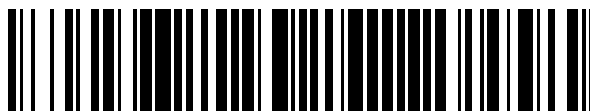


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 379 007**

51 Int. Cl.:
D06M 13/432 (2006.01)
D06M 15/423 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **06793689 .8**
96 Fecha de presentación: **21.09.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **1957705**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **20.08.2008**

54 Título: **Procedimiento para el acabado de materiales textiles**

30 Prioridad:
12.10.2005 EP 05292137

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
19.04.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
19.04.2012

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

72 Inventor/es:
**KYRIAZIS, Jean y
LANG, Georg**

74 Agente/Representante:
Lehmann Novo, Isabel

ES 2 379 007 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para el acabado de materiales textiles

La presente invención se refiere a un procedimiento para el acabado de un material textil a base de celulosa, así como a un material textil a base de celulosa acabado según este procedimiento.

5 Los acabados de materiales textiles reticulantes se usan actualmente para conferir a los tejidos de celulosa propiedades de planchado permanente y de resistencia al arrugamiento o de recuperación del doblado, una estabilidad dimensional frente a lavados domésticos, así como un fácil mantenimiento (planchado fácil o ausencia de planchado), entre otras propiedades.

10 La mayoría de estos acabados de materiales textiles reticulantes contienen formaldehído libre o combinado que es liberado en la tienda donde se aplica el acabado o cuando se usan tejidos acabados de esta manera. Sin embargo, ahora se considera que el formaldehído es un producto nocivo, cuyas dosis de exposición están limitadas a valores muy bajos por ciertos reglamentos nacionales.

15 En el documento US 3.304.312 se describen derivados 4,5-dihidroxicíclicos o 4,5-dialcoxíclicos de 2-imidazolidinonas, como agentes de acabado de textiles no formaldehídicos para proporcionar resistencia frente al doblado. El material impregnado se somete a operaciones de secado y de curado con una temperatura en el intervalo de 82°C-232°C.

20 Estos compuestos se usan ampliamente en procesos de acabado Pad-Dry and Cure o Pad-Dry-Cure, en los que un tejido que contiene celulosa se impregna con un baño que contiene este agente reticulante no formaldehídico, un catalizador y aditivos. El tejido impregnado se seca y se cura a temperaturas elevadas; las etapas de secado y de curado pueden ser consecutivas o simultáneas. En el caso en el que el tejido se seque primero, las temperaturas de curado descritas son de 120°C a 230°C (documento US 4.295.846).

Desafortunadamente, los tejidos acabados según esta técnica anterior tienen poca resistencia al desgarro, muestran una gran tendencia al amarillamiento, y pueden generar un olor desagradable a amina.

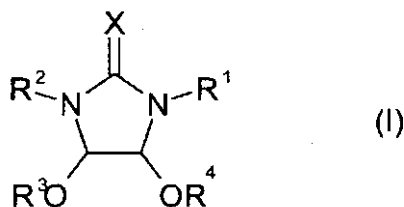
25 Además, para aumentar las propiedades de fácil mantenimiento de los tejidos acabados, se puede incrementar la concentración de estos agentes reticulantes no formaldehídicos, pero a expensas de la blancura y de la resistencia al desgarro. También se promociona entonces el mal olor a amina.

Es conocido por el experto, como se describe en Textile Chemist and Colorist 1982 (Cooke y al. 14(5), 100-106, 1982), que las condiciones ácidas necesarias (pH de 3 a 5) no sólo catalizan la eterificación de la celulosa, sino también dan una reacción secundaria indeseada en la que se forman dialquilhidantoínas, reduciendo así la eficiencia del agente reticulante (generalmente se observan grados de fijación de la resina de 50 a 70%).

30 Sorprendentemente, ahora se ha descubierto que los agentes reticulantes no formaldehídicos se pueden aplicar en condiciones ácidas extremas a un tejido a base de celulosa en un procedimiento de curado húmedo (una combinación de impregnación, adición de componentes de enriquecimiento, secado suave, curado a baja temperatura y lavado) para dar buenas propiedades de fácil mantenimiento. Los tejidos acabados según esta invención tienen un nivel de blancura excelente, una resistencia al desgarro muy elevada, y ningún olor desagradable a amina.

Esta invención proporciona un procedimiento de acabado por reticulación, libre de formaldehído, de tejidos de celulosa o tejidos que contienen celulosa.

Los compuestos usados en esta invención tienen la fórmula general (I)



40 Se puede usar el tipo de isómero cis o trans, o sus mezclas, en la que

X es O o S, preferiblemente O,

R¹, R² son iguales o diferentes, y son alquilo de C₁-C₂₀ lineal o ramificado, preferiblemente alquilo de C₁-C₈, muy preferiblemente metilo,

o

alquilo de C₂-C₂₀ lineal o ramificado, preferiblemente alquilo de C₁-C₈, sustituido con uno o más grupos funcionales como hidroxilo, amino, carboxilo, amida, éster, éter, y halógeno (flúor, cloro, bromo y yodo),

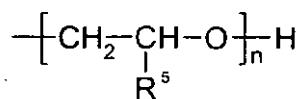
R³, R⁴ son iguales o diferentes (R³ y R⁴ pueden ser parte de la misma estructura anular), y son H

5 o

alquilo de C₁-C₂₀ lineal o ramificado, preferiblemente alquilo de C₁-C₈, eventualmente sustituido con uno o más grupos funcionales como hidroxilo, amino, carboxilo, amida, éster, éter, y halógeno (flúor, cloro, bromo y yodo),

o

10 grupos como



en el que

n es 1-20, preferiblemente 1-6, muy preferiblemente 2, y

R⁵ es H o alquilo de C₁-C₄ de cadena lineal o ramificada, preferiblemente H.

15 Muy preferiblemente, R¹ y R² son metilo, y R³ y R⁴ son H o metilo o -(CH₂)₂OH.

Los compuestos preferidos de la invención son 1,3-dimetil-4,5-dihidroxi-2-imidazolidinona (también conocida como DMedHEU, DiMetilDiHidroxiEtilenUrea) y sus derivados eterificados. Para eterificar parcial o completamente la DMedHEU, los alcoholes preferidos son metanol o DEG (dietilenglicol), o sus mezclas.

20 Estos productos son generalmente comerciales y se venden por ejemplo con el nombre comercial Arkofix NZF New (Clariant), o se pueden preparar mediante diferentes técnicas conocidas por el experto en la técnica, como se describe entre otros posibles procedimientos en los documentos US 3.304.312, US 4.295.846, EP 0.141.755, o US 5.707.404. El procedimiento es generalmente una condensación de glicoxal y una urea disustituida, seguida o no de una etapa de eterificación con uno o más alcoholes o polioles.

Procedimiento de esta invención:

25 El procedimiento de esta invención se caracteriza por las siguientes etapas:

- a) Impregnar un tejido que contiene celulosa con un baño que contiene un agente de reticulación no formaldehídico de fórmula (I) y un catalizador o mezcla de catalizadores en condiciones ácidas,
- b) Secar a una temperatura de 130°C o inferior hasta una humedad residual de 3 a 30%, y
- c) Curar a una temperatura de 50°C o inferior.

30 Después, el tejido se lava, se neutraliza y se seca mediante operaciones conocidas en la técnica.

Opcionalmente, una etapa de acabado superior adicional puede completar el actual procedimiento.

Descripción detallada de la invención

Un tejido que contiene celulosa se impregna con un baño que contiene un agente de reticulación no formaldehídico de fórmula (I) y un catalizador o una mezcla de catalizadores.

35 La concentración del agente de acabado de fórmula (I) en el baño, calculada como sólido, está gobernada generalmente por el efecto deseado. Como regla, está entre 30 y 500 g/l, preferiblemente entre 100 y 300 g/l, lo más preferible entre 120 y 240 g/l.

40 Los catalizadores adecuados para este procedimiento son un único ácido o combinaciones de ácidos orgánicos e inorgánicos o dadores de ácidos. La reticulación de la celulosa está catalizada por ácidos; el pH del baño se ajusta a 3 o inferior, preferiblemente a 2 o inferior, y lo más preferible a 0,8-1,5.

Los catalizadores típicos incluyen ácidos tales como ácidos clorhídrico, sulfúrico, fluorobórico, fosfórico, nítrico, acético, glicólico, maleico, láctico, cítrico, tartárico, muriático y oxálico; sales metálicas tales como cloruro, nitrato, fluoroborato o fluorosilicato de magnesio; cloruro, nitrato, fluoroborato o fluorosilicato de cinc; cloruro de amonio;

oxiclورو de circonio; bisulfato de sodio o de potasio; hidroc্লورuros de aminas, tales como el hidroc্লoruro de 2-amino-2-metil-1-propanol; y similares, y sus mezclas. Se prefieren el ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico o cloruro de amonio.

5 Opcionalmente, se pueden añadir aditivos al baño. Se pueden usar aditivos convencionales, tales como agentes humectantes, lubricantes, suavizantes, agentes para dar cuerpo, repelentes del agua, retardantes de la llama, agentes de desprendimiento de la suciedad, inhibidores del moho, agentes contra el ensuciamiento húmedo, abrillantadores fluorescentes, biocidas (antimicrobianos, antibactericidas, contra algas, antifúngicos, repelentes de insectos, contra ácaros del polvo, contra el moho), y similares, en el baño de tratamiento, en cantidades convencionales, en tanto que la estabilidad del baño sea compatible con el intervalo de pH muy bajo de la invención. Sin embargo, tales auxiliares no deben de interferir con el funcionamiento apropiado de la resina de acabado, no pueden tener ellos mismos un efecto pernicioso sobre el tejido, y deseablemente están libres de formaldehído. Se prefieren los agentes humectantes, lubricantes y suavizantes.

15 El tejido impregnado se seca a una temperatura baja por debajo de 130°C, preferiblemente por debajo de 100°C, y lo más preferible entre 60 y 90°C, hasta una humedad residual de 3 a 30%, preferiblemente de 5 a 15%, y lo más preferible de 6 a 10%.

20 El tejido mantenido a esta humedad, ya sea que se envuelve con una película de plástico o mediante cualquier otro medio, se cura a temperatura baja, por debajo de 50°C, preferentemente por debajo de 40°C, para evitar el daño a la fibra, durante 5 a 30 h, preferentemente durante 15 a 25 h. Durante esa etapa de curado, el tejido se mantiene preferentemente en agitación para evitar la migración y la sobreconcentración local del catalizador, que podría dañar al tejido.

Después del curado, el tejido se lava y se neutraliza con cualquier método convencional usado generalmente por la persona experta en la técnica. La neutralización se puede lograr, por ejemplo, con una base como sosa cáustica, o simplemente enjuagando.

25 Después de la etapa de lavado y de neutralización, el tejido se seca. Opcionalmente, pero de forma preferible, el tejido se acaba de forma superior con un baño que contiene aditivos. Esta etapa puede ser posterior al secado, o el tejido se puede enriquecer con ingredientes después del lavado en un procedimiento húmedo sobre húmedo, y después se seca.

30 Se pueden usar aditivos convencionales, tales como agentes humectantes, lubricantes, suavizantes, agentes para dar cuerpo, repelentes del agua, retardantes de la llama, agentes de desprendimiento de la suciedad, inhibidores del moho, agentes contra el ensuciamiento húmedo, abrillantadores fluorescentes, biocidas (antimicrobianos, antibactericidas, contra algas, antifúngicos, repelentes de insectos, contra ácaros del polvo, contra el moho), y similares, en el baño de acabado superior, en cantidades convencionales, en tanto que el baño sea estable. Sin embargo, tales auxiliares no deben de interferir con el funcionamiento apropiado de la resina de acabado, no pueden tener ellos mismos un efecto pernicioso sobre el tejido, y deseablemente están libres de formaldehído.

35 Los tejidos acabados sin formaldehído según el procedimiento descrito tienen propiedades de fácil mantenimiento y tienen una mejor resistencia al desgarro, un nivel de blancura elevado (sin amarillamiento), y no generan ningún olor desagradable a amina.

Los siguientes ejemplos deben explicar la actual invención con más detalle.

Parámetro	Método
Planchado permanente	AATCC 124
Resistencia al desgarro	NF G07-149
Resistencia a la tracción	NF G07-001

40 Grado de fijación

El grado de fijación se obtiene mediante la determinación de nitrógeno (% de N) del tejido antes y después del lavado, mediante análisis elemental.

$$\text{Grado de fijación} = 100 \times \% \text{ de N del tejido lavado} / \% \text{ de N del tejido acabado}$$

Ejemplo 1:

45 Curado en húmedo con un agente de reticulación a base de DMedHEU

5 Un lienzo de 100% de algodón blanco decolorado 1/1 (116 g/m², 40 x 27,5 hilos/cm) se impregnó en un baño según la receta #1. El material se escurrió hasta una absorción de humedad de 65%, y después se secó con aire caliente que tiene 70°C hasta una humedad residual de 7-8%. El material se envolvió en una bolsa de plástico y se dejó reposar a 35°C durante 24 horas (curado). Después se lavó con prontitud, se neutralizó, se aclaró con agua a 30°C durante 5 minutos, después se escurrió y se secó a 120°C. Después de secar, el material se impregnó y se escurrió con la receta A hasta una absorción de humedad de 60%, y se secó a 130°C (acabado superior).

Ejemplo 1 comparativo:

Pad-dry-cure con un agente de reticulación a base de DMeDHEU

10 El tejido del ejemplo 1 se impregnó en un baño según la receta #2. El material se escurrió hasta una absorción de humedad de 65%, después se secó y se curó a 150°C (tiempo efectivo a 150°C: 60 segundos).

En la Tabla 1 se muestran los detalles de las recetas.

Tabla 1:

Productos / Recetas:		1	A	2
Sandozin MRN liq conc (agente humectante comercial*)	g/l	0,3	0,3	0,3
Arkofix NZF New liq (agente de reticulación a base de DMeDHEU comercial*)	g/l	440		440
Catalizador MCI liq (mezcla comercial de ácidos orgánicos e inorgánicos*)	g/l	110		
Catalizador NKD liq (catalizador de cloruro de magnesio comercial con ácido orgánico*)	g/l			18
Sandolube SVN ZP liq (suavizante de polietileno no iónico comercial*)	g/l	40	20	40
Sandoperm MEW liq (microemulsión de silicona no iónica*)	g/l	30	10	30
Sandoperm RPU liq (suavizante de poliuretano comercial*)	g/l		30	
pH del baño		1,2	4,2	3,9
* disponible de Clariant				

Resultados:

15 0 = tejido no tratado

Tabla 2:

Ejemplo		0	1	Ej. 1 comp.
Planchado permanente (5x lavados a 60°C, secado en secadora)		1,8	3,4	3,2
Resistencia al desgarro - Elmendorf (trama)	cN	1059	1483	958
Resistencia a la tracción (trama)	daN	57,2	36,4	37,5
Grado de fijación	%	-	45	64

Estos resultados demuestran claramente un aumento sorprendente de la resistencia al desgarro cuando el tejido se trata mediante el procedimiento actual de curado húmedo.

20 **Ejemplo 2:**

Curado húmedo con un agente de reticulación a base de DMeDHEU

25 Una popelina de 100% de algodón blanca decolorada (120 g/m²) se impregnó en un baño según la receta #3. El material se escurrió hasta una absorción de humedad de 75%, después se secó con aire caliente que tiene 90°C hasta una humedad residual de 9%. El material se envolvió en una bolsa de plástico y se dejó reposar a 20°C durante 22 horas. Después se aclaró con prontitud, se neutralizó con sosa cáustica, se enjuagó con agua durante 10

minutos, se acidificó con ácido acético, se enjuagó nuevamente, y después se escurrió y se secó a 120°C. Después de secar, el material se impregnó y se escurrió con la receta B hasta una absorción de humedad de 75%, y se secó a 120°C.

Ejemplo 2 comparativo:

5 Pad-dry-cure con un agente de reticulación a base de DMeDHEU

El tejido del ejemplo 2 se impregnó en un baño según la receta #4. El material se escurrió hasta una absorción de humedad de 75%, después se secó durante 45 segundos a 120°C, y se curó durante 30 segundos a 160°C.

Ejemplo 3 comparativo:

10 El material acabado del ejemplo 2 comparativo se lavó con 1 g/l de un agente detergente/humectante y dispersante durante 15 minutos a 45°C, después se enjuagó con agua, se escurrió y se secó durante 45 segundos a 120°C.

En la Tabla 3 se muestran los detalles de las recetas.

Tabla 3:

Productos / Recetas:		3	B	4
Sandozin MRW liq conc (agente humectante comercial*)	g/l	0,3	0,3	0,3
Arkofix NZF New liq (agente de reticulación a base de DMeDHEU comercial*)	g/l	440		200
Ácido sulfúrico concentrado	cc/l	11		
Catalizador NKD liq (catalizador de cloruro de magnesio comercial*)	g/l			18
Sandolube SVN ZP liq (suavizante de polietileno no iónico comercial*)	g/l		50	50
Ceraperm MW liq (microemulsion de silicona no iónica*)	g/l		30	30
pH del baño		1,1	4,2	3,5
* disponible de Clariant				

Resultados:

15 0 = tejido no tratado

Tabla 4:

Ejemplo		0	2	Ej. 2 comp	Ej. 3 comp
Planchado permanente (1x lavado a 60°C, secado en secadora)		1	3	3,2	
Resistencia al desgarro - Elmendorf (urdimbre)	cN	995	1148	802	795
Resistencia al desgarro - Elmendorf (trama)	cN	683	694	540	545
Grado de blancura (CIE)	o	75,1	77,8	73,5	74,9
Grado de fijación	%		48	67	

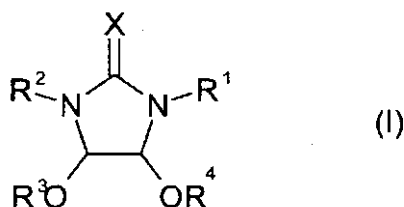
20 Los resultados muestran claramente que el actual procedimiento conduce a mejores propiedades del tejido textil, especialmente se ha resuelto el problema de amarillamiento, y la resistencia al desgarro es mucho mejor. También se puede ver que la mejora de la resistencia al desgarro y la blancura no se puede lograr a partir de una etapa de lavado adicional después del procedimiento de pad-dry-cure, sino que sólo es obtenible con el actual procedimiento.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para acabar materiales textiles, que comprende las siguientes etapas:

5

a) impregnar un tejido que contiene celulosa en condiciones ácidas con un baño que contiene un catalizador o una mezcla de catalizadores y el tipo de isómero cis o trans o sus mezclas de un agente de reticulación no formaldehídico de fórmula (I)



en la que

X es O o S,

R¹, R² son iguales o diferentes, y son alquilo de C₁-C₂₀ lineal o ramificado,

10

o

alquilo de C₂-C₂₀ lineal o ramificado, sustituido con uno o más grupos funcionales seleccionados de hidroxilo, amino, carboxilo, amida, éster, éter, y halógeno,

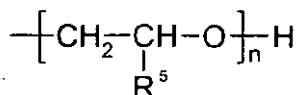
R³, R⁴ son iguales o diferentes, y pueden ser parte de la misma estructura anular y son H

o

15

alquilo de C₁-C₂₀ lineal o ramificado,

o



en el que

n es 1-20, y

20

R⁵ es H o alquilo de C₁-C₄ de cadena lineal o ramificada,

b) secar a una temperatura de 130°C o inferior hasta una humedad residual de 3 a 30%, y

c) curar a una temperatura de 50°C o inferior.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que

X es O,

25

R¹, R² son iguales o diferentes, y son alquilo de C₁-C₈ lineal o ramificado,

o

alquilo de C₂-C₈ lineal o ramificado, sustituido con uno o más grupos funcionales seleccionados de hidroxilo, amino, carboxilo, amida, éster, éter, y halógeno,

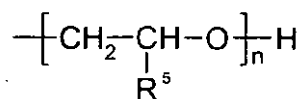
R³, R⁴ son iguales o diferentes, y son H

30

o

alquilo de C₁-C₈ lineal o ramificado,

o



en el que

n es 1-6, y

R⁵ es H.

- 5 3. Procedimiento según la reivindicación 2, en el que
- X es O,
R¹ y R² son metilo,
R³ y R⁴ son H o -CH₂-CH₂-OH.
- 10 4. Procedimiento según la reivindicación 3, en el que el agente de reticulación no formaldehídico de fórmula (I) es 1,3-dimetil-4,5-dihidroxi-2-imidazolidinona.
5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que
- a) la impregnación de dicho tejido que contiene celulosa se realiza en un baño que contiene de 30 a 500 g/l del agente de reticulación no formaldehídico de fórmula (I) y que tiene un pH por debajo de 3,
b) el secado se realiza a una temperatura por debajo de 100°C hasta una humedad residual de 5 a 15%,
15 c) el curado se realiza a una temperatura por debajo de 40°C durante 5 a 30 horas.
6. Procedimiento según la reivindicación 5, en el que
- a) la impregnación de dicho tejido que contiene celulosa se realiza en un baño que contiene de 10 a 300 g/l del agente de reticulación no formaldehídico de fórmula (I) y que tiene un pH por debajo de 2,
b) el secado se realiza a una temperatura por debajo de 100°C hasta una humedad residual de 5 a 15%,
20 c) el curado se realiza a una temperatura por debajo de 40°C durante 5 a 30 horas.
7. Procedimiento según la reivindicación 6, en el que
- a) la impregnación de dicho tejido que contiene celulosa se realiza en un baño que contiene de 10 a 300 g/l del agente de reticulación no formaldehídico de fórmula (I) y que tiene un pH de 0,8 a 1,5,
b) el secado se realiza a una temperatura por de 60 a 90°C hasta una humedad residual de 6 a 10%,
25 c) el curado se realiza a una temperatura por debajo de 40°C durante 15 a 25 horas, y el tejido se mantiene en agitación.
8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el tejido se trata con un acabado superior adicional.
- 30 9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el catalizador o mezcla de catalizadores se selecciona de ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico o cloruro de amonio.
10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que se usan agentes humectantes, lubricantes o agentes suavizantes para el baño de impregnación.
11. Material textil obtenido a partir de un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores.