

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 655 015**

51 Int. Cl.:

D06M 13/432 (2006.01)

D06M 15/429 (2006.01)

D06M 15/423 (2006.01)

D06M 15/63 (2006.01)

D06M 23/04 (2006.01)

D06P 1/56 (2006.01)

D06P 1/649 (2006.01)

C08G 14/08 (2006.01)

C08G 18/38 (2006.01)

C08G 18/80 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.10.2012 PCT/EP2012/070475**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.05.2013 WO13068207**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.10.2012 E 12772336 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.11.2017 EP 2788543**

54 Título: **Método de aumento de la solidez al cloro de materiales de fibra**

30 Prioridad:

07.11.2011 EP 11188092

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

16.02.2018

73 Titular/es:

**HUNTSMAN ADVANCED MATERIALS
(SWITZERLAND) GMBH (100.0%)
Klybeckstrasse 200
4057 Basel, CH**

72 Inventor/es:

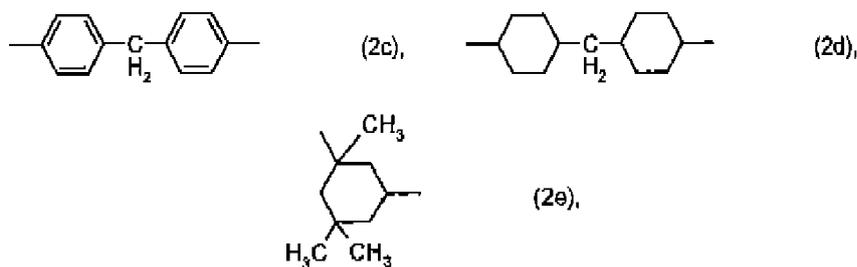
OUZIEL, PHILIPPE

74 Agente/Representante:

LOZANO GANDIA, José

ES 2 655 015 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).



5 R₁ representa hidrógeno, -CO-NR₂R₃, -CO-O-N=CR₄R₅, -COOR₆ o -CO-NH-CS-NH₂, en los que R₂ indica hidrógeno, alquilo C₁-C₆, arilo C₆-C₃₀ o aralquilo C₇-C₃₆,

10 R₃ es alquilo C₁-C₆, arilo C₆-C₃₀ o aralquilo C₇-C₃₆,

R₄ es hidrógeno, alquilo C₁-C₆, arilo C₆-C₃₀ o aralquilo C₇-C₃₆,

R₅ es alquilo C₁-C₆, arilo C₆-C₃₀ o aralquilo C₇-C₃₆, y

15 R₆ es hidrógeno, alquilo C₁-C₆, arilo C₆-C₃₀ o aralquilo C₇-C₃₆.

Se conocen condensados de tiourea/formaldehído y pueden prepararse de manera análoga a resinas de ureaformaldehído mediante la reacción de tiourea con formaldehído en disolución alcalina, por ejemplo tal como se describe por H.S. Nalwa *et al.* en Mat. Res. Bull., 18, 897-902 (1983).

20 El peso molecular del condensado depende de la razón de eductos y las condiciones de reacción.

Frecuentemente, se obtienen condensados oligoméricos, es decir condensados de dos moléculas de tiourea con dos o tres moléculas de formaldehído.

25 Los condensados de tiourea/formaldehído útiles para su aplicación en el método según la invención son productos de condensación de tiourea, formaldehído y un bisfenol. Bisfenoles adecuados para la preparación de estos productos de condensación son 4,4'-dihidroxibifenilo, 4,4'-dihidroxidifenil éter, bisfenol A, bisfenol F y, en particular, bisfenol S (4,4'-dihidroxidifenilsulfona).

30 Estos compuestos son novedosos y son un objeto adicional de la presente invención.

35 La reacción de condensación puede llevarse a cabo según métodos conocidos *per se*, por ejemplo tal como se describen en la patente estadounidense n.º 3.790.344, haciendo reaccionar los eductos en disolución alcalina acuosa a temperatura elevada.

Se preparan condensados de tiourea/formaldehído preferidos a partir de tiourea, formaldehído, bisfenol S y ácido fenol-4-sulfónico.

40 Entre estos condensados de tiourea/formaldehído/amina, se prefieren especialmente tetrahidro-5-n-butil-(S)-triazintiona y tetrahidro-5-furfuril-(S)-triazintiona.

45 Derivados de tiourea adicionales aplicables en el método reivindicado son aductos de tiourea/isocianato. Estos compuestos pueden prepararse por reacción de mono-, di- o poliisocianatos con tiourea en disolventes orgánicos a temperaturas elevadas y, cuando sea apropiado, hidrólisis o reacción posterior con una amina o un alcohol.

50 Antes de la reacción de los di- o poliisocianatos con tiourea, es posible hacer reaccionar en primer lugar algunos de los grupos isocianato con un agente de bloqueo para introducir grupos isocianato bloqueados en la molécula. De esta manera, pueden obtenerse productos con una mejor durabilidad.

Se conocen bien agentes de bloqueo para isocianatos y pueden ser, por ejemplo, fenoles, oximas, lactamas, alcoholes, amidas, aminas impedidas y secundarias, derivados de éster malónico, pirazoles, 1,2,4-triazoles, aductos de bisulfito etc...

55 Agentes de bloqueo preferidos son oximas, especialmente oxima de butanona.

Preferiblemente, se aplican en el método según la invención aductos preparados a partir de 1 mol de diisocianato y 0,5 - 2,5 mol, más preferiblemente 0,8 - 2,2 mol de tiourea.

El alquilo C₁-C₆ como radical R₂, R₃, R₄ o R₅ puede ser, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, sec-butilo, terc-butilo, n-pentilo, neopentilo o n-hexilo.

5 Los radicales arilo designados R₂, R₃, R₄ o R₅ tienen preferiblemente desde 6 hasta 24 átomos de carbono, especialmente desde 6 hasta 14 átomos de carbono.

Ejemplos de grupos arilo adecuados son fenilo, toliilo, mesitilo, isitilo, 2-hidroxifenilo, 4-hidroxifenilo, 2-clorofenilo, 4-clorofenilo, 2,6-diclorofenilo, 2-aminofenilo, 3-aminofenilo, 4-aminofenilo, 4-metoxifenilo, 4-etoxifenilo, naftilo y fenantrilo.

10 El término "aralquilo" en el contexto de la invención incluye grupos aralquilo que contienen anillos aromáticos carbocíclicos así como grupos aralquilo que contienen anillos aromáticos heterocíclicos. Los grupos aralquilo que contienen anillos aromáticos carbocíclicos como R₂, R₃, R₄ o R₅ tienen preferiblemente desde 6 hasta 30 átomos de carbono, especialmente desde 7 hasta 12 átomos de carbono.

15 Ejemplos de grupos aralquilo adecuados son bencilo, 2-feniletilo, tolimetilo, mesitilmetilo y 4-clorofenilmetilo.

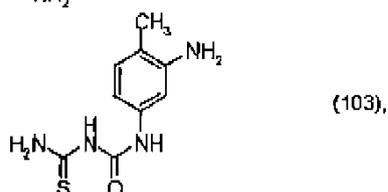
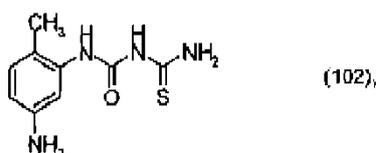
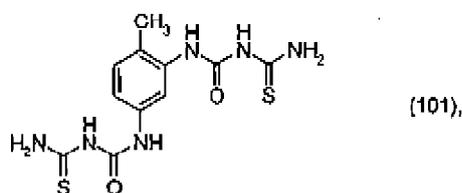
20 Los grupos aralquilo que contienen anillos aromáticos heterocíclicos como R₂, R₃, R₄ o R₅ contienen preferiblemente 4 ó 5 átomos de carbono en el anillo aromático y uno o dos heteroátomos del grupo O, S y N. El resto heteroaromático puede ser, por ejemplo, pirrolilo, furilo, tiofenilo, oxazolilo, tiazolilo, piridilo, pirazinilo, pirimidinilo, piridazinilo, indolilo, purinilo o quinolilo.

Un grupo aralquilo preferido que contiene un anillo aromático heterocíclico es furfurolo.

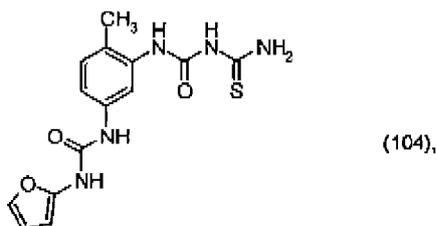
25 Se prefieren también compuestos de fórmula (1) en la que R₁ es hidrógeno, -CONH-furfurolo, -CO-N-C(CH₃)(C₂H₅) o -CO-NH-CS-NH₂.

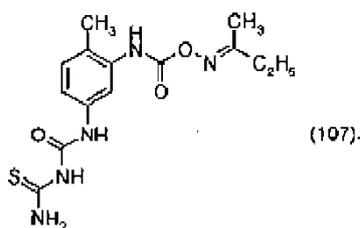
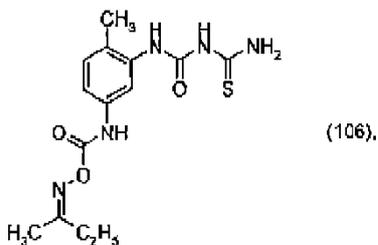
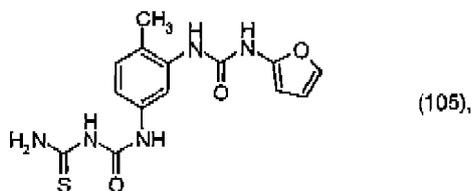
Ejemplos de compuestos de fórmula (1) que pueden aplicarse eficazmente en el método según la invención son los compuestos de fórmulas (101) - (107)

30



35





5

Estos compuestos son novedosos y son un objeto adicional de la presente invención.

10 Los derivados de tiourea empleados en el método según la invención se usan ventajosamente en una cantidad de desde 20 hasta 200 g/l, preferiblemente desde 20 hasta 100 g/l y especialmente desde 30 hasta 90 g/l en alfombras y preferiblemente desde 10 hasta 80 g/l, especialmente desde 10 hasta 50 g/l en materiales textiles de PA.

15 El material de fibra de poliamida adecuado incluye material de fibra de poliamida sintética, por ejemplo poliamida-6 o poliamida-6.6, y combinaciones de fibra, por ejemplo combinaciones de fibra de poliamida/celulosa, combinaciones de fibra de poliamida/lana o combinaciones de fibra de poliamida/elastano.

El material textil puede usarse en cualquier forma, por ejemplo en forma de fibra, hilo, material textil tejido o material textil de punto.

20 El tratamiento del material de fibra de poliamida con los derivados de tiourea puede llevarse a cabo según métodos convencionales normalmente usados en procesos de tintura, pretratamiento o acabado de materiales textiles, como el proceso de tintura por agotamiento y el proceso de fulardado.

25 No se requieren aparatos especiales. Por ejemplo, puede usarse el aparato de tintura habitual, por ejemplo baños abiertos, barcas de torniquete, aparatos para tintura, o aparato de paletas, chorro o circulación.

Preferiblemente, se trata el material de fibra según el procedimiento de termofijación por fulardado-secado o según el procedimiento de espuma.

30 El procedimiento de espuma se usa preferiblemente para el tratamiento de alfombras.

35 Si el tratamiento se lleva a cabo mediante el procedimiento de termofijación por fulardado-secado o de espuma, el procedimiento se lleva a cabo ventajosamente a una temperatura de desde 80 hasta 180°C, preferiblemente desde 100 hasta 160°C, y especialmente desde 120 hasta 150°C. El tiempo de termofijación puede ser, por ejemplo, de desde 0,5 hasta 15 min y preferiblemente desde 1 hasta 5 min. El pH del baño es generalmente de desde 2 hasta 7, preferiblemente desde 3 hasta 5 y especialmente desde 3,5 hasta 4,5.

40 El baño puede comprender, además del adyuvante según la invención, aditivos habituales adicionales, tales como electrolitos, por ejemplo cloruro de sodio o sulfato de sodio, dispersantes y agentes humectantes, reguladores del pH y antiespumantes.

45 El método reivindicado en la presente invención es conveniente particularmente para el tratamiento de alfombras porque no solo aumenta la solidez al cloro de las fibras sino que también, de manera sorprendente, mejora la resistencia a las manchas del material tratado.

La invención por tanto también se refiere a un método de aumento de la resistencia a las manchas de alfombras de poliamida sintética teñidas, que comprende tratar la alfombra tras la tintura con un baño acuoso que comprende un condensado de tiourea/formaldehído.

- 5 La invención se refiere además a un método de aumento de la resistencia a las manchas de alfombras de poliamida sintética teñidas, que comprende tratar la alfombra tras la tintura con un baño acuoso que comprende un condensado de tiourea/formaldehído y un ácido policarboxílico.

10 Los ejemplos que siguen sirven para ilustrar la invención. Las temperaturas se dan en grados Celsius, las partes son partes en peso, y los porcentajes se refieren a porcentajes en peso, a menos que se especifique otra cosa. Las partes en peso se refieren a partes en volumen en la misma razón como kilogramos con respecto a litros.

I. Ejemplos de preparación

15 1.1. Preparación de un producto de condensación de tiourea, formaldehído y bisfenol S

Se diluyen 32 g (0,184 mol) de ácido fenolsulfónico (disolución al 65% en agua) con 40 g de agua y se neutralizan con 41 g de NaOH 4 N hasta pH 7,5. Se añade la dispersión de ácido fenolsulfónico neutralizada a una suspensión de 52 g (0,216 mol) de bisfenol S y 21,6 g de NaOH al 30% en 170 g de agua. Tras la adición de 14,6 g (0,192 mol) de tiourea, se calienta el matraz hasta 85°C. Posteriormente, se introducen 42,1 g (0,519 mol) de formaldehído al 37% en el plazo de 30 min a 85°C. Cuando se completa la adición, se calienta la mezcla a reflujo suave durante 18 h. Se diluye el producto con agua para producir una disolución transparente, de amarilla a ligeramente marrón, con un contenido en sólidos del 25%.

25 1.2. Preparación de un producto de condensación de tiourea, formaldehído y bisfenol S

Se diluyen 32 g (0,184 mol) de ácido fenolsulfónico (disolución al 65% en agua) con 40 g de agua y se neutralizan con 41 g de NaOH 4 N hasta pH 7,5. Se añade la dispersión de ácido fenolsulfónico neutralizada a una suspensión de 52 g (0,216 mol) de bisfenol S y 21,6 g de NaOH al 30% en 170 g de agua, colocada en un reactor de presión. Tras la adición de 14,6 g (0,192 mol) de tiourea, se calienta el matraz hasta 85°C. Posteriormente, se introducen 42,1 g (0,519 mol) de formaldehído al 37% en el plazo de 30 min a 85°C. Cuando se completa la adición, se cierra el reactor y se calienta hasta 120°C durante 4 h. Se diluye el producto con agua para producir una disolución transparente, de amarilla a ligeramente marrón, con un contenido en sólidos del 25%.

35 1.3. Preparación de un producto de condensación de tiourea, formaldehído, bisfenol S y ácido 4-fenolsulfónico

Se diluyen 44,8 g (0,257 mol) de ácido 4-fenolsulfónico (disolución al 65% en agua) con 70 g de agua y se neutralizan con 54 g de NaOH 4 N hasta pH 7,5. Se añade la dispersión de ácido fenolsulfónico neutralizada a una suspensión de 104 g (0,431 mol) de bisfenol S y 42 g de NaOH al 30% en 170 g de agua colocada en un reactor de presión. Tras la adición de 29,2 g (0,384 mol) de tiourea, se calienta el matraz hasta 85°C. Posteriormente, se introducen 70,5 g (0,869 mol) de formaldehído al 37% en el plazo de 30 min a 85°C. Cuando se completa la adición, se cierra el reactor y se calienta hasta 120°C durante 4 h. Se diluye el producto con agua para producir una disolución transparente, ligeramente marrón, con un contenido en sólidos del 25%.

45 1.4. Producto de condensación de tiourea, formaldehído y bisfenol S

Se añaden lentamente con agitación 8,5 g de una disolución de ácido polimetacrílico (ACUMER® 1850, suministrado por Rohm and Haas) a 90 g del producto preparado en el ejemplo 1.3. Se obtiene una disolución turbia.

50 1.5. Producto de condensación de tiourea, formaldehído y bisfenol S

Se añaden lentamente con agitación 15 g de una disolución de copolímero de estireno-anhídrido maleico (SMA® 1000 HNa, suministrado por SARTOMER, $M_n = 2000$, $M_w = 5500$) a 85 g del producto preparado en el ejemplo 1.3. Se obtiene una disolución transparente

55 1.6. Aducto de tiourea/diisocianato de fórmula (101)

Se disuelven 139,2 g (0,8 mol) de 2,4-diisocianato de tolueno en 410 ml de 2-butanona.

60 Se añaden a 25 - 30°C 122,4 g (1,6 mol) de tiourea y se agita la mezcla 3 h a esta temperatura. Durante este periodo, precipita un producto blanco. Se calienta entonces la mezcla hasta 80°C durante 15 h. Se añaden 900 ml de agua y se elimina por destilación el disolvente. Se tritura posteriormente la dispersión blanca en presencia de Baykanol® S (tensioactivo aniónico, suministrado por Bayer) hasta un tamaño de partícula de 1 µm. Tras la adición de agua, se obtiene una dispersión viscosa con un contenido en sólidos del 23%.

65 1.7. Aducto de tiourea/diisocianato de fórmula (102/103)

Se disuelven 87 g (0,5 mol) de 2,4-diisocianato de tolueno en 200 ml de 2-butanona. Se añaden a 25 - 30°C 38 g (0,5 mol) de tiourea y se agita la mezcla 3 h a esta temperatura y posteriormente 1 h a 40°C. Durante este periodo, precipita un producto blanco.

5 Se añaden 500 ml de agua y se elimina por destilación el disolvente. Después de eso, se tritura la dispersión blanca en presencia de Baykanol® S hasta un tamaño de partícula de 1 µm. Tras la adición de agua, se obtiene una dispersión viscosa con un contenido en sólidos del 20%.

10 1.8. Aducto de tiourea/diisocianato de fórmula (104/105)

Se disuelven 130,5 g (0,75 mol) de 2,4-diisocianato de tolueno en 300 ml de 2-butanona. Se añaden a 25 - 30°C 57 g (0,75 mol) de tiourea y se agita la mezcla 3 h a esta temperatura y posteriormente 1 h a 40°C. Durante este periodo, precipita un producto blanco.

15 Se añaden lentamente 48,6 g (0,5 mol) de furfuralamina (reacción exotérmica) y se calienta la mezcla 3 horas hasta 80°C. Se añaden 600 ml de agua y se elimina por destilación el disolvente.

20 Después de eso, se tritura la dispersión blanca en presencia de Baykanol® S hasta un tamaño de partícula de 1 µm. Tras la adición de agua, se obtiene una dispersión viscosa con un contenido en sólidos del 22%.

1.9. Aducto de tiourea/diisocianato con grupos isocianato bloqueados de fórmula (106/107)

25 Se disuelven 87 g (0,5 mol) de 2,4-diisocianato de tolueno en 250 ml de 2-butanona. En el plazo de 60 minutos a 25 - 30°C, se añaden 17,4 g (0,2 mol) de oxima de butanona. Al final de la adición, se agita la mezcla durante 30 minutos a 40°C.

30 Se añaden 60,8 g (0,8 mol) de tiourea a 40°C y se agita la mezcla 3 h a esta temperatura y posteriormente 15 h a 80°C. Se añaden 500 ml de agua a la dispersión blanca y se elimina por destilación el disolvente. Después de eso, se tritura la dispersión blanca en presencia de Baykanol® S al 3% hasta un tamaño de partícula de 1 µm. Tras la adición de agua, se obtiene una dispersión viscosa con un contenido en sólidos del 22%.

II. Ejemplos de aplicación

35 11.1. Bloqueo de las manchas en PA 6

Se tiñen trozos de alfombra de PA 6 a pH 6,0 usando una mezcla de tintes que contiene TECTILON® Yellow MP-R al 0,069% (tinte ácidos, suministrado por HUNTSMAN), TECTILON® Red 2B al 0,041% (tinte ácido, suministrado por HUNTSMAN) y TECTILON® Blue 4R-01 al 0,081% (tinte ácido, suministrado por HUNTSMAN). Se obtiene una alfombra de color gris.

45 Se aplican 70 g/l de los productos preparados en los ejemplos 1.1 a 1.5 a pH 4 sobre los trozos de alfombra de PA 6 preteñidos según el procedimiento de termofijación por fulardado-secado con una absorción del 100% (etapa de secado: 20 min/80°C, etapa de termofijación: 5 min/150°C).

50 Se someten las muestras así tratadas a la prueba de resistencia a las manchas según la norma AATCC 175-2003 y a la prueba de solidez al cloro según una prueba de la norma AATCC 175-2003 ligeramente modificada, en la que se aplica una disolución de Clorox® al 10% (aproximadamente 6000 ppm de cloro activo) en lugar de la disolución de tinte. Se resumen los resultados en la tabla 1.

Tabla 1:

	Resistencia a las manchas	Solidez al cloro
Sin tratar	1	1
Tratada con producto del ej. 1.1	7	3
Tratada con producto del ej. 1.2	7	3
Tratada con producto del ej. 1.3	6	4-5
Tratada con producto del ej. 1.4	8-9	4
Tratada con producto del ej. 1.5	9-10	3-4
Clasificación para la prueba de manchas: de 1 a 10, mejor clasificación: 10		
Clasificación para la prueba de cloro: de 1 a 5, mejor clasificación: 5		

55 Se obtienen resultados similares, cuando se aplican los productos de los ejemplos 1.1 a 1.5 en una alfombra teñida según el procedimiento de espuma, usando 5 g/l de Dicylan Foamer HP para preparar la espuma, secando durante 30 minutos a 50°C, curando durante 5 minutos a 150°C.

II.2. Solidez al cloro en PA 6

5 Se aplican los productos de los ejemplos 1.6 a 1.9 a pH 4 sobre una alfombra de PA 6 gris preteñida (véase el ejemplo 11.1.) según el procedimiento de termofijación por fulardado-secado con una absorción del 100% (etapa de secado: 20 min/80°C, etapa de termofijación: 5 min/150°C).

Se someten las muestras así tratadas a la prueba de solidez al cloro según el mismo método que en el ejemplo 11.1. Se resumen los resultados en la tabla 2.

10

Tabla 2:

	Cantidad usada [g/l]	Solidez al cloro
Sin tratar		1
Tratada con producto del ej. I.6	60	4
Tratada con producto del ej. I.7	60	3
Tratada con producto del ej. I.8	60	3
Tratada con producto del ej. I.9	60	4
Clasificación para la prueba de solidez al cloro: de 1 a 5, mejor clasificación: 5		

11.3 Solidez al cloro en materiales textiles de punto de PA 6.6

15

Se tiñen materiales textiles de punto de PA 6.6 según el procedimiento de tintura por agotamiento usando una mezcla que contiene ERIONYL® Yellow A-3G al 0,13% (tinte ácido, suministrado por HUNTSMAN) y ERIONYL® Blue A-4G al 0,089% (tinte ácido, suministrado por HUNTSMAN). Se obtienen materiales textiles de color verde.

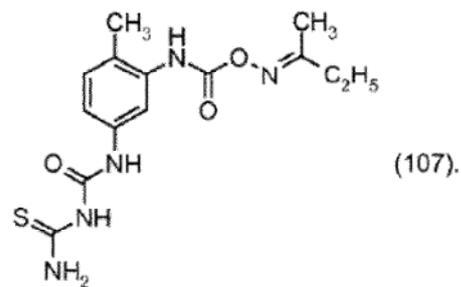
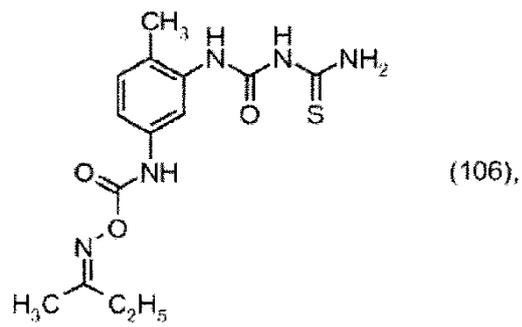
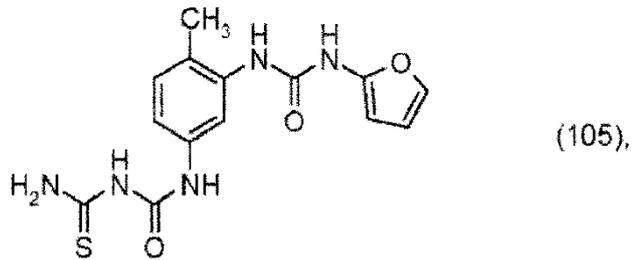
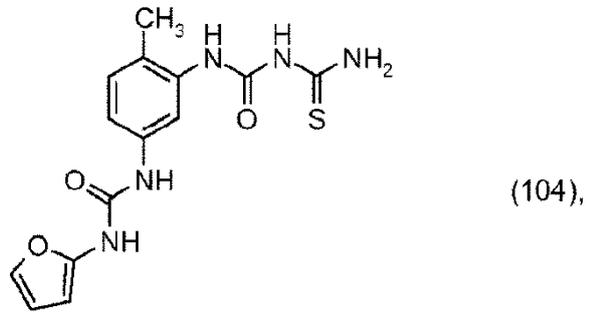
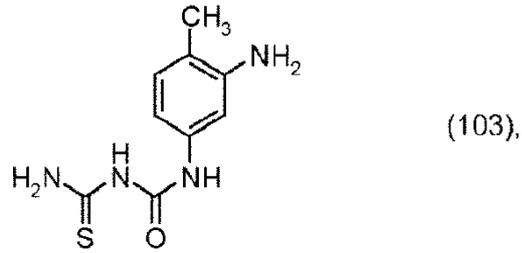
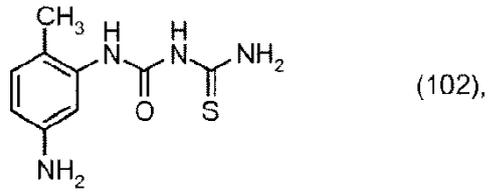
20

Se tratan los materiales textiles con varios productos obtenidos en los ejemplos I.3, 1.6 y 1.9 según el procedimiento de termofijación por fulardado-secado (etapa de secado: 3 min/110°C, etapa de termofijación: 0,5 min/180°C). Se determina la solidez al cloro según la norma ISO 105E03; se resumen los resultados en la tabla 3.

25

Tabla 3:

	Cantidad [g/l]	Solidez al cloro	Cambio del tono [dE]	Solidez a la luz
Sin tratar		1		2,5
Tratada con ERIONAL®CL	50	4,5	1,3	2,5
Tratada con ERIONAL®CL	80	4,5	2,3	2
Tratada con producto del ej. I.3	50	4,5	0,8	3
Tratada con producto del ej. I.3	80	4,5	0,8	3
Tratada con producto del ej. I.6	50	4,5	0,8	3
Tratada con producto del ej. I.6	80	4	0,8	2,5
Tratada con producto del ej. I.9	50	4,5	0,8	3
Tratada con producto del ej. I.9	80	4,5	0,9	3
Clasificación para la prueba de solidez al cloro: de 1 a 5, mejor clasificación: 5				
Clasificación para la prueba de solidez a la luz: de 1 a 5, mejor clasificación: 5				
ERIONAL®CL: tejido auxiliar (suministrado por Huntsman)				



5

10

8. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 - 4, en el que el material de fibra se trata según el procedimiento de termofijación por fulardado-secado o según el procedimiento de espuma.
- 5 9. Método de aumento de la resistencia a las manchas de alfombras de poliamida sintética teñidas, que comprende tratar la alfombra tras la tintura con un baño acuoso que comprende un producto de condensación de tiourea, formaldehído y un bisfenol.
10. Método según la reivindicación 9, que comprende tratar la alfombra tras la tintura con un baño acuoso que comprende un producto de condensación de tiourea, formaldehído, un bisfenol y un ácido policarboxílico.