hicieron que estos sistemas de tintura quedasen circunscritos al área de la floca y la cinta de peinado, en las cuales las irregularidades de tintura eran después disimuladas durante el proceso de hilatura. Si a la luz de los actuales conocimientos analizásemos las causas de las indicadas limitaciones de la aplicación de estos sistemas, podríamos indicar como factores más importantes el bajo caudal empleado y el operar con circuito tintóreo abierto; por otro lado, los materiales de que se disponía para la construcción de la maquinaria, no eran los más idóneos para una buena versatilidad de su empleo. Todo ello hace que durante un largo período el hilado se tiña en forma de madeja, tanto en el sector de las fibras celulósicas como en el de la lana. Una vez terminada la Segunda Guerra Mundial, se producen dos innovaciones de importancia que constituyen la plataforma del lanzamiento definitivo de estas máquinas: por un lado, la adopción del circuito de circulación aislado del exterior, bien por el empleo de recipientes de expansión presurizados con aire a presión (patente Steverlynck), o mediante bombas de inyección que crean una sobrepresión en el circuito, evitan los fenómenos de cavitación de las bombas y, con ello, el que la circulación fuese casi nula a las temperaturas superiores a los 85°C permitiendo, además, la tintura a temperaturas superiores a 100°C; de otra parte, el empleo del acero inoxidable en la construcción de la maquinaria, amplía y garantiza su campo de acción, en las diferentes condiciones de agresividad de los agentes empleados en la tintura. Durante este período, los autoclaves van equipados con bombas de tipo centrífugo capaces de caudales del orden de 5-8 l/min/kg de materia textil y de una presión de 15-20 m.c.a. Bajo estas condiciones, que significan un gran avance, los resultados obtenidos en tinturas de índice de solidez en humedad elevada, no llegan a alcanzar, en cuanto a igualación se refiere, el grado de perfección deseado. Un nuevo avance se produce hacia 1955 al aplicar las bombas turbo-hélice de tipo reversible, ya que con ello se simplifica el circuito, al suprimir la válvula de cuatro pasos y, además, al aumentar considerablemente el grado de igualación conseguido. El avance que ha supuesto el aumento del caudal, induce a los constructores de maquinaria a estudiar sus posibilidades, no solamente para mejorar la calidad de la materia teñida, sino

* Conferencia pronunciada en las IV Jornadas Técnico-Comerciales de Sandoz S. A. E. en Barcelona, Enero 1975.

para reducir los tiempos de tintura conservando la buena calidad del producto. Se puede decir que aún nos encontramos dentro de este período evolutivo, desde el punto de vista de concepción de maquinaria y por ello, creo que es interesante el que analicemos varios aspectos de su problemática general, tanto desde el punto de vista fundamental como de las realizaciones prácticas efectuadas, así como de la optimización de su utilización en la industria. Estos tres aspectos del problema constituyen el núcleo del estudio que presentamos.

ASPECTOS FUNDAMENTALES

Para el estudio de los aspectos fundamentales de todo proceso de tintura por circulación de baño, es necesario analizar en primer lugar, la forma cómo se realice la transferencia del colorante desde la solución tintórea hacia la fibra y posteriormente la uniformidad de esa transferencia en todo el conjunto de la materia textil que se tiñe. Lo primero nos proporciona una idea del mecanismo que rige dicha transferencia, lo segundo nos suministra el conocimiento para obtener las tinturas con un grado de igualación aceptable.

El estudio de la velocidad de transferencia de un colorante desde la masa líquida de la solución tintórea en movimiento a la fibra, ha sido efectuado por R. Mc. Gregor y R. H. Peter (1), Mc. Gregor (2) y R. Mc. Gregor, A. F. Nounon y R. H. Peters (3). Según dichos autores, si se sumerge una lámina de polímero en una solución tintórea y se supone que el polímero absorbe colorante, la concentración del colorante, en la solución cerca del polímero, disminuirá. El suministro de más colorante a través de la solución a la superficie de la lámina puede ocurrir de dos formas, bien por difusión del colorante en el medio acuoso o por

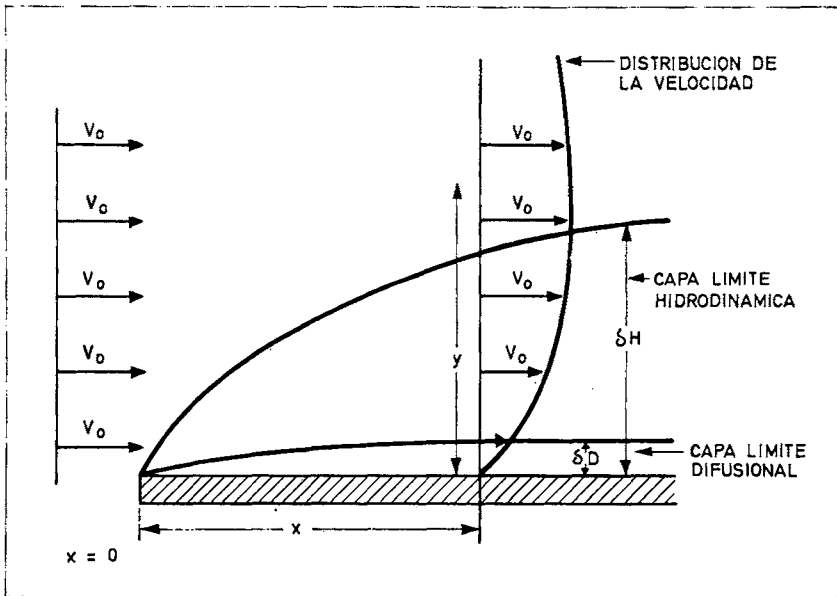


Fig. 1 Capas límite hidrodinámica y difusional en un flujo laminar paralelo a una lámina plana.

movimientos convectivos del fluido que reemplaza la solución empobrecida por una solución nueva; la difusión es un proceso más lento que el transporte del colorante por convección, excepto a velocidades bajas del líquido. A velocidades elevadas.

la mayoría de los cambios ocurren en una región muy próxima al sólido, pudiéndose definir la «capa límite hidrodinámica» como la capa del líquido, próxima a la superficie del sólido, donde la velocidad del líquido asciende, a medida que se aleja de la superficie del sólido, hasta alcanzar valores del 99 % de la velocidad en la corriente principal. Dado que la velocidad del líquido disminuye conforme se aproxima a la superficie del sólido, se alcanza un punto donde la velocidad es tan pequeña, que la difusión del colorante en el líquido es el factor más importante en determinar la rapidez con que el colorante alcanzará la superficie del sólido. Como para que se produzca la difusión es necesario el establecer un gradiente de concentración del colorante en la solución y la concentración del colorante en la solución decrece conforme se aproxima a la superficie del sólido, la capa en la cual la concentración del colorante se eleva hasta un 99 % de la que tiene en la solución de la corriente principal, se denomina «capa límite difusional». Es importante señalar, que el espesor de esta capa es de un décimo del de la capa hidrodinámica y que no se la puede considerar como una capa estática de líquido.

Las flechas horizontales representan la velocidad del fluido, en magnitud y dirección. La capa límite difusional (δ_d) tiene un espesor 1/10 del de la capa límite hidrodinámica (δ_h). Ambas capas son de forma parabólica; V_0 es la velocidad de la corriente principal.

Desde un punto de vista cinético, la capa límite difusional debe ser considerada como una capa de líquido adyacente a la superficie de la lámina, en donde se concentra la resistencia que se opone al colorante para pasar desde el baño de tintura a la superficie de la fibra. Dado que al aumentar la velocidad de la corriente principal, se disminuye el espesor de la capa límite difusional y con ello la resistencia que ésta opone al paso del colorante desde la solución tintórea a la fibra, se aumenta con ello la velocidad de tintura.

Una solución exacta del problema de la difusión de tipo convectivo para ser aplicada a los hilos y los tejidos es de tal complejidad, que no ha sido intentada. Mediante un modelo simplificado de Levich (4), se ha podido llegar a una expresión en donde la difusión convectiva viene representada por la expresión:

$$L = \frac{D_s \cdot L}{K D_f \cdot \delta_d}$$

L es un parámetro, sin dimensiones, que representa la sensibilidad del sistema tintóreo a los efectos de la velocidad de la solución, en virtud de la influencia de ésta sobre δ_d .

D_s y D_f son los coeficientes de difusión del colorante en la solución y en la fibra.

K es el coeficiente de participación al equilibrio para la absorción del colorante. L es la mitad del espesor de la fibra.

Dicho parámetro L puede separarse en dos componentes diferentes (3)

$$L = (D_s/D_f \cdot K) (1/\delta_d)$$

El grupo $(D_s/D_f \cdot K)$ incluye los efectos de las características del sistema tintóreo dados por las combinaciones colorante-fibra-solución de tintura, mientras que el grupo $(1/\delta_d)$ viene principalmente afectado por las características fluido-

dinámicas del sistema y la forma como éstas afectan al valor de δ_a en cualquier punto de la superficie de la fibra.

Cuando se aumenta la velocidad del flujo, el valor de δ_a disminuye y el de L aumenta; en el límite, por ejemplo a infinitamente elevadas velocidades de circulación $\delta_a \rightarrow 0$ y $L \rightarrow \infty$ y la velocidad de tintura es controlada únicamente por la velocidad de difusión del colorante en la fibra. En la figura 2 pueden apreciarse unos resultados experimentales (2) que confirman las conclusiones deducidas del modelo teórico.

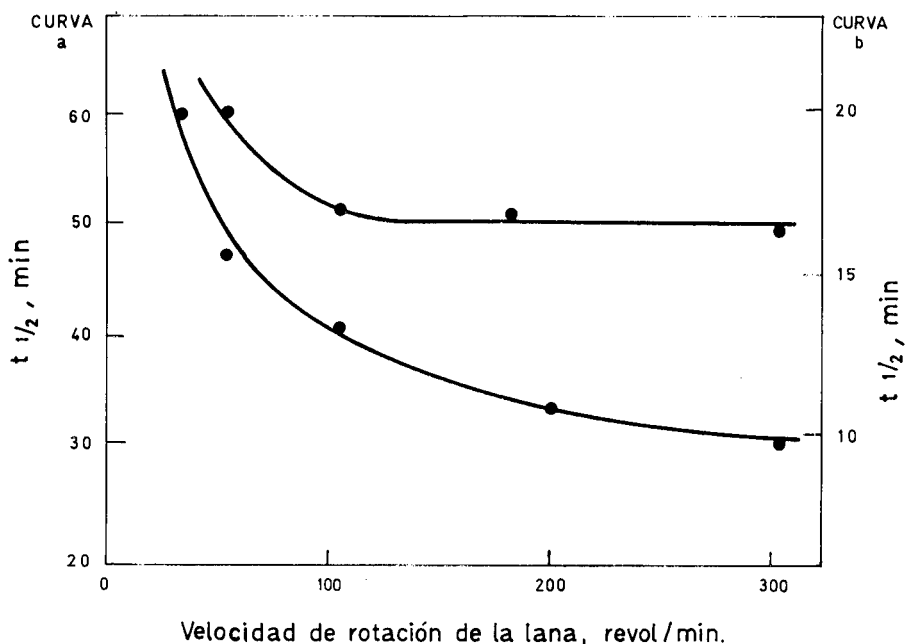


Fig. 2 Variación experimental del tiempo de media tintura ($t_{1/2}$) en función de la agitación, en la tintura de la lana con Anaranjado II. Similares resultados de la influencia de la velocidad de la circulación de la solución tintórea fueron obtenidos por Fern (5), tal como puede apreciarse en la Fig. 3.

De otra parte, Carbonell y col. (6) han podido apreciar que la velocidad de tintura de la poliamida por los colorantes Nylosan, permanece constante al aumentar la velocidad de circulación de la solución tintórea, tal como se aprecia en la figura 4.

Es importante señalar la existencia de un límite en la velocidad de absorción a elevadas velocidades de circulación de la solución, por debajo del cual la velocidad de tintura viene influenciada por el valor de la velocidad de circulación, mientras que por encima la velocidad de tintura se muestra poco sensible a las variaciones de la velocidad de circulación. Desde este punto de vista, las máquinas de tintura deberían ser proyectadas para poder operar por encima de dicho límite, siempre que las velocidades de circulación requeridas no afecten a la estructura de los hilos y los tejidos.

Mc. Gregor (2) ha estudiado la forma cómo un fluido atraviesa un empaquetado textil indicando la existencia del flujo entre hilos y en el interior del hilo, así como la influencia que la permeabilidad del empaquetado puede tener sobre el caudal y la velocidad de tintura. Cuando el empaquetado presenta una permeabilidad superior es más fácil el obtener una tintura igualada, bajo condiciones de presión diferencial constante, pero el caudal total logrado no es una buena guía

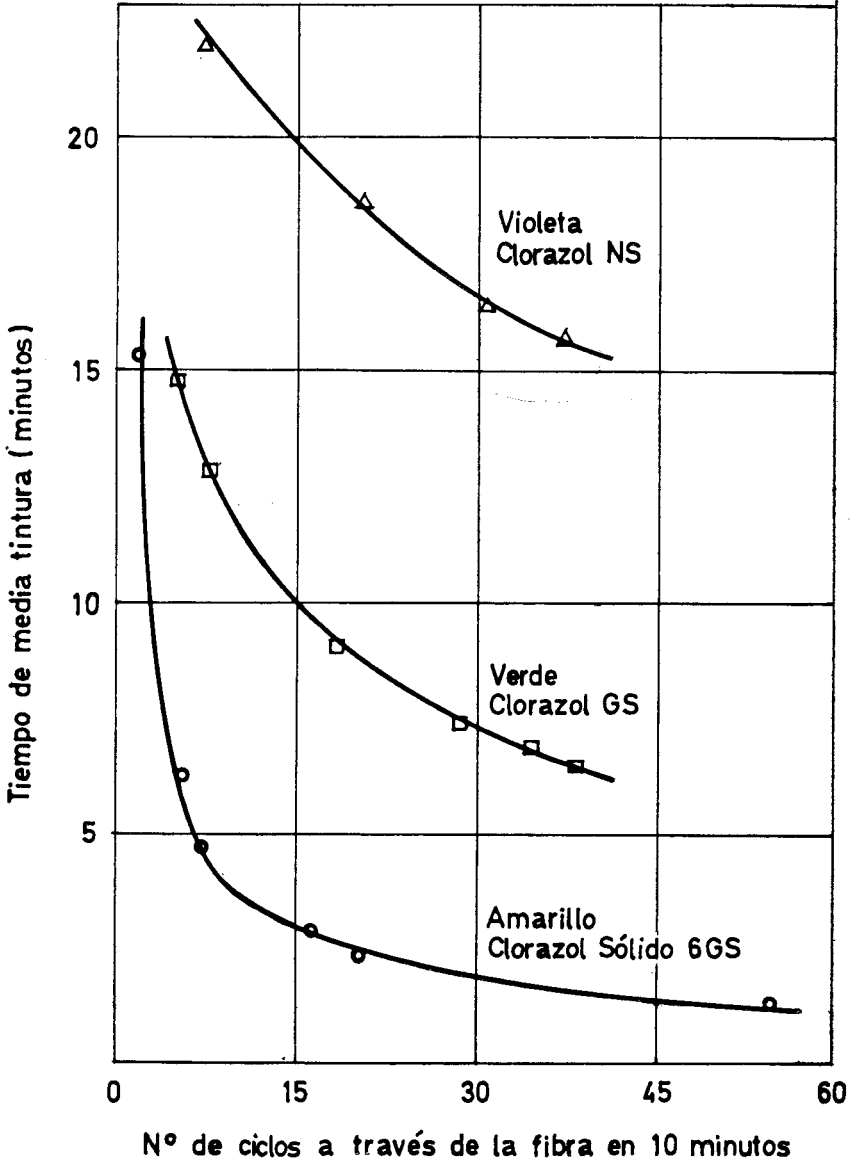


Fig. 3 Efecto de la velocidad de circulación del baño de tintura sobre la velocidad de tintura en la tintura del algodón a 60° C.

de la magnitud de las velocidades del líquido en el interior de los hilos, que por otra parte, son las que gobiernan la velocidad local de tintura; es importante la

observación efectuada de que la velocidad del líquido en el interior de los hilos es superior en la periferia del hilo que en su interior, sobre todo en hilos de baja porosidad, lo cual produce, al trabajar a pequeñas velocidades del líquido, hilos cuyas fibras superficiales están teñidas, mientras que las del centro quedan sin teñir, o sea tinturas anulares en los hilos. La velocidad del líquido en el interior de los hilos puede considerarse como muy baja y por ello un incremento de la velocidad total del líquido, mejorando la velocidad en el interior del hilo, tiene una marcada influencia en la velocidad de tintura.

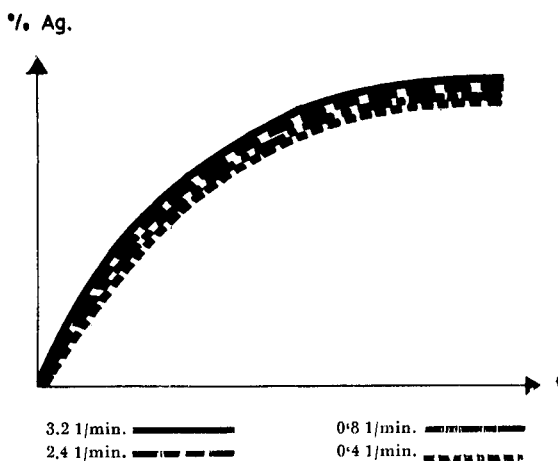


Fig. 4 Dependencia entre la velocidad de circulación y el agotamiento de los colorantes ácidos sobre poliamida 6.6

La velocidad del líquido en el interior de los hilos es la que determina la velocidad local de absorción del colorante, mientras que la velocidad de la solución entre los hilos influencia la distribución y redistribución del colorante en el empaquetado.

Estudios de la uniformidad de la transferencia del colorante en la solución tintórea a la materia textil empaquetada, tienen su planteamiento original en los trabajos de Boulton y Crank (7) y de Armfield, Boulton y Crank (8), quienes establecen las bases fundamentales de las variables que gobiernan la uniformidad de la transferencia. Posteriormente, Carbonell y colaboradores (6) (9) analizan casos específicos y un nuevo método operacional para la resolución de este problema.

Según Boulton y Crank (7) la conducta tintórea de un empaquetado textil viene determinada de acuerdo con un modelo matemático establecido por los tres parámetros siguientes:

- a) Porcentaje de agotamiento del baño final de tintura.
- b) La constante K , que expresa la velocidad de cambio del colorante entre la solución tintórea y el empaquetado.
- c) El factor v/KV , en donde v es la velocidad de circulación de la solución tintórea y V el volumen del baño de tintura; el factor v/KV recibe el nombre de «velocidad de flujo».

Mediante la aplicación de las ecuaciones halladas, puede estudiarse la influencia de cada uno de los tres factores indicados sobre la igualación de la tintura y las relaciones entre ésta y el porcentaje de agotamiento; se define el «factor

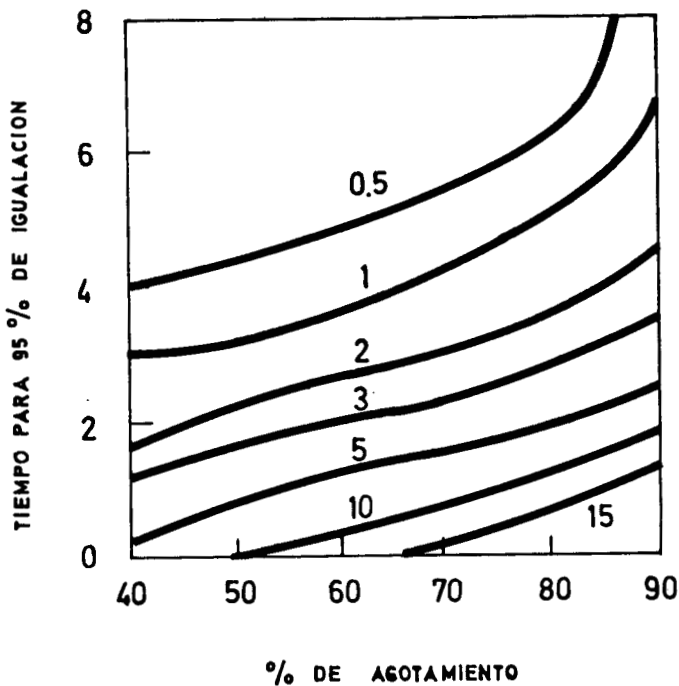


Fig. 5 Relaciones entre tiempo de igualación, agotamiento y v/KV (valores en las gráficas).
Relación de baño 20:1.

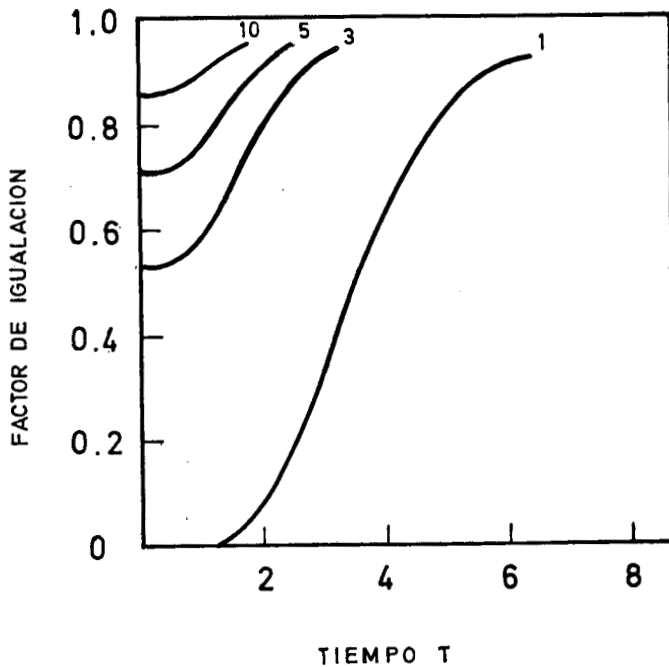


Fig. 6 Relaciones entre factores de igualación, tiempo de igualación y v/KV (valores en las gráficas).
Relación de baño 20:1 Agotamiento final 90 %.

de la igualación», como la relación entre la mayor y la menor concentración del colorante sobre la fibra en cualquier parte del empaquetado en el momento en que se examina la igualación. Una parte de los resultados de este estudio (7), pueden apreciarse en las figuras 5 y 6.

La aplicación del modelo teórico a los conocimientos tecnológicos, permite llegar a las siguientes conclusiones fundamentales:

1.º El tiempo necesario para alcanzar la igualación a una velocidad de flujo determinada, depende del grado de agotamiento final del baño, siendo tanto más corto cuanto más bajo sea el porcentaje del agotamiento final del baño. Esta conducta, predicha por el modelo teórico, está de acuerdo con el conocimiento práctico de que aquellos baños de tintura que agotan más son más difíciles de igualar; por otra parte, este hecho no ofrece un método factible para producir tinturas igualadas; ya que es necesario buscar siempre el máximo rendimiento del colorante por razones de tipo económico. En la figura 5 puede apreciarse la influencia del agotamiento, para diferentes velocidades de flujo, sobre el tiempo para conseguir una igualación del 95 %.

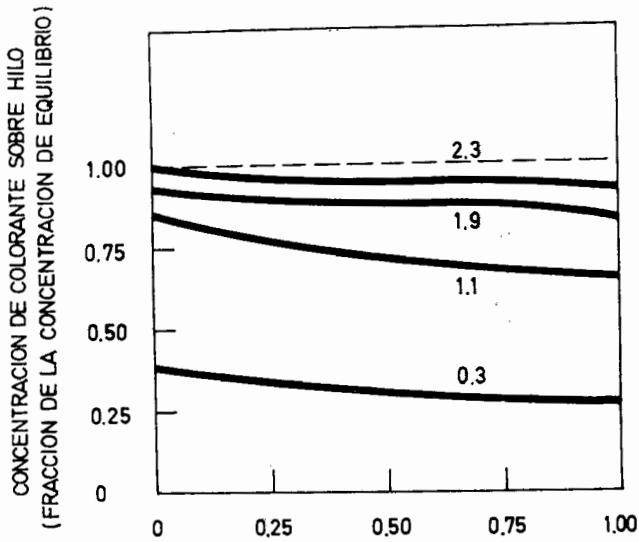
Desde el punto de vista de agotamiento del colorante y su influencia sobre la igualación del empaquetado, hay que tener en cuenta que el sistema debe regularse para producir una absorción uniforme del colorante, de forma que el incremento de la intensidad sobre la materia textil se logre de una forma gradual; ello se consigue por adiciones graduales de electrolito o mediante un control adecuado de la temperatura.

2.º El tiempo de igualación para un agotamiento final dado, decrece con el incremento de la velocidad de flujo, tal como puede apreciarse en las gráficas de la figura 6. Como esta velocidad de flujo depende del caudal de la bomba (v) este aspecto es de extraordinaria importancia para conseguir buenas igualaciones en tiempos cortos, en los sistemas de tintura por empaquetado. Por otra parte el caudal de la bomba (v) depende de las características de la máquina tintórea y de la materia textil que se tiñe; es necesario que la materia textil tenga una estructura uniforme para que el caudal sea idéntico en cada parte de la misma; de aquí, la importancia que tiene en todos los procesos de tintura por empaquetado el conocimiento de la estructura de éste y la influencia que ejerce cada una de las variables que intervienen en su formación, sobre la cantidad de solución tintórea que deja pasar a su través y sobre la uniformidad del reparto de esta solución tintórea en toda la masa. Puesto que en un sistema tintóreo dado, los valores de K y V son constantes, un aumento del caudal a través del empaquetado aumentará el factor v/K y con ello la igualación. Desde este punto de vista, lo ideal sería teñir a caudales muy elevados; ello, sin embargo, viene limitado tanto por la deformación del empaquetado como por la potencia instalada en las máquinas.

3.º Dado que los sistemas tintóreos pueden poseer diferente grado de agotamiento final, ha sido analizado el comportamiento en la igualación, bajo dos condiciones extremas indicadas en las figuras 7 y 8.

En las figuras 7 y 8 se expresa la evolución en función del tiempo de tintura y para un valor v/K constante e igual a 1. En ordenadas se expresa la concentración del colorante sobre el textil, como fracción de la concentración de equilibrio y en abscisas las distancias desde la zona de entrada de la solución en el empaquetado 0, a la zona de salida 1, los valores sobre las gráficas significan tiempos de circulación.

Como puede apreciarse en las gráficas, en los colorantes con bajo agotamiento la distribución del colorante es más o menos uniforme desde el principio y al



Tiempo	0,3	1.1	1.9	2.3
Agotamiento %	15.	36.	45.	47.
Igualación	0.72	0.79	0.87	0.90

Fig. 7 Comportamiento colorantes bajo agotamiento.

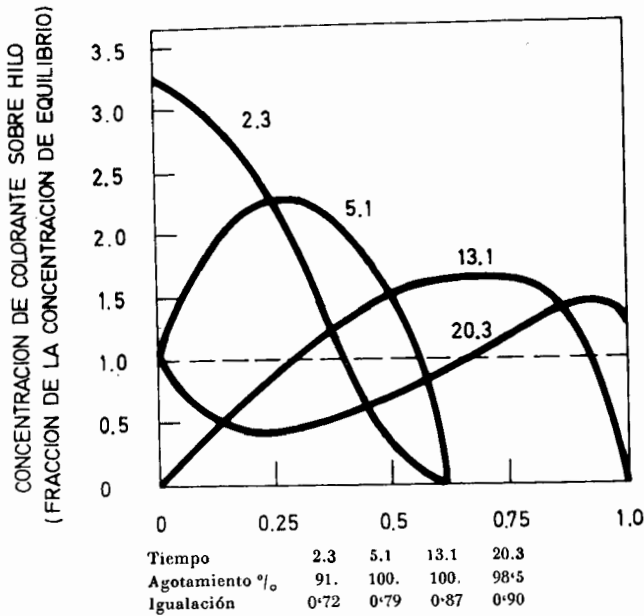


Fig. 8 Comportamiento colorantes de elevado agotamiento.

transcurrir el tiempo de tintura, la materia textil va absorbiendo más colorante sin modificar sensiblemente la distribución hasta llegar al estado de equilibrio: un aumento de caudal en este sistema significa una reducción del tiempo en la consecución de este estado de equilibrio. En los colorantes de elevado agota-

miento, el fenómeno reviste otras características, pues al iniciarse la tintura, gran cantidad de colorante queda absorbida por la fibra situada en la zona de entrada de la solución y conforme va transcurriendo el tiempo de tintura se va produciendo una transferencia de colorante desde la zona más teñida a la menos teñida para lograr una tintura uniforme, dado que un aumento de caudal significa un aumento del número de veces que se puede efectuar dicha transferencia por unidad de tiempo, se comprende que el aumento del caudal signifique una reducción del tiempo para obtener una uniformidad de distribución.

4.º Si consideramos, de una forma general, la diferencia existente entre colorantes para los cuales el cambio entre solución y fibra es lento (colorantes lentos) y aquéllos para los cuales es rápido (colorantes rápidos), esta característica vendrá dada por unos valores pequeños y elevados de K , respectivamente. En algunos casos, puede suceder que la velocidad de este intercambio venga determinada por la velocidad de difusión del colorante dentro de la fibra y entonces un valor elevado de K y un rápido cambio se asociarán con un colorante de rápida difusión, tal como sucede con los colorantes directos de la clase A; en otros casos, el cambio puede ser primeramente un proceso ocurrido sobre la superficie del textil y la difusión puede ser relativamente poco importante, tal como ocurre con los colorantes tina o los catiónicos sobre fibras acrílicas.

Boulton y Crank demuestran que existe una diferencia esencial entre el comportamiento de los colorantes lentos y rápidos, desde el punto de vista del mecanismo mediante el cual se consigue la igualación en la tintura de los empaquetados. Con los colorantes lentos, el empaquetado está casi igualado desde el principio de la tintura, tal como aparece en la figura 7 y permanecerá igualado durante todo el proceso; sin embargo, con un colorante rápido, figura 8, en un principio el colorante queda acumulado en determinadas zonas, las cuales aparecen sobreteñidas y posteriormente va siendo transferido a las zonas menos teñidas del empaquetado. La velocidad de transferencia viene grandemente influenciada por el parámetro v/K , de forma tal que si este parámetro es grande el colorante se distribuye uniformemente desde un principio de la tintura, y si dicha relación es pequeña la distribución es desigual en un principio y tiene que ser igualada por una circulación subsiguiente del líquido, durante un tiempo largo o corto que depende del valor de K .

5.º Una última consecuencia de la influencia del factor v/K está relacionada con el espesor del empaquetado; al disminuir el espesor del empaquetado más pronto estará igualada la tintura para un peso total de materia, dado una velocidad lineal de flujo. La influencia del espesor del empaquetado en la igualación es de gran importancia y se tiene siempre en cuenta para todos aquellos casos donde se exige una tintura garantizada en su uniformidad.

Armfield, Boulton y Crank (8) estudiaron el efecto que la relación de baño ejerce sobre la igualación de fibras celulósicas con colorantes directos en la tintura de empaquetados a dos relaciones de baño 20 y 6. En todos los casos ensayados, se encontró que la igualación obtenida con la relación de baño más pequeña, 6, fue superior a la obtenida con la relación de baño más grande, 20. Bajo condiciones similares a las empleadas en la tintorería, en donde inicialmente se tiñe sin adición de electrolito y posteriormente se añade éste, los resultados mostraron que, a consecuencia del electrolito contenido como copaje por el colorante, las tinturas con bajas relaciones de baño, 6 muestran inicialmente una velocidad de tintura y un agotamiento más elevado que las tinturas efectuadas a relaciones de baño más grandes, 20. La igualación inicial es inferior en las tinturas de baja relación de baño en comparación a la obtenida con las tinturas de relación de baño más alta, pero esta igualación se mejora rápidamente. A fin de obtener la misma intensidad de color sobre las tinturas efectuadas a diferentes

relaciones de baño, es necesario la adición de más electrolito a la tintura de mayor relación de baño y durante el período de tiempo de la salificación, la tintura de más baja relación de baño continúa haciéndose más igualada debido a la migración del colorante. De ello resulta que la tintura de menor relación de baño produce una mejor igualación. En las figuras 9 y 10 pueden apreciarse los resultados experimentales obtenidos.

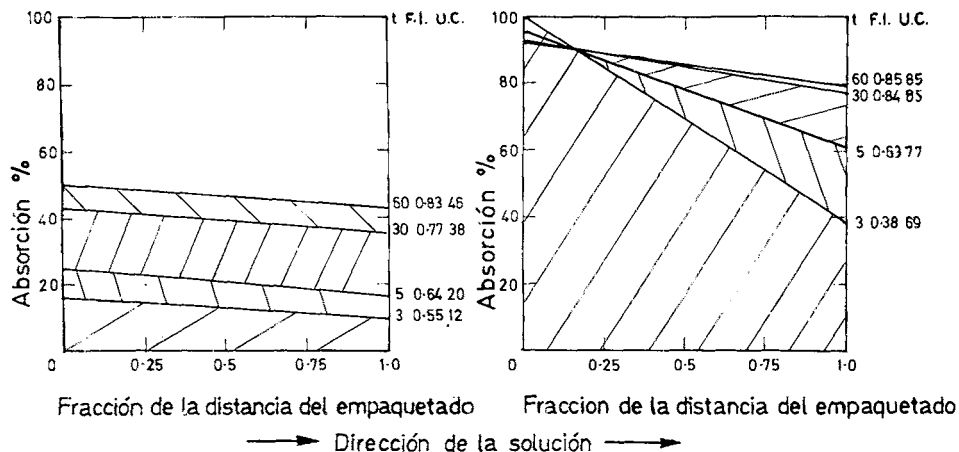


Fig. 9 y 10 Gráficas experimentales de tintura de empaquetados.
(0,69 % de Pardo Clorazol M 145)

Como puede apreciarse en dichas gráficas, al cabo de 3 min. la tintura de $R/b = 1/20$ posee un F.I. = 0,55, mientras que la de $R/b = 1/6$ posee un F.I. = 0,38; al cabo de 30 min. los valores son: $R/b = 1/20$, F.I. = 0,77 y $R/b = 1/6$, F.I. = 0,84 y el agotamiento en este último caso es de casi el doble que en el primero. Ello se debe a que en el intervalo de tiempo de 27 min. en la tintura de relación de baño 1/6 se producen más ciclos de baño de tintura a través de empaquetado que en la relación de baño 1/20; al aumentar el número de ciclos, la transferencia del colorante desde las zonas más teñidas a las menos teñidas aumenta, y con ello se consigue una tintura más igualada.

Como el tiempo requerido por el ciclo de baño de tintura viene dado por la expresión

$$t_c = \frac{\text{Relación de baño} \times \text{Peso de materia}}{\text{Caudal}}$$

se comprende que se busque tanto el aumento del caudal como la reducción de la relación de baño para conseguir tinturas igualadas en períodos de tiempo más cortos.

El ciclo de tintura, ya definido en los trabajos de Boulton y Armfield (7) y (8) ha sido empleado como parámetro más representativo que el tiempo de tintura por Carbonell y colaboradores (6) (9), los cuales han llegado a definir, a través de experiencias y análisis estadísticos de sus resultados, unos valores de agotamiento lineal por ciclo, que permiten el obtener tinturas igualadas según el método de absorción controlada.

El valor del porcentaje de agotamiento por ciclo depende del sistema tintóreo y del número de inversiones del sentido de la circulación, y puede oscilar

entre 0,65-4, habiéndose comprobado la influencia de los productos químicos, de la disposición de la materia y del número de inversiones por ciclo. Es evidente que la adopción del ciclo de tintura y de sus valores de agotamiento lineal como parámetro para definir la igualación y la duración de la tintura simplifica notablemente la comparación de procesos tintóreos y permite una transferencia más sencilla entre diferentes tipos de máquinas.

Habiendo quedado establecidos los principios más importantes que gobiernan los procesos de absorción y la uniformidad de la misma en el empaquetado textil, pasemos a analizar cómo estos principios han sido aplicados y desarrollados en el diseño de las nuevas máquinas para tintura de empaquetados textiles.

NUEVOS TIPOS DE MAQUINARIA

La aplicación de los conceptos anteriormente indicados a la concepción y fabricación de nuevas máquinas de tintura ha hecho que en todas ellas se tienda a conseguir los siguientes objetivos:

- 1.º Caudales elevados cuyos valores oscilan entre 40-150 l/min/kg conseguidos tanto con bombas centrífugas, axiales o de pistón.
- 2.º Aumento del número de inversiones entre valores de 4-20 por minuto.
- 3.º Elevadas velocidades de calentamiento comprendidas entre 5-12°C/min, con velocidades de refrigeración del orden de 5°C/min.
- 4.º Relaciones de baño muy variadas y comprendidas entre 1:7 y 1:2.

La ejecución constructiva para llevar a término el cumplimiento de dichas características es muy variada entre los diferentes constructores y dado que sería muy prolijo tratar la forma concisa de cada una de ellas, considero más adecuado el agruparlas según similitud de características. De acuerdo con este criterio y teniendo en cuenta dentro de las características constructivas el caudal de la bomba, la relación de baño y la inversión, como parámetros que más afectan a la igualación, se puede establecer esta clasificación:

A. Aparatos de caudal muy elevado (80-150 l/kg/min), relaciones de baño 1:10-1:12 y variado número de inversiones por min. Dentro de este grupo tenemos dos líneas bien definidas que vienen representadas por:

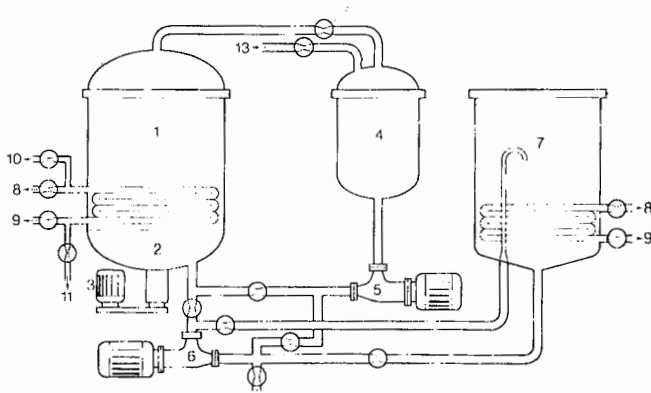
A.I. Aparatos de gran caudal obtenido con potentes bombas axiales tales como React.-O-Mat TR de Callebaut de Blicquy y el Turbostato de Obermaier, o bien con bombas centrífugas de gran rendimiento y diseño especial, tales como el H.T. Unicon de Platt Intern Ltd. y el H.T.U. de Pegg & Son Ltd. La figura 11 ilustra el esquema del React-O-Mat. TR.

A.2. Aparatos de caudal variable que pueden alcanzar hasta valores de 120/1 kg/min, obtenido por un pistón situado en el interior del autoclave accionado por un dispositivo oleohidráulico, lo cual permite hasta 20 inversiones de baño por minuto y con notable reducción de la potencia instalación en relación a los del grupo A.I. La figura 12 ilustra este tipo de aparatos.

B. Aparatos de caudal elevado (40-70 l/kg/min) con relaciones de baño 1:10 y variado número de inversiones por minuto.

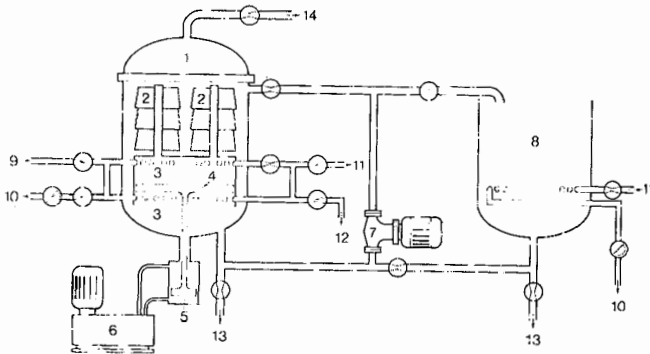
Este grupo puede ser a su vez clasificado en dos subgrupos:

B.1. Aparatos definidos esencialmente por las características anteriores, equipados con bombas centrífugas tales como el Rapidye de Argelich Termes y Cía., el H.H. serie C de Krantz, etc., o con bomba axial como el H.T. N.B.S. de Serracant, S. A., el React-O-Mat de Callebaut Blicquy, etc. Las figuras 13 y 14 muestran el esquema de dos de estos aparatos.



- | | |
|--------------------------------|------------------------|
| 1. Autoclave de tintura. | 8. Entrada vapor. |
| 2. Bomba axial principal. | 9. Salida condensado. |
| 3. Motor de la bomba axial. | 10. Entrada agua fría. |
| 4. Recipiente de expansión. | 11. Salida agua fría. |
| 5. Bomba de adición. | 12. Vaciado. |
| 6. Bomba de llenado y vaciado. | 13. Aire a presión. |
| 7. Recipiente auxiliar. | |

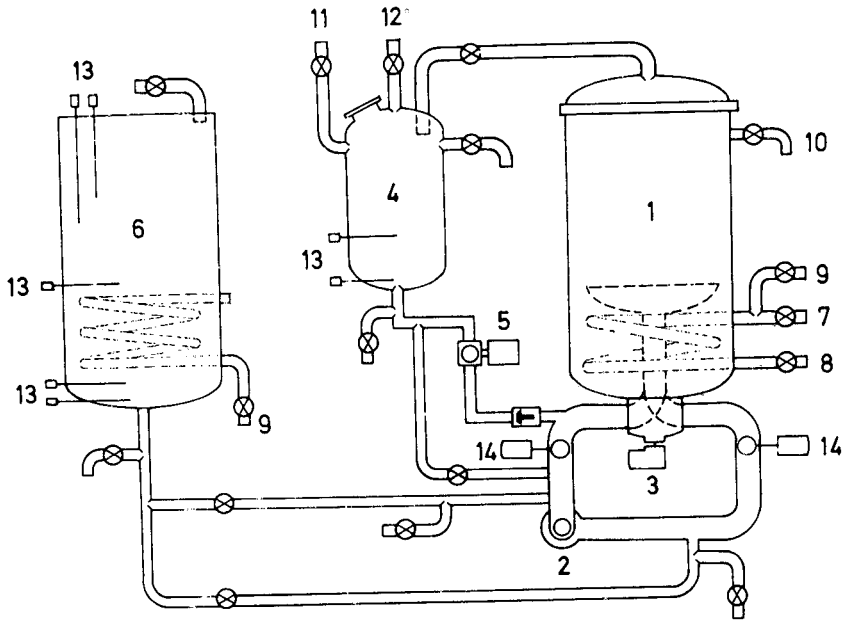
Fig. 11 Esquema del React.-O.-Mat TR de Collebaut de Blicquy. (12)



- | | |
|-------------------------------------|-------------------------|
| 1. Autoclave de tintura. | 8. Recipiente auxiliar. |
| 2. Portamaterias. | 9. Entrada agua fría. |
| 3. Intercambiador térmico. | 10. Salida condensado. |
| 4. Embolo. | 11. Entrada vapor. |
| 5. Embolo y dispositivo hidráulico. | 12. Salida agua fría. |
| 6. Bomba de aceite. | 13. Vaciado. |
| 7. Bomba de adición. | 14. Aire a presión. |

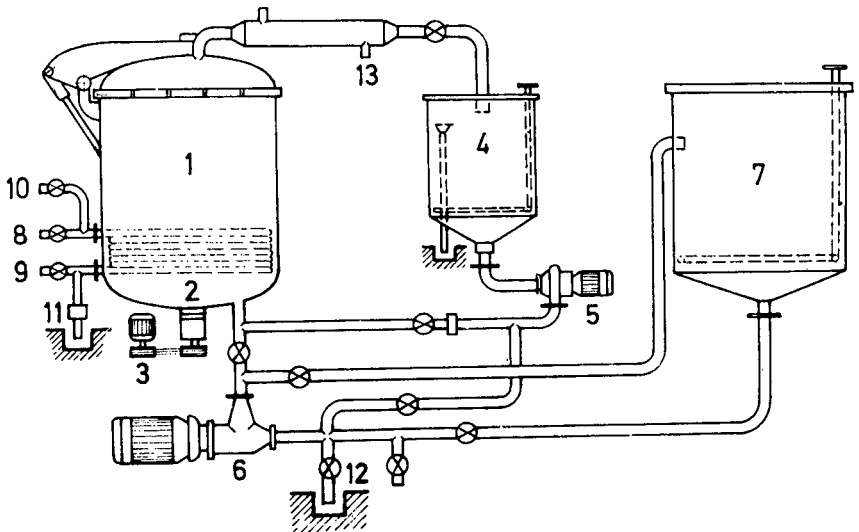
Fig. 12 Esquema del J. M. de Serracant S. A. (12)

B.2. Aparatos de similares características a las anteriores, en los que es posible la consecución de un vacío elevado para producir un rápido y uniforme contacto de la materia textil con la solución de tintura. Dentro de tales tipos se puede citar el Burl-Vac de Thies, el Rapid-Revesal de Gaston-County y el Flashflow de Mortensen. La figura 15 presenta un esquema de una de dichas máquinas.



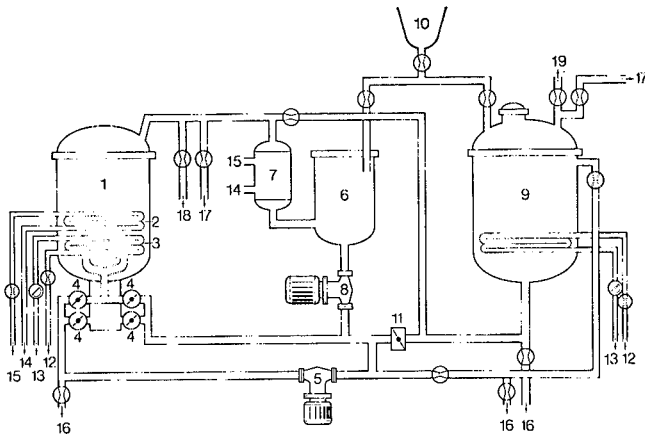
- | | |
|--------------------------|---------------------------------|
| 1. Autoclave de tintura, | 8. Entrada agua fría. |
| 2. Bomba principal. | 9. Entrada vapor. |
| 3. Válvula reversible. | 10. Lavado a la continua. |
| 4. Recipiente expansión. | 11. Entrada depósito expansión. |
| 5. Bomba de inyección. | 12. Aire a presión. |
| 6. Recipiente auxiliar. | 13. Sondas de nivel. |
| 7. Entrada agua fría. | 14. Válvulas de mariposa. |

Fig. 13 Aparato Rapidye de Argelich Termes y Cía.



- | | |
|---------------------------|------------------------------|
| 1. Autoclave de tintura. | 8. Entrada agua fría. |
| 2. Bomba principal | 9. Salida agua fría. |
| 3. Motor bomba principal. | 10. Entrada vapor. |
| 4. Reciente expansión. | 11. Salida condensada |
| 5. Bomba adición. | 12. Vaciado. |
| 6. Bomba trasvase. | 13. Serpentin descompresión. |
| 7. Recipiente auxiliar, | |

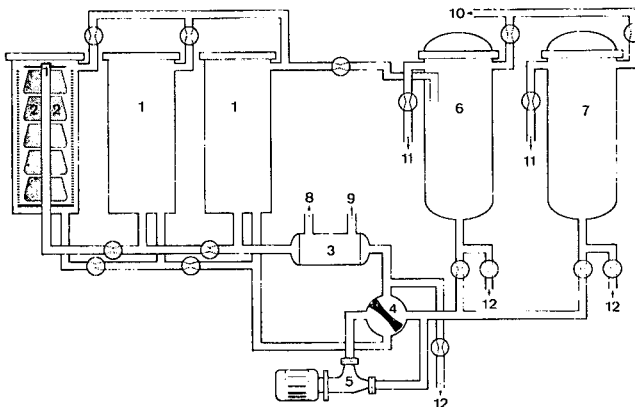
Fig 14



- | | |
|--|---|
| 1. Autoclave de tintura. | 11. Conexión entre autoclave y recipiente auxiliar. |
| 2. Se pentín de enfriamiento | 12. Entrada vapor. |
| 3. Item. de calentamiento. | 13. Salida condensado. |
| 4. Dispositivo cambio sentido circulación. | 14. Entrada agua fría. |
| 5. Bomba centrífuga principal. | 15. Salida agua fría. |
| 6. Recipiente auxiliar de expansión. | 16. Vaciado. |
| 7. Enfriador. | 17. Aire a presión. |
| 8. Bomba de adición. | 18. Vacío. |
| 9. Recipiente auxiliar. | 19. Válvula de descompresión. |
| 10. Adición de colorante. | |

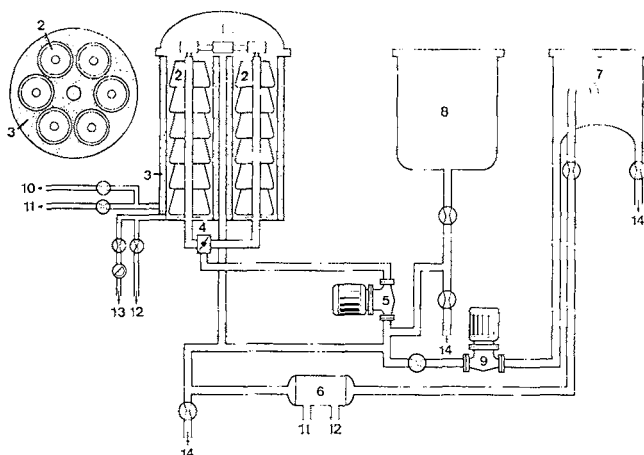
Fig. 15 Aparato Burl-Vac de Thies. (12)

C. Aparatos en los cuales se mantiene un caudal elevado (50 l/kg/min) y al mismo tiempo se tiende a reducir la relación de baño a valores comprendidos entre 1:7-1:8, incidiendo de esta manera en un mejoramiento de la igualación por doble vía. Representantes de esta tendencia son los tipos Favorit de Frauchiger y Tupulsar de Brückner. Las figuras 16 y 17 muestran ambos tipos.



- | | |
|--------------------------------|--|
| 1. Autoclave de tintura. | 7. Autoclave de adición de colorantes. |
| 2. Portamaterias. | 8. Vapor/agua fría. |
| 3. Intercambiador térmico. | 9. Condensado/agua fría. |
| 4. Válvula de 4 pasos. | 10. Aire a presión. |
| 5. Bomba centrífuga principal. | 11. Válvula de descompresión. |
| 6. Recipiente de expansión. | 12. Vaciado. |

Fig. 16 Aparato Favorit de Frauchiger. (12)



- | | |
|-----------------------------|----------------------------------|
| 1. Autoclave de tintura. | 8. Recipiente auxiliar. |
| 2. Portamaterias. | 9. Bomba de adiciones. |
| 3. Intercambiador térmico. | 10. Agua de enfriamiento. |
| 4. Regulador de impulsos. | 11. Vapor |
| 5. Bomba axial principal. | 12. Salida agua de enfriamiento. |
| 6. Intercambiador térmico. | 13. Condensados. |
| 7. Recipiente de expansión. | 14. Vaciado. |

Fig. 17 Aparato Tupulsar de Brückner. (12)

TENDENCIAS EN LOS NUEVOS PROCESOS

A través de lo que hemos indicado anteriormente y si tuviéramos que resumir las características de los nuevos aparatos de tintura de forma muy sucinta, indicaríamos que vienen caracterizados por poder impartir superiores cantidades de energía mecánica y térmica al sistema por unidad de tiempo, que las conseguidas en los modelos más antiguos.

Si analizamos con un poco de detalle la ecuación de Boulton y Crank (7) ya citada anteriormente

$$\text{F.I.} = f \left(\frac{Q}{V} \cdot \frac{1}{K} \right) \text{ podemos también expresarla como}$$

$$\text{F.I.} = f \left(\text{Energía mecánica} \cdot \frac{1}{\text{Reactividad colorante - Fibra}} \right)$$

Se comprende fácilmente que en un sistema donde la energía mecánica suministrada al sistema sea baja, la reactividad debe ser de análogo valor a fin de obtener un factor de igualación (F.I.) elevado y por ello, necesitamos ejercer un control adecuado sobre ella mediante el empleo de colorantes de buena igualación, de sistemas tintóreos con buenos igualadores y de incrementos lentos de temperatura; ésta es la línea sobre la cual se ha ido trabajando con los aparatos de tintura de caudales bajos (20-30 l/kg/min). Sin embargo, cuando la energía mecánica suministrada al sistema tintóreo es elevada, la reactividad puede alcanzar valores altos para mantener el mismo factor de igualación adecuado y ello puede permitir varias posibilidades de acción: bien la elección de colorantes de los denominados de mala igualación (concepto muy relativo, porque la igualación no es una propiedad intensiva del colorante sino del sistema tintóreo elegido) por ser más económicos, bien la disminución o supresión de productos auxiliares que

actúan de reguladores en la etapa de absorción, bien un aumento más rápido de la energía térmica con el acortamiento del ciclo de absorción, o lo que tal vez es más aconsejable, buscar un nuevo equilibrio del sistema en el que intervengan dos o tres de las posibilidades anteriores.

Hasta ahora, al igual que lo han efectuado la mayoría de investigadores para la racionalización de los procesos de tintura, nos hemos referido a la influencia de las condiciones de circulación sobre la etapa de absorción del colorante, pero es evidente que en un proceso tintóreo existen otras fases que tienen verdadera importancia, tanto en la calidad de la tintura efectuada como en la duración de la misma y por ello considero conveniente analizar estas otras etapas, a fin de obtener una visión más completa de la influencia de los aparatos sobre las otras etapas del proceso. En líneas generales, un proceso completo de tintura comprende las siguientes fases correlativas:

<i>N.º</i>	<i>Tipo de operación</i>
1.	Carga del portamaterias en el aparato.
2.	Cierre del autoclave.
3.	Preparación de las soluciones tintóreas.
4.	Llenado del aparato.
5.	Tintura: compuesta de los períodos de absorción y de fijación con o sin migración.
6.	Puesta a muestra del matiz que comprende nuevas adiciones de colorante y otro ciclo de tintura, por lo general más corto que el anterior.
7.	Vaciado de la solución tintórea.
8.	Llenado de la solución de aclarado.
9.	Aclarado de la materia teñida.
10.	Vaciado de la solución de aclarado.
11.	Llenado de las soluciones de tratamientos posteriores.
12.	Tratamientos posteriores, que varían según el tipo de tintura efectuada y que en algunos casos pueden ser omitidos.
13.	Vaciado de las soluciones de los tratamientos posteriores.
14.	Llenado de la solución del aclarado final.
15.	Aclarado final de la materia teñida.
16.	Vaciado de la solución del aclarado final.
17.	Apertura de la autoclave.
18.	Descarga del portamaterias.

Las 18 etapas en las que hemos dividido un proceso total de tintura, pueden agruparse de la forma siguiente:

	<i>Etapas</i>	<i>Clasificación</i>
Entrada y salida de materia	1 - 2 - 17 - 18	A
Vaciado autoclave	4 - 8 - 11 - 14	B
Llenado autoclave	7 - 10 - 13 - 16	C
Tintura	5 - 6	D
Tratamientos posteriores	12	E
Aclarados	9 - 15	F

Las etapas incluidas en la clasificación A, han ganado rapidez y seguridad en la ejecución mediante la adopción de sistemas de transporte perfeccionados, generalmente puentes-grúas, y por la implantación de dispositivos automáticos de

cierre de los autoclaves. Las catalogadas en B y C vienen poco influenciadas por las condiciones de circulación, sobre todo cuando se adoptan sistemas de llenado del autoclave donde previamente se ha efectuado el vacío (Thies, Gaston County). Es en las etapas de tintura D, tratamientos posteriores E, y aclarados F, en donde el caudal de la bomba interviene en forma notoria; hasta ahora, la influencia de éste ha sido estudiada fundamentalmente en relación con la absorción del colorante, pero es evidente que su importancia es notoria en los tratamientos posteriores a la tintura y en la rapidez de los aclarados, sin embargo, casi nada ha sido efectuado o al menos publicado sobre estos aspectos, que en muchos sistemas tintóreos abarcan un período de tiempo superior al de la absorción y fijación del colorante; de otra parte, en estos tratamientos, el consumo de agua es superior al de la fase de agotamiento del colorante y una mayor eficacia redundante, no sólo en una reducción del tiempo del proceso sino en una economía de agua.

Como ejemplo de lo indicado, podemos citar la experiencia que hemos llevado a término en una tintura con colorantes Drimaren X sobre bobinas de algodón por el procedimiento de migración, en donde operando con aparatos con caudal de 20 l/min/kg se seguirían dos aclarados de 5-7 minutos cada uno, seguidos de 1-2 jabonados de 5-10 minutos cada uno, finalizando con 2 aclarados de 5 minutos, con una duración total de 35 minutos; al efectuar similar tratamiento con un aparato provisto de un caudal de 70 l/min/kg se logró obtener un excelente resultado con jabonados de 5 minutos y un aclarado final de 3 minutos, lo cual supone una reducción en el tiempo del 70 % aprox. y del 40 % en el consumo de agua. Ejemplos similares podrían aducirse en el caso de los tratamientos posteriores de las tinturas con colorantes tina, sulfurosos y al cromo.

Tal como hemos indicado anteriormente, toda etapa de absorción controlada o no del colorante, viene seguida de una etapa de fijación durante la cual se pretende que la tina adquiera la intensidad y solidez adecuadas. Esta etapa de fijación es, sobre todo empleando aparatos de caudales elevados, más larga que la de absorción; su duración depende del coeficiente de difusión del colorante en la fibra, de la concentración del colorante y de la temperatura. A pesar de ello, no existen estudios y datos adecuados que permitan fijarla con una determinada exactitud para reducir su duración sin riesgo. En un estudio efectuado sobre fibra de lana con el Gris Irgalán BCL hemos podido comprobar que ni la intensidad de la tintura ni las solidez al lavado a 50°C y al «potting» se reducen al disminuir el tiempo de fijación a 105°C de 30 a 15 minutos.

De las consideraciones expuestas, creo que es evidente que los procesos de tintura por agotamiento, empleando aparatos de elevado caudal, pueden y deben no solamente optimizarse en su fase de absorción, sino de una manera global a fin de obtener un máximo rendimiento de estos equipos.

Hasta ahora hemos pretendido resumir cuál es la influencia que pueden ejercer en el desarrollo de los procesos de tintura por agotamiento determinadas características de los aparatos de tintura. Creo que es necesario comentar las diferentes tendencias existentes actualmente en relación al planteamiento básico en la forma de conducir el proceso tintórico en su fase de absorción, la cual, sin duda alguna, constituye la etapa más importante del mismo. En tres grupos podemos clasificar las tendencias actuales de los procesos optimizados de tintura por agotamiento.

- A. Sistemas con absorción gradual y migración-fijación del colorante.
- B. Sistemas con absorción controlada y fijación del colorante.
- C. Sistemas acelerados con absorción-migración-fijación del colorante en una fase.

A. Estos sistemas han sido los tradicionalmente empleados en los procesos de agotamiento. Su novedad estriba, en relación a los conocimientos anteriores, en que las temperaturas iniciales y finales del período de absorción pueden establecerse con más precisión y están en función del tipo de fibra y colorante empleados, concentración de colorante y productos auxiliares utilizados. La temperatura inicial es siempre inferior a la final y su recorrido se hace, normalmente, con un gradiente $\Delta C^\circ/\Delta t$ lineal uniforme en toda la etapa o en alguna de sus partes; este gradiente se fija de manera empírica, con el sólo fundamento de que la experiencia ha demostrado su validez en algunos casos; el tiempo de absorción se fija de manera arbitraria y resulta difícil el traspaso de procesos de unas máquinas a otras, efectuándose ello por tanteo y con pérdidas de tiempo en la puesta a punto y en la productividad. No se pretende obtener el máximo agotamiento al llegar a la temperatura final del período de absorción y se utiliza dicha temperatura final para conseguir la migración y fijación del colorante de forma simultánea; estos últimos tiempos también se fijan empíricamente. Como ejemplo de estos sistemas podemos citar: tinturas del algodón con colorantes tina, tinturas de fibras acrílicas sin y con retardadores, tintura del poliéster con dispersos. En estos dos últimos casos, los minuciosos estudios efectuados estos últimos años han permitido una gran precisión en la utilización de los colorantes, pudiéndose conceptualizar como sistemas racionales de tintura.

B. En estos sistemas se pretende obtener una velocidad de absorción controlada, definida por un parámetro, de tal manera que la tintura resulte unida desde sus etapas iniciales, a fin de que al final de período de absorción, ésta vaya seguida de la fijación del colorante, eliminando al máximo el tiempo requerido para la migración. Dentro de estas líneas podemos observar dos tendencias.

B₁. Absorción controlada isorreactivamente, por tanto con agotamiento de tipo lineal, la cual da la mayor probabilidad para obtener tinturas igualadas en un tiempo dado. Como parámetro característico de la absorción controlada tenemos el porcentaje de colorante inicial agotado en cada ciclo de tintura D, el cual debe ser constante durante todo el período de absorción. Para una aplicación adecuada de este sistema se requieren dos condiciones fundamentales:

1.º Determinación del tiempo de absorción para obtener una tintura igualada. Para ello se hace uso de la fórmula propuesta por Carbonell y colaboradores.

$$t_0 = \frac{A \cdot V}{D \cdot Q} = \text{minutos. En donde}$$

A = % de agotamiento que se desea controlar.

V = Volumen de la solución tintórea en litros.

D = % de agotamiento por ciclo que se admite para que la tintura salga igualada.
Valor fijado experimentalmente en cada caso.

Q = Caudal de la bomba en litros/minutos.

2.º Una vez determinado el tiempo óptimo de tintura (t_0), es necesario fijar las temperaturas iniciales (t_i) y final (t_f) entre las que se desea obtener un agotamiento lineal, para después calcular los T/t bien gráficamente, por sencillas interpolaciones o aplicando ecuaciones de cinética isorreactiva (10). El tiempo de fijación se indica de forma análoga a los otros sistemas.

Estos sistemas responden a un criterio de mayor racionalización que los indicados en el apartado A y la experiencia demuestra que, si bien en algunos

casos la linealidad del agotamiento no se cumple, la absorción se puede controlar bien, los tiempos de tintura se reducen y las tinturas salen igualadas. Por otra parte, mediante su aplicación es fácil el traspaso de procedimientos de unas máquinas a otras conociendo las características de circulación de las mismas. Estos sistemas han sido denominados SUPROMA por Sandoz, S. A. y actualmente no conocemos la existencia de otros métodos fundamentados en bases similares.

B₂. La absorción se controla mediante un parámetro denominado «velocidad crítica», la cual viene definida como la «velocidad significativa» de la tintura para la cual la materia textil está todavía justamente por debajo del límite de desigualación tolerable (11). La determinación de la «velocidad significativa» a través de la gráfica de agotamientos/tiempo de tintura, mediante la expresión (11)

$$V_{sig} = \sum \frac{\Delta C_t}{\Delta t} \quad \Delta \frac{C_t}{C_\infty} \quad \text{donde}$$

ΔC_t agotamiento durante el intervalo de tiempo Δt . El cociente $\frac{\Delta C_t}{\Delta t}$ es la velocidad de tintura V_t en dicho intervalo.

$\Delta \frac{C_t}{C_\infty}$ significa el % de agotamiento producido durante el intervalo Δt .

Dicha velocidad significativa se encuentra en estrecha dependencia con la desigualdad de la tintura, de tal forma que cuando V_{sig} aumenta la desigualdad también aumenta. La velocidad crítica V_c es la velocidad significativa V_{sig} de una nueva tintura que presenta una desigualdad máxima tolerable (5 % de diferencia de color). La velocidad significativa se expresa en % agotamiento/minuto. Una vez determinada V_c de forma experimental, se trata de ajustar los procesos de forma que la V_{sig} se aproxime a dicho valor; el tiempo de tintura se deduce de la expresión

$$t = \frac{A (\% \text{ Agotamiento total})}{V_c (\% \text{ Agotamiento/minuto})} = \text{minutos}$$

Los resultados experimentales obtenidos muestran una buena concordancia entre valores de V_c igualación de las tinturas. Estos sistemas de racionalización de tinturas han sido propuestos por W. Rüttiger y J. Ehlert de BASF (11).

C. En estos sistemas se introduce el colorante a la máxima temperatura permisible en el procedimiento tintóreo, con lo cual se tiene una absorción inicial muy rápida seguida de una elevada migración, que compensa los efectos de desigualdad tintórea que se producen inicialmente al efectuar la tintura a temperatura elevada; el tiempo de fijación se acorta, ya que se simultanea con las otras fases del proceso. Este sistema tintóreo fue introducido por B. Steverlync en 1951 para la tintura de coronas de rayón con colorantes directos y más tarde fue empleado por J. Drijvens para la tintura de bobinas de algodón con colorantes tina; recientemente ha sido nuevamente preconizado por G. Siegrist de Ciba-Geigy para la tintura del poliéster texturado (12), indicando como ventaja fundamental el acortamiento del proceso (25 %) en relación a los sistemas de absorción gradual del colorante. En la figura 18 se indican los esquemas comparativos de tres procesos (12).

Temp. (°C)

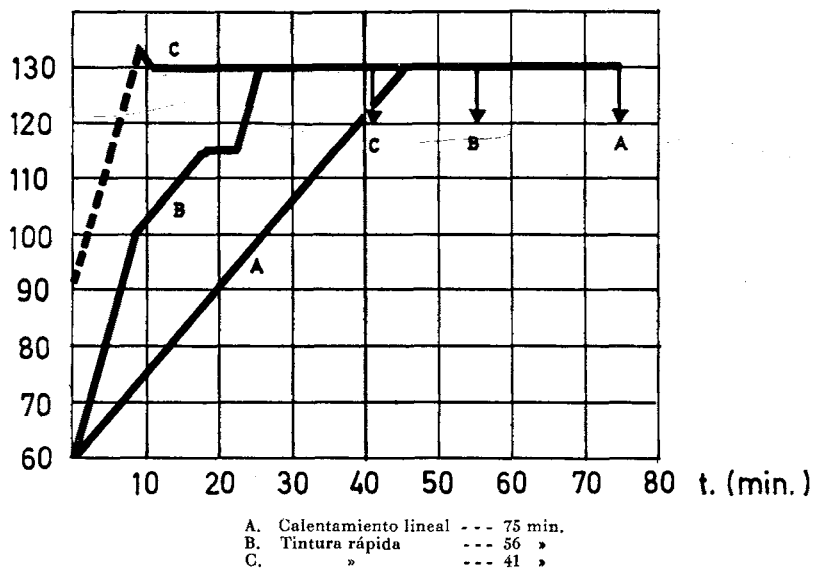


Fig. 18 Ciclo tiempo/temperatura sobre Poliéster texturado teñido a intensidades medias.

CONSIDERACIONES ECONOMICAS

Dada la continua alza del precio de bienes de equipo, productos, suministros de energía y mano de obra, su repercusión es inevitable en el coste y sólo puede ser amortiguada cuando la productividad se incrementa a un ritmo que contrarreste parte de dicha elevación. Dentro del sector que estamos analizando, los modernos aparatos de tintura y un mejor conocimiento técnico y control del proceso, permiten la reducción del tiempo de operado sin afectar a la calidad de la tintura, con lo cual se obtiene una evidente disminución del coste.

G. Bremhorst (13), al comparar los tiempos totales de tintura del poliéster texturado en diferentes modalidades de operado, da los valores siguientes:

Tipo de tintura	Caudal	Aparato 100 kgs.		Tiempo operado		
		Rápido	Potencia	Minutos	% Re- ducción	
	Normal		Normal Rápida			
Convencional	30 l/kg/min	—	9 C.V.	—	180-200	—
Racional	30 l/kg/min	—	9 C.V.	—	100-140	44,5
Rápido	—	60 l/kg/min	—	17,5	50-80	72,3

Experiencias efectuadas en planta piloto con un aparato J. M. de flujo alternativo y un caudal de 120 l/kg/min, han permitido el obtener los tiempos de tintura (absorción más fijación) que se indican a continuación:

<i>Materia</i>	<i>Colorantes</i>	<i>% Agot./ciclo</i>	<i>Tiempo, minut.</i>
Algodón	Tina	1	50-60
Algodón	Reactivos	No determinado	30-40
Algodón	Directos metalizados	No determinado	50
Lana	Premetalizados	2	25-30
Poliéster-Lana	Forosyn	2	45
Poliéster-Algodón	Dispersos-Tina	1	80-90

La gran reducción del tiempo de operado en los aparatos de elevado caudal, en relación a los necesarios en los tipos convencionales, no es muchas veces suficientemente aprovechada en las industrias de tintorería por varias razones, entre las que podemos encontrar las siguientes:

— Falta de una adecuada organización de la producción para evitar los tiempos de paro entre procesos, por falta del flujo adecuado de entrada y salida de materia en la tintorería.

— Bobinados defectuosos que en un proceso de tinte rápida manifiestan más las irregularidades, lo cual obliga a tener tiempos más largos de los necesarios.

— Personal técnico insuficientemente preparado o con pocos conocimientos de las modernas técnicas de tinte, los cuales carecen de seguridad para racionalizar los procesos.

Carencia o ineficaces estudios de laboratorio que permiten eliminar o reducir al mínimo las añadidas de color, con el consiguiente alargó del proceso.

Estos otros factores son los que pueden determinar el que a la inversión efectuada no se le encuentre el rendimiento adecuado, presentándose entonces la duda de si conviene o no la adquisición de equipo moderno o es mejor seguir con el convencional. G. Bremhorst (13), en el análisis efectuado sobre una tintorería para poliéster texturado equipada con aparatos convencionales y rápidos para efectuar la misma producción llega a las siguientes conclusiones:

	<i>Convencional</i>	<i>Rápida</i>
Inversiones en maquinaria	100	64
Superficie ocupada	100	80
Personal	100	89
Energía eléctrica instalada	100	95
Coste total por kg de materia producida	100	90

Es decir que el coste llega a reducirse en un 10 % siempre que la tintorería equipada con aparatos rápidos esté estructurada y organizada de acuerdo con lo que necesita según sus características:

BIBLIOGRAFIA

- (1) R. Mc. Gregor, R. H. Peters: *J. S. Dyers Colourt.* **81**, 393, 1965.
- (2) R. Mc. Gregor: *J. S. Dyers Colourt.* **82**, 450, 1966.
- (3) R. Mc. Gregor, A. F. Nounon y R. H. Peters: *J. S. Dyers Colourt* 1973.
- (4) V. G. Levich: *Physicochemical Hydrodynamics* (Englewood Cliffs, N.J.) Prentice Hall Inc. (1962).
- (5) Fern: *Physical Chemistry of Dyeing* T. Vickerstaff 2.^a ed., pág. 154.
- (6) J. Carbonell, R. Hasler, R. Walliser, W. Knobel: *Mell. Textib.* **54**, 68-77 (1973).

- (7) J. Boulton, J. Crank: *J. S. Dyers Colourt.* **68**, 109, 1952.
- (8) J. Carbonell: Conferencias Sandoz, S.A.E. Barcelona, 1974.
- (10) J. Cegarra, P. Puente, J. Valleperas: *Cursillo Optimización Procesos Tintóreos*. Tarrasa, 1973.
- (11) W. Rüttiger, J. Ehlert: *Textil Praxis Internat.* **609**, 1972.
- (12) G. Siegrist: *Textilveredlung* 9 (1974), 4 S. 161-168.
- (13) G. Bremhorts: *Chemiefasem-Textil-Industrie*. 747-756. Septiembre 1974,