

30899
EX-I



335937

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

por VEINTE años

cuyo privilegio se solicita para España,
sus territorios y plazas de soberanía, a
favor de:

BEMBERG S.p.A.

entidad italiana, con domicilio en Via
Brera 21, Milán, Italia, relativa a:

"PROCEDIMIENTO PARA MEJORAR LAS CARACTERIS
TICAS DE LAS FIBRAS TEXTILES"

=====

Inventores: Vittorino Cadario y Davide Miglierina

Prioridad: Solicitud de patente en Italia
nº 13293 de fecha 11 enero 1966



335937

MEMORIA DESCRIPTIVA

Esta invención se refiere a un procedimiento para conferir de modo permanente mejores características textiles a las fibras naturales, artificiales y sintéticas que tienen en su molécula grupos oxidrúlicos o amínicos libres o átomos de hidrógeno móviles, siendo capaces dichos grupos de reaccionar con los átomos de halógeno de un compuesto, que contiene en su molécula por lo menos un anillo de triacina simétrica, en el cual los átomos de halógeno están presentes como substituyentes laterales, de modo que formen un enlace covalente estable entre la fibra y el compuesto. - - -

Desde hace tiempo se conocen procedimientos análogos. En particular se conocen procedimientos de teñido, de amplio empleo en el campo de las fibras celulósicas, en los cuales el compuesto que se une a la fibra es un colorante llamado reactivo. - - - - -

En los procedimientos de teñido conocidos se hace que tenga lugar una reacción química entre los grupos oxidrúlicos o amínicos libres o los átomos de hidrógeno móviles de una fibra natural, artificial o sintética, y uno o varios átomos de halógeno presentes como substituyentes laterales de un anillo de triacina simétrica, que constituye parte integrante de la molécula del colorante. De este modo la mo-

335037



lécula del colorante se fija de forma estable a la fibra con un enlace covalente. - - - - -

5. La ventaja de estos procedimientos de teñido con colorantes reactivos consiste esencialmente en la mejor resistencia que el tinte presenta a los tratamientos húmedo, como por ejemplo el lavado. - - - - -

10. Se han divulgado, entre otros, colorantes reactivos que contienen como parte integrante de su molécula por lo menos un anillo de triacina simétrica, que lleva uno o varios átomos de cloro como substituyentes laterales: por ejemplo un anillo de la diclorotriacina o de la monoclorotriacina. - - - - -

15. Hasta ahora, sin embargo, la gran reactividad respecto a las fibras naturales, artificiales y sintéticas que presentan los compuestos que contienen en su molécula por lo menos un anillo de triacina simétrica con átomos de cloro como substituyentes laterales, se ha empleado casi únicamente para introducir moléculas de colorantes en la fibra. - - - - -

20. Se ha hallado ahora que se pueden conferir de modo permanente mejores características textiles, fuera del teñido, a las fibras naturales, artificiales y sintéticas si se hace reaccionar, con los grupos oxidrídicos o amínicos o con los átomos de hidrógeno móviles de la fibra, un compuesto que contenga en su molécula determinados radicales, además
25. del anillo de triacina simétrica con átomos de halógeno como substituyentes laterales. - - - - -

335937



En el tratamiento de las fibras naturales, artificiales y sintéticas, ya sea bajo forma de hilo, de mecha o de hilado, es usual avivar la fibra con preparaciones de sustancias lubricantes, como aceites minerales, ceras sintéticas y otras sustancias similares, para dar a la fibra un tacto suave y resbaladizo y para hacer más fácil la elaboración de la fibra hasta obtener el producto acabado. - - - -

5.

Las preparaciones de sustancias lubricantes se obtienen normalmente emulsionándolas en agua o en otra sustancia que no disuelva la fibra. Sin embargo la preparación puede también estar constituida por una simple mezcla de las sustancias lubricantes o por una sola sustancia lubricante. - - - - -

10.

Una desventaja común a todas estas preparaciones es que pueden eliminarse muy fácilmente de la fibra mediante lavado, por lo cual ésta pierde parcialmente o totalmente el tacto suave y resbaladizo que se le había conferido. - -

15.

En la elaboración de las fibras sintéticas, donde se recurre precisamente a tratamientos térmicos más bien duros a fin de obtener efectos particulares como volumen y elasticidad, se tropieza con otra desventaja. En efecto, el tratamiento térmico provoca frecuentemente una evaporación de los componentes más volátiles de la preparación y, a veces, un amarilleo debido a la degradación de algunos componentes sensibles a la temperatura. En este caso se perjudica, además del tacto de la fibra que pierde su suavidad y su cali-

20.

25.

335937 10

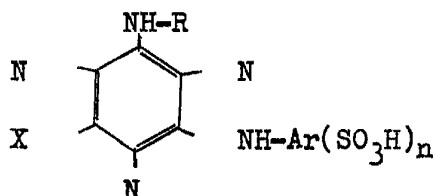


dad de resbaladiza, el color de la fibra que tiende a hacer se amarillento. - - - - -

Además, muchas de las fibras naturales, artificiales y sintéticas, no presentan de por sí un suficiente grado de blancura, requerido sin embargo para muchas utilizaciones.

5. Para evitar este inconveniente se ha recurrido hasta ahora a los llamados blanqueadores ópticos, un numeroso grupo de los cuales está constituido por derivados del estilbano. Estos blanqueadores ópticos dan ciertamente una notable blancura a las fibras, pero tiene todavía la desventaja de ser poco sólidos al lavado, especialmente si esta operación se realiza numerosas veces, como sucede en los lavados domésticos de los productos textiles acabados. También la solidez a la luz es siempre limitada. - - - - -

10. 15. 20. Todas las desventajas expuestas, inherentes a los procedimientos usuales para conferir a las fibras naturales, artificiales y sintéticas mejores características textiles, pueden eliminarse prácticamente con el procedimiento según la presente invención. Según este procedimiento se confieren permanentemente mejores características textiles a las fibras naturales, artificiales y sintéticas que tienen en su molécula grupos oxidrúlicos o amínicos libres o átomos de hidrógeno móviles, mediante un tratamiento con un baño acuoso de un compuesto de la fórmula general:





335937

en la cual R es un radical alifático, saturado o no saturado, constituido por una cadena de 14 + 30 átomos de carbono, X un átomo de halógeno, Ar un radical aromático elegido del grupo del benceno, naftaleno, difenilo y estilbena, y n un número entero comprendido entre 1 y 4. - - - - -

5.

De la presencia del radical alifático en el compuesto aquí definido se derivan las características de tacto suave y resbaladizo de la fibra tratada con el citado compuesto, las cuales características en la técnica anterior eran conferidas con el auxilio de preparaciones de sustancias lubricantes, que se adhieren escasamente a la fibra. - - - - -

10.

Se ha hallado que los mejores resultados se obtienen con un radical alifático que tenga preferentemente de 16 a 22 átomos de carbono, saturado o no saturado. Entre los radicales no saturados son preferibles los que contienen un solo doble enlace en la cadena de átomos de carbono. - - - - -

15.

Normalmente el radical alifático estará constituido por una cadena lineal de átomos de carbono. Sin embargo no sale del marco de la invención la introducción, en el compuesto anteriormente definido, de un radical alifático con cadena de átomos de carbono ramificada o con sustituyentes laterales, siempre que se conserve inalterado el mismo efecto de lubricación permanente. - - - - -

20.

En el compuesto aquí definido, Ar es un radical aromático, elegido del grupo del benceno, naftaleno, difenilo y estilbena, en el cual hay presentes uno o varios grupos sul-

25.

335937

10 EN



fónicos como substituyentes laterales. Estos grupos sulfónicos hacen que el compuesto sea soluble en agua lo cual es ventajoso desde el punto de vista práctico. Por ello la función esencial del radical aromático en el compuesto reactivo es el de actuar como portador de los grupos solubilizantes.

5. -----

La solubilidad en agua del compuesto reactivo es, en general, función del número de grupos sulfónicos presentes como substituyentes laterales. Se alcanzan ya solubilidades satisfactorias con dos grupos sulfónicos. Sin embargo, cuando se prefiera disolver el compuesto reactivo en un solvente no acuoso, la presencia de los grupos sulfónicos no se hace ya necesaria, sino más bien indeseable.

10. -----

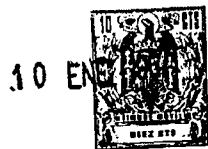
Al igual que grupos sulfónicos, como substituyentes laterales del radical aromático podrían introducirse también grupos carboxílicos, o bien podrían estar presentes tanto los unos como los otros en el mismo radical aromático. También en estos casos se obtiene el efecto de hacer que el compuesto sea soluble en agua.

15. -----

Si se desea conferir a la fibra, junto con un tacto suave y resbaladizo, características de blancura óptica, entonces el radical Ar debe ser el radical del estilbena. Cuando Ar es un radical del benceno, naftaleno y difenilo, no se obtienen características de blancura óptica aunque el compuesto correspondiente presenta una mejor solubilidad que cuando Ar es un radical del estilbena, el cual puede utili-

20.

25.



335937

zarse para obtener mejores características de suavidad de la fibra. - - - - -

En general es preferible que el átomo de halógeno, presente como substituyente lateral en el anillo de la triacina simétrica, sea un átomo de cloro, dada su mayor reactividad respecto a los grupos oxidrúlicos o amínicos libres o a los átomos de hidrógeno móviles de la fibra. Sin embargo, también los otros átomos de halógeno, como bromo, yodo, fluor, presentan una reactividad suficiente. - - - - -

- 5. Son en general fibras que contienen grupos oxidrúlicos libres las fibras celulósicas, tanto naturales como regeneradas. Entre las fibras sintéticas, se hallan los poliésteres. Contienen grupos amínicos libres las fibras naturales, como lana y seda, y las fibras sintéticas como las poliamidas. Estas mismas fibras contienen también átomos de hidrógeno móviles, por la presencia concomitante en su molécula del grupo -CO-NH- en el cual el átomo de hidrógeno es móvil, es decir, fácilmente reactivo. También las fibras poliuretánicas contienen el grupo -CO-NH-, por lo cual pueden reaccionar con el compuesto reactivo definido anteriormente. - -

Para el tratamiento de la fibra con el compuesto reactivo anteriormente definido, ha demostrado ser ventajoso disolver el compuesto en un baño acuoso, en concentración del 0,1 ÷ 3 g/l, pero preferentemente de 1 g/l. - - - - -

- 25. La fibra, bajo la forma de madejas, paquetes ("focacce") o en mecha se introduce en el baño citado anteriormente que se mantiene en circulación mediante una bomba. Podrá adop-



335937¹⁰ ENCLOSURE

tarse, para la ejecución del tratamiento, un dispositivo co-
nocado cualquiera utilizado para teñir las fibras o para im-
pregnarlas con las preparaciones ya mencionadas de substan-
cias lubricantes, siempre que se adapte a la forma parti-
5. cular de la fibra. - - - - -

La relación de baño se mantiene entre 1:10 y 1:80, pe-
ro preferentemente se regula entre 1:20 y 1:30. - - - - -

La temperatura del baño puede estar comprendida entre
40°C y 100°C según la fibra sometida al tratamiento. - - - - -

10. La duración del tratamiento varía de 1 a 3 horas, se-
gún la fibra. - - - - -

Para favorecer el agotamiento del compuesto reactivo
disuelto en el baño de tratamiento, se ha hallado que era
ventajosa la adición al baño de electrolitos alcalinos o á-
15. cidos. En el caso de las fibras celulósicas, tanto natura-
les como regeneradas, los electrolitos añadidos deben ser
alcalinos, por ejemplo sulfato sódico, bicarbonato sódico,
fosfato trisódico. También son apropiados para la seda los
ambientes ligeramente alcalinos. En el caso de las fibras
20. naturales, como lana, y de las fibras sintéticas, como po-
liamidas, poliésteres y poliuretanos, el electrolito debe
ser un ácido, orgánico o inorgánico. En general, sin em-
bargo, es conveniente no operar con pH inferior a 1 para e-
vitar la degradación de la fibra. - - - - -

25. Para aclarar mejor la invención se dan a continuación
los siguientes ejemplos que, sin embargo, no tienen ningún



335937

carácter limitativo respecto a aquélla. - - - - -

Ejemplo 1

La síntesis de uno de los compuestos reactivos, cuya clase está definida por la fórmula general mencionada anteriormente, puede realizarse así: - - - - -

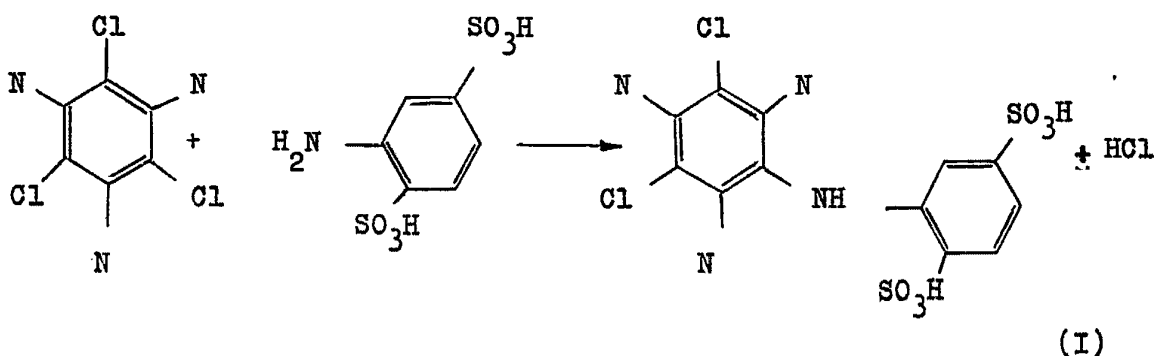
5. - - - - -

Una solución de 18,4 g (0,1 moles) de cloruro de cianurilo (triclorotriacina) en 130 cc de acetona se vierte bajo agitación en 500 cc de agua destilada, que contienen 500 g de hielo triturado. - - - - -

10. En la suspensión que se forma se gotea, en el espacio de tiempo de aproximadamente 30 minutos, una solución acuosa neutra de 25,3 g (0,1 moles) de ácido 2,5-anilindisulfónico en 200 cc de agua. Acabada la adición, se corrige el pH de la masa de reacción con carbonato sódico acuoso hasta un valor de pH 6 ÷ 6,5. - - - - -

15. - - - - -

Tiene lugar así la siguiente reacción: - - - - -



Se agita adicionalmente la masa de reacción durante 30

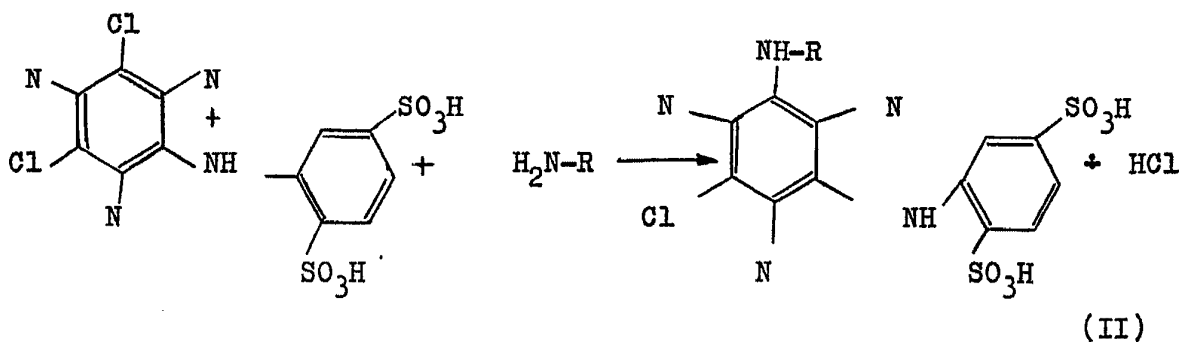
335937

10 ENERO



minutos, luego se añade una solución de 26,8 g (0,1 moles) de 9-octadecenamina (conocida también comercialmente como oleilamina) en 100 cc de acetona y una solución de 8,4 g (0,1 moles) de bicarbonato sódico en 200 cc de agua. - - -

5. Se mantiene la masa de reacción en agitación durante aproximadamente 3 horas, a una temperatura de 35°C, hasta que la reacción está acabada. En esta segunda fase de la síntesis tiene lugar la reacción: - - - - -



10. en donde con R se indica suscintamente el radical alifático no saturado de la 9-octadecenamina. - - - - -

15. El compuesto (II) es reactivo respecto a los grupos oxidrónicos o amínicos libres o los átomos de hidrógeno libres de las fibras naturales, artificiales y sintéticas. La solución acuosa de tal compuesto, una vez acabada la síntesis, puede utilizarse directamente, previa disolución a la concentración requerida por el baño, para el tratamiento de la fibra elegida. - - - - -

Ejemplo 2

Se da a continuación otro ejemplo de síntesis de uno

335937

10 E



de los compuestos reactivos, cuya fórmula general se ha definido anteriormente. - - - - -

Una solución de 9,2 g (0,05 moles) de cloruro de cianuro (triclorotriacina) en 65 cc de acetona se vierte bajo
5. agitación en 250 cc de agua destilada que contiene 250 g de hielo. En la suspensión que se forma se gotéa, en el espacio de tiempo de 30 minutos, una solución acuosa neutra de 14,3 g (0,05 moles) de sal sódica del ácido p-amino-estilben-2,2'-disulfónico en 500 cc de agua destilada. - - - - -

10. Acabada la adición, se corrige el pH de la masa de reacción con carbonato sódico acuoso, hasta un valor de pH $6 \div 6,5$. Se agita aún durante aproximadamente 30 minutos y se diluye con agua hasta un volumen de 2 litros. - - - - -

A esta solución se le añade una solución de 13,4 g
15. (0,05 moles) de hexadecilamina (conocida también como cetilamina) en 50 cc de acetona y una solución de 4,2 g de bicarbonato sódico en 100 cc de agua. Se mantiene la solución, durante 3 horas, bajo agitación a una temperatura de aproximadamente 35°. - - - - -

20. Después de dicho tiempo la reacción está acabada y la solución acuosa, que contiene disuelto el compuesto sintetizado y que responde a una fórmula general del tipo anteriormente definido, puede utilizarse directamente, previa disolución a la concentración requerida por el baño, para
25. el tratamiento de la fibra que se quiere someter a la acción del compuesto. - - - - -

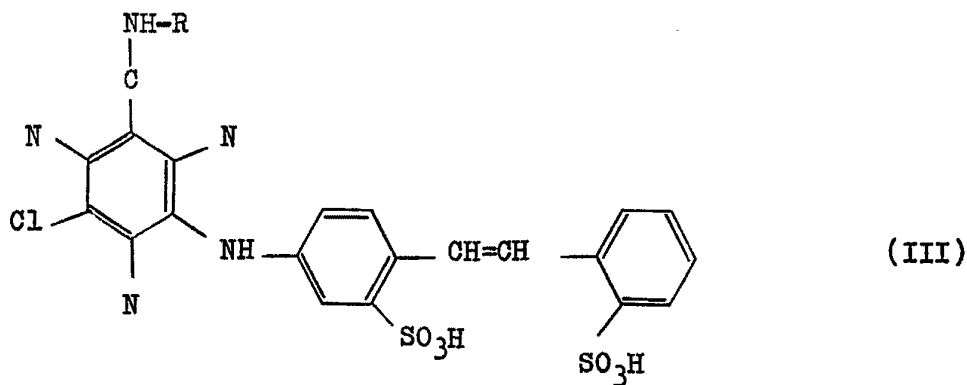
El compuesto sintetizado según este ejemplo tiene la

335937

10 E



fórmula siguiente:



en donde R es el radical alifático saturado. - - - - -

Ejemplo 3

Se disponen 5 madejas de hilo de celulosa regenerada producido según el procedimiento de hilatura cupro, en un dispositivo utilizado para el tejido de las madejas, consistente en un brazo del que se cuelgan las madejas, en el que hay practicados numerosos pequeños orificios, de los que sale el baño de tratamiento, el cual choca así con las madejas. El líquido que fluye de las madejas es aspirado por una bomba y hecho recircular. - - - - -

La concentración del compuesto reactivo en el baño, cuya síntesis se ha descrito en el ejemplo 2 es de 1 g/l, y la relación de baño 1 : 25. - - - - -

15. El baño se calienta a 80°C, después de lo cual se inicia el tratamiento de las madejas. En el espacio de tiempo de 40 minutos se hacen 4 adiciones de sulfato sódico, hasta

335937

10 ENE



un total de 50 g/l de sulfato de sodio en el baño. - - - - -

Después de dicho tiempo y manteniendo siempre la temperatura del baño a 80°C se corrige el pH del baño con una adición de bicarbonato sódico (1 g/l) de modo que el baño tenga finalmente un pH de 8,1 - 8,3. - - - - -

5.

Después de aproximadamente 10 minutos de esta última adición se añade fosfato trisódico (6 g/l) en el espacio de tiempo de 30 minutos. Finalmente el baño se mantiene a 80°C durante otros 60 minutos. - - - - -

10.

Se descarga el baño, se lava durante 5 minutos con agua jabonosa y luego varias veces con agua pura. - - - - -

Después del secado con aire caliente y del reacondicionado a la temperatura ambiente, las madejas presentan un tacto muy suave y resbaladizo y una blancura notablemente superior a la de las madejas normales. - - - - -

15.

Asimismo, después de repetidos lavados con agentes tensioactivos, las madejas no presentan ninguna disminución de la suavidad y de su calidad de resbaladizas y su blancura permanece inalterada. - - - - -

20.

El mismo tratamiento en presencia de carbonato sódico así como de fosfato trisódico da un resultado prácticamente idéntico. - - - - -

Ejemplo 4

Se disponen 5 madejas de lana en rama en el dispositivo

335937



de teñido descrito en el ejemplo 3. El baño, que contiene el 1,5 % de ácido fórmico, se calienta a 50°C y luego se hace circular durante 10 minutos. La relación del baño es de 1 : 30. - - - - -

- 5. Transcurridos los 10 minutos, se añade al baño la solución del compuesto preparado según el ejemplo 1, en cantidad tal que se lleve la concentración del compuesto en el baño al 1%. Después de la adición, se mantiene el baño en circulación durante 25 minutos, siempre a 50°C. Entonces se eleva la temperatura a 95°C y se mantiene dicha temperatura durante otros 25 minutos. Después de dicho tiempo, el baño se descarga y se realizan tres lavados con agua pura. - - - - -

- 15. Después del secado, las madejas de lana muestran un tacto suavísimo que tiene una buena resistencia a los tratamientos en húmedo. - - - - -

Ejemplo 5

- 20. Se disponen 7 madejas de seda natural en el dispositivo de teñido descrito en el ejemplo 3. El baño de tratamiento contiene el 1,5% de un compuesto cuya síntesis se ha descrito en el ejemplo 1. - - - - -

Se disuelven también en el baño 20 g/l de sulfato sódico y la temperatura se regula a 80°C. La relación del baño es de 1 : 25. - - - - -

- 25. Se inicia el tratamiento de las madejas, prosiguiéndolo durante 15 minutos. Después de dicho tiempo se añaden 2 g/l

335937

10 EN



de carbonato sódico y se prosigue la circulación del baño durante otros 50 minutos, siempre a 80°C. - - - - -

5. Finalmente se descarga el baño y se realizan cuatro lavados con agua pura, alternados con un lavado con agua jabonosa. - - - - -

10. Las madejas de seda, después del secado tienen una suavidad notablemente superior a la de las madejas normales, a vivadas con una preparación constituida por una emulsión acuosa de varios glicéridos de ácidos grasos superiores, y están dotadas de una excepcional resistencia al lavado. - -

Ejemplo 6

15. Se disponen 10 paquetes de hilo de poliamidas 6, que se ha hecho opaco con el 0,5 de níóxido de titanio, en un dispositivo de tejido, constituido por una barra vertical perforada en la cual se enfilan los ovillos, y por cuyos orificios sale el baño, que puede hacerse recircular por medio de una bomba. - - - - -

20. Antes del tratamiento con el baño del compuesto reactivo, sintetizado según el ejemplo 2, se hace un lavado con una solución acuosa de un agente tensioactivo no ionógeno, para eliminar del hilo la preparación de aceites lubricantes que se le ha dado durante su hilatura. - - - - -

25. El baño de tratamiento contiene el 0,8% del compuesto reactivo y el 3,5% de ácido fórmico. La relación de baño es 1 : 25. - - - - -

335937

10



El baño, calentado a 50°C, se hace circular mientras simultáneamente se eleva la temperatura hasta 95°C en el espacio de tiempo de 90 minutos. Se mantiene la temperatura de 95°C durante otros 40 minutos. - - - - -

- 5. Después de dicho tiempo, el baño se descarga y se realizan dos lavados con agua pura, un lavado con agua jabonosa y otro lavado con agua pura. El hilo de los paquetes se somete después a una operación de falsa torsión, que supone en particular un tratamiento térmico más bien duro. A pesar de esto, sin embargo, el hilo no pierde de modo alguno su suavidad, ni su color, de un blanco luminoso, sufre la mínima alteración por efecto del tratamiento. - - - - -

- 15. En cambio un hilo de poliamidas 6 que tiene solamente la preparación de hilatura, sometido a la misma operación de falsa torsión, pierde por evaporación parte de los componentes de la preparación, lo cual es bien visible por los humos que se forman en la zona de tratamiento térmico, y su color asume un tono ligeramente más amarillento, respecto al hilo no tratado. - - - - -

20.

N O T A

Se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las siguientes: - - - - -

R E I V I N D I C A C I O N E S

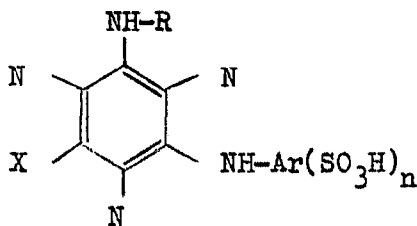
- 1.- Procedimiento para mejorar las características de



335037

las fibras textiles, y en particular para conferir permanentemente mejores características textiles a las fibras naturales, artificiales y sintéticas que tienen en su molécula grupos oxidrílicos o amínicos libres o átomos de hidrógeno

- 5. móviles, los cuales grupos o átomos son capaces de reaccionar con los átomos de halógeno de un compuesto que contiene en su molécula por lo menos un anillo de triacina simétrica, en el que los átomos de halógeno están presentes como substituyentes laterales de modo que formen un enlace covalente
- 10. estable entre la fibra y el compuesto, caracterizado porque la fibra se trata durante un tiempo que varía entre 1 y 3 horas, a una temperatura de 40°C ÷ 100°C, con un baño acuoso que contiene 0,1 ÷ 3 g/l de un compuesto de la fórmula general: - - - - -



- 15. en la cual R es un radical alifático, saturado o no saturado, constituido por una cadena de 14 ÷ 30 átomos de carbono, X un átomo de halógeno, Ar un radical aromático, elegido del grupo del benceno, naftaleno, difenilo y estilbena, y n un número entero comprendido entre 1 y 4. - - - - -

- 20. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque al baño acuoso que contiene el compuesto reactivo respecto a la fibra se le añaden electrolitos alcalinos

335937



o ácidos, aptos para favorecer el agotamiento del baño. - - -

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la fibra se somete al tratamiento bajo forma de madejas o de paquetes de hilo. - - - - -

5. 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la fibra se somete al tratamiento bajo forma de mecha. - - - - -

10. 5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1, 2 y 3, caracterizado porque la fibra que se somete al tratamiento es de celulosa natural. - - - - -

6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1, 2 y 3, caracterizado porque la fibra que se somete al tratamiento es de celulosa regenerada. - - - - -

15. 7.- Procedimiento según las reivindicaciones 1, 2 y 3, caracterizado porque la fibra que se somete al tratamiento es de lana. - - - - -

8.- Procedimiento según las reivindicaciones 1, 2 y 3, caracterizado porque la fibra que se somete al tratamiento es de seda natural. - - - - -

20. 9.- Procedimiento según las reivindicaciones 1, 2 y 3, caracterizado porque la fibra que se somete al tratamiento es de poliamidas. - - - - -

25. 10.- Procedimiento según las reivindicaciones 1, 2 y 3, caracterizado porque la fibra que se somete al tratamiento es de poliéster. - - - - -



335937

11.- Procedimiento según las reivindicaciones 1, 2 y 3, caracterizado porque la fibra que se somete al tratamiento es de poliuretano. - - - - -

12.- "PROCEDIMIENTO PARA MEJORAR LAS CARACTERISTICAS DE LAS FIBRAS TEXTILES". - - - - -
5.

Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de veinte hojas, foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras.

BARCELONA, 10 ENE. 1967

P. A. M. CURELL SUÑOL