

15228

EX-GB



407506

407506

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:

I.W.S. NOMINEE COMPANY LIMITED

entidad británica, domiciliada en Wool
House, Carlton Gardens, London SW1Y 5AE,
Inglaterra, relativa a:

"PROCEDIMIENTO PARA HACER A LAS FIBRAS QUE
RATINICAS RESISTENTES AL ENCOGIMIENTO POR
AFIELTRADO"

=====

Inventores: Keith Robert Fraser Cockett,
Ladislav Benisek y Richard
Sidney Janes

Prioridad: Solicitud de patente en Gran
Bretaña nº 46555/1971 de fecha
6 octubre 1971.



407506

Int. Cl. Do6C

MEMORIA DESCRIPTIVA

5. La presente invención se refiere a un procedimiento para tratar la lana a fin de evitar o reducir el encogimiento por el afieltrado o fieltramiento de la lana o de artículos que contienen lana. - - - - -

10. Con anterioridad, se ha propuesto, en la memoria de patente británica Nº 1.074.731, un procedimiento para evitar o reducir el encogimiento, por fieltramiento de lana o artículos de lana, en el cual se trata la lana con un polímero sintético y en que, antes del tratamiento con polímero, se trata la lana con cloro. Se ha propuesto asimismo en la memoria de patente británica Nº 1.174.822 que antes del tratamiento con polímero, la lana, en forma de una cinta cardada o peinada continua, sea tratada con una solución acidulada que con-

15. tenga cloro libre, teniendo la solución un valor de pH inferior a 4,0. Una realización preferida de este último procedimiento comprende las etapas sucesivas de hacer pasar la lana en forma de cinta cardada o peinada a través de una solución, para lavaje de lana, de un detergente no iónico, exprimir la lana en una prensa, hacer pasar la lana a través de

20. un primer enjuagado acuoso, exprimir la lana como antes, hacer pasar la lana a través de una solución acidulada que contiene cloro libre, teniendo la solución un valor de pH infe-



407506

- rior a 4,0, exprimir la lana como antes, hacer pasar la lana a una segunda solución acuosa de enjuagado, exprimir la lana como antes, hacer pasar la lana a una solución o dispersión acuosa de polietilenoimina, o una resina poliamida/epiclorohidrina fabricada según se describe en la patente norteamericana Nº 2.961.347 o un poliacrilato, exprimir la lana como antes, hacer pasar la lana a un secador u horno para reducir el contenido de agua de la lana hasta un valor del orden de 5-25% en peso, pero sólo con un endurecido parcial del polímero y pasar la lana por la Gill cuando el polímero está sólo parcialmente endurecido. - - - - -
- 5.
 - 10.

- Los métodos de que se disponía antes para la aplicación de resinas de poliacrilato a la lana en procesos de este tipo no han sido del todo satisfactorios. Las resinas de poliacrilato han requerido por lo general una temperatura de endurecimiento del orden de 120 - 150°C, aunque las condiciones requeridas para el endurecimiento de poliacrilatos sobre lana han sido tales que las fibras de lana quedaban dañadas y amarillentas hasta un punto inaceptable. También se ha propuesto el empleo de catalizadores ácidos para reducir la temperatura en que debe realizarse el endurecimiento. No obstante, los catalizadores ácidos no son lo suficientemente efectivos cuando se usan en presencia de lana, y además han de ser eliminados a continuación, y las etapas de proceso adicionales que ello implica han hecho comercialmente antieconómico el empleo de acrilatos. - - - - -
- 15.
 - 20.
 - 25.

Se ha encontrado ahora que el agotado sobre la lana



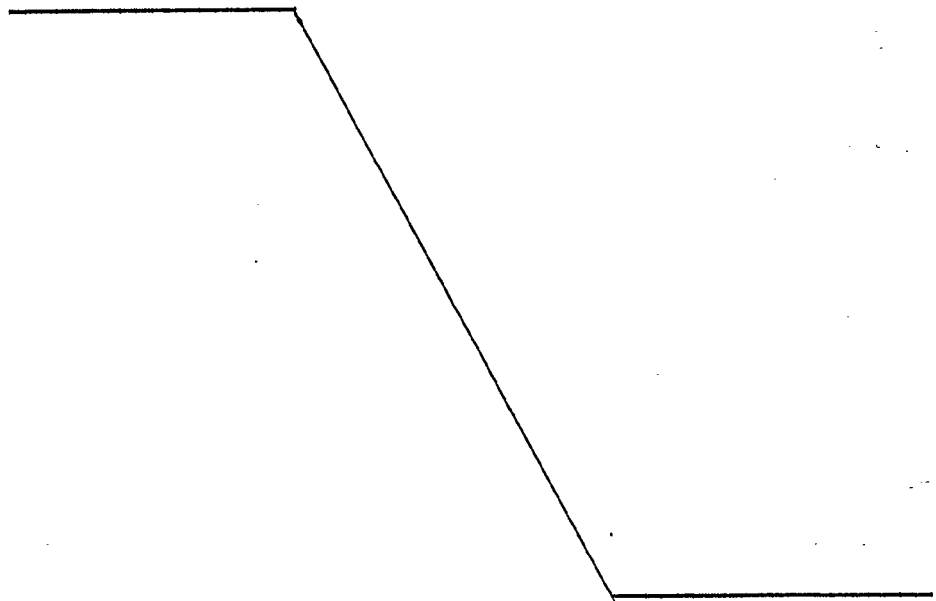
407506

- de dispersiones de cierto poliacrilato reticulable puede ser favorecido con la presencia de una pequeña cantidad de una resina catiónica soluble al agua, y que dicha resina también cataliza el endurecimiento del acrilato. Además, se ha encontrado también de modo sorprendente que el endurecimiento puede ser realizado en condiciones más benignas, por ejemplo por secado en tambor del material tratado por debajo de los 60°C o incluso por tendido al aire, o sin secar por tratamiento en un líquido acuoso, por ejemplo en un baño de tinte. -
- 5.
10. Por ello, en su aspecto principal, la presente invención proporciona un procedimiento para hacer a las fibras queratínicas resistentes al encogimiento por fieltramiento, el cual comprende el tratar las fibras con un agente oxidante y luego con una composición acuosa que comprende una pequeña parte de una resina catiónica soluble al agua, y una parte más importante de partículas dispersas de un copolímero acrílico capaz de reaccionar con la resina catiónica.
- 15.
20. Entre las ventajas de este nuevo procedimiento, hay el que la etapa de cloración es menos crítica que en los procedimientos que se han propuesto con anterioridad, y por lo tanto puede llevarse a cabo de modo más conveniente bajo condiciones de fabricación en que es difícil de lograr un control de calidad preciso. El tiempo de proceso puede ser más rápido que cuando se usan resinas poliamida/epiclorohidrina solas, y el costo de resina se reduce. El material tratado con resinas de poliacrilato en el presente proceso tiene características de teñido más próximas a las de la lana
- 25.

407506



- no tratada que el material tratado con una resina poliamida/epiclorohidrina. Por lo tanto es más fácil de obtener tonos estandard al teñir el material tratado, y el tratamiento con resina puede llevarse a cabo antes de teñir. Además,
5. el material tratado con mezclas de polímeros de acrilato y resinas catiónicas solubles al agua, especialmente resinas poliamida/epiclorohidrina, presenta unas propiedades de resistencia a la suciedad significativamente mejores que los tratados con resinas poliamida/epiclorohidrina solas. Las ventajas de usar acrilatos quedan patentes en la Tabla I que
10. ilustra los resultados de tratamiento con varias resinas, a saber, resina poliamida/epiclorohidrina (Hercosett 57) y emulsiones, de venta en el comercio, de resinas aniónicas de poliacrilato reticulable (Revertex A272, 274 y 275). - - - -



T A B L A I

| Tratamiento | SUCIEDAD SECA | | | | SUCIEDAD GRASIENTA | | | |
|---|---------------|---------------------|------------------|--------------------------|--------------------|-----------------|--------------------------------------|-----|
| | Suciedad | Pérdida de suciedad | | Redeposición de suciedad | | Suciedad Lavado | Pérdida de suciedad Limpieza en seco | |
| | | Lavado | Limpieza en seco | Lavado | Limpieza en seco | | | |
| Preblanqueado | 0,56 | 78% | 79% | 0,03 | 0,05 | 0,22 | 65% | 55% |
| 1,5% Hercosett 57 oww* | 0,85 | 28 | 72 | 0,17 | 0,07 | 0,36 | - 12** | 37 |
| 1,3% Revertex A 272 + 0,2% Hercosett 57 oww | 0,92 | 48 | 68 | 0,09 | 0,06 | 0,32 | 10 | 39 |
| 1,3% Revertex A 274 + 0,2% Hercosett 57 oww | 0,87 | 65 | 71 | 0,07 | 0,05 | 0,27 | 34 | 46 |
| 1,3% Revertex A 275 + 0,2% Hercosett 57 oww | 0,61 | 77 | 73 | 0,03 | 0,04 | 0,22 | 63 | 54 |

* sobre el peso de la lana

** una cifra negativa (-) indica que el trozo de tela ensayado ha recogido suciedad durante el lavado.

407506



407506

4 OCT



5. Una ventaja importante de la presente invención reside en el hecho de que los materiales de lana, en particular telas y prendas, pueden tener un alto grado de resistencia al encogimiento conferida a los mismos sin la necesidad de primero secar los materiales tratados, después de haber sido tratados con la mezcla de resinas, debido al descubrimiento de que el endurecimiento de las resinas puede tener lugar mientras los materiales tratados están todavía húmedos o incluso sumergidos en un baño. Esta ventaja puede utilizarse con considerable beneficio en el teñido de materiales tratados, ya que se pueden tratar los materiales y luego trasladarlos a un baño de tinte en caliente en donde el teñido y el endurecimiento de la mezcla de resinas tienen lugar de modo simultáneo. La eliminación de una etapa intermedia de secado constituye un ahorro importante tanto en costos como en mano de obra para el fabricante. - - - - -

10.

15.

20. Esta cualidad de la mezcla de resinas de poder sufrir el endurecimiento a la vez que el material de lana es secado proporciona también un modo de evitar una importante desventaja de las resinas catiónicas que han de usarse para lograr resistencia al encogimiento. En el sistema normal, cuando una resina catiónica, por ejemplo poliamida/epiclorohidrina, se emplea con este fin sobre un material de lana que debe teñirse, primero el material es clorado a fin de conferirle por lo menos cierto grado de resistencia al encogimiento. Este procedimiento es normalmente necesario, ya que los tintes que suelen usarse en la lana no pueden aplicarse de manera sa

25.

407506

4 OCT



- tisfactoria a la lana que ha sido tratada con una resina catiónica. Luego el material se traspasa a un baño de tinte, y, después de teñido, se seca y luego se trata con resina, y el material tratado con resina se calienta luego hasta que se ha efectuado el endurecimiento. En la práctica, si se encuentra que un teñido ha resultado imperfecto, puede ser necesario volver a teñir el material, devolviéndolo al baño de tinte en caliente. No obstante, si un género previamente clorado, que ha sido subsiguientemente teñido, es devuelto una segunda vez o más veces al baño de tinte para reajustar un teñido imperfecto, tiene lugar un fieltramiento del género en un grado serio. Con el presente procedimiento, no obstante, el material que ha de teñirse puede ser clorado y también tratado con resina antes de su inmersión en el baño y si, a continuación, se encuentra que el teñido es imperfecto, el endurecimiento de la resina estará tan adelantado que el género habrá adquirido suficiente resistencia al encogimiento para permitirle ser devuelto al baño de tinte sin que tenga lugar ningún fieltramiento. - - - - -
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- En otro aspecto, la presente invención proporciona una lana tratada con polímero, que tiene una más baja susceptibilidad al encogimiento por fieltramiento que la lana no tratada y que tiene una superficie oxidada que lleva un depósito de 0,3 - 10% en peso basado en el peso de la lana (la expresión "basado en el peso de la lana" se designará, a continuación, "o.w.w.") de una resina obtenida por endurecimiento de una mezcla que comprende de 4 a 30% en peso de una resina

407506

4 OCT



5. catiónica soluble al agua, preferiblemente una resina polia
 mida/epiclorohidrina, y 96 a 70% en peso de un copolímero
 acrílico capaz de reaccionar con la resina catiónica. La in-
 vención proporciona asimismo cordones fibrosos y telas, gé-
 neros y prendas de vestir que contienen dicha lana tratada
 con polímero. - - - - -

10. El tratamiento de oxidación más corriente es la
 cloración. Puede emplearse la cloración gaseosa, aunque una
 solución acuosa de un hipoclorito, por ejemplo hipoclorito
 15. sódico, es en general más satisfactoria. Si se desea la clo-
 ración puede realizarse en presencia de un reactivo que libe-
 ra el cloro lentamente, y por lo tanto favorece la cloración
 uniforme. Por ejemplo, puede emplearse el proceso "Melafix"
 que implica el uso de hipoclorito sódico acuoso y una ayuda
 20. de retención de cloro, por ejemplo una resina melamina/for-
 maldehído. En alternativa puede usarse un dicloroisocianurato
 alcalimetal, es decir, de metal alcalino (ver especificación
 de patente británica Nº 1.177.503) preferiblemente en pre-
 sencia de una ayuda de retención. En general el pretratamien-
 to de cloración se realizará a un pH de 1-4 para evitar el
 amarillentado de la lana, si bien el tratamiento puede reali-
 zarse a un pH de hasta 6,5 o incluso más. - - - - -

25. Si se desea, el pretratamiento de oxidación puede
 realizarse con otros agentes oxidantes, por ejemplo usando
 una solución acuosa de permanganato o un peróxido, especial-
 mente peróxido de hidrógeno. Este último proporciona a la la

407506 4 OCT



na una mejor blancura y buen tacto, y puede lograrse fácilmente la oxidación uniforme. - - - - -

La proporción pequeña de la composición de resina acuosa aplicada a las fibras es una resina catiónica soluble al agua. Puede emplearse polietilenoimina, pero los com-

5. puestos preferidos son las resinas alifáticas preparadas: - -

(a) formando un compuesto polimérico que contenga grupos amino secundarios; y - - - - -

10. (b) haciendo reaccionar el compuesto polimérico con un compuesto capaz de introducir iones hidroxia cetidinio, grupos N-glicidilo o grupos que contienen átomos de cloro sustituibles. - - - - -

Las resinas solubles al agua de este último grupos pueden prepararse por ejemplo haciendo reaccionar un éter

15. diglicidilo con una poliamina polialquileno, y luego haciendo reaccionar los grupos amínicos secundarios del aducto polimérico resultante con un éter glicidilo (ver especificación de patente británica Nº 1.277.655). Las resinas preferidas de

20. este tipo se describen en la especificación de patente británica Nº 865.727. Son catiónicas, poliméricas y reticulables; suelen ser solubles al agua, y obtenidas por reacción de una polialquileno-poliamina que contiene de 2 a 8 grupos alquile

25. no con una epiclorohidrina, a menudo en presencia de una base, seguido de acidificación. A veces se usan aminas más complejas por ejemplo las obtenidas calentando dicha polialquilenopolia

mina con dicianidamida, o aminoamidas obtenidas con polial-



407506

5. Ejemplos de ácidos dicarboxílicos alifáticos de los que puede derivarse aquellas resinas epíclorohidrina poliamida son: ácido malónico, succínico, adípico o acelaico, y sus derivados formadores de amidas, tales como sus ésteres dimetílicos, o mezclas de dichos ácidos o ésteres. - - - - -

10. Pueden usarse una o más poliaminas en la formación de estas resinas epíclorohidrina-poliamina, y son ejemplos específicos la dietilenotriamina, trietilenotetramina, tetraetilenopentamina, dipropilenotriamina y N,N-bis(3-amino propil)metilamina. Las aminas adecuadas contienen preferiblemente por lo menos dos grupos amínicos separados por un grupo hidrocarburo que tiene la fórmula general C_nH_{2n} en la que n es por lo menos 2. - - - - -

15. La resina que se expende en el comercio preferida es Hercosett 57, pero también son resinas satisfactorias Kymene 557, Nadavin Lt, Nopcobond SwS y las "Alcosett". Una polietilenoimina adecuada que se halla en el comercio y que también puede usarse es la que se vende bajo la designación PEI 600 (Dow Chemicals). - - - - -

20. Las resinas de acrilato que forman el componente principal de la composición de resina acuosa aplicadas en el presente procedimiento son copolímeros en los cuales los componentes principales se derivan por lo general de ésteres de acrilato o metacrilato, o acrilonitrilo. Ejemplos de unidades monoméricas que pueden estar presentes incluyen las derivadas del acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-butí

25.

407506

4 OCT. 1972



- lo, acrilato de 2-butilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de 2-butoxietilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de 2-propilo, metacrilato de n-butilo, metacrilato de isobutilo, metacrilato de t-butilo, metacrilato de n-hexilo, metacrilato de n-octilo, metacrilato de fenilo, metacrilato de 2-hidroxi-etilo y acrilonitrilo. Puede utilizarse una proporción pequeña de monómeros de vinilo o vinilidino, por ejemplo, estireno, alfa-metil-estireno, cloruro de vinilo, cloruro de vinilidino, o acetato de vinilo y en adición puede estar presente una pequeña proporción de monómeros de dieno, por ejemplo butadieno o isopreno. Las resinas contienen una pequeña proporción, lo más frecuentemente de 1 a 5%, de unidades que contienen grupos reactivos que pueden ser de autoendurecimiento y que también son capaces de sufrir reacción con una resina catiónica. Ejemplos de monómeros que contienen grupos reactivos adecuados incluyen ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo y N-metilolacrilamida y carboxibutadienos. - - - - -

- La cadena principal del polímero comprende en general un copolímero en que el 60-80% de unidades se derivan de ésteres de acrilato o metacrilato, generalmente acrilato de etilo o butilo. Un ajuste adecuado de las proporciones de los monómeros determina la dureza del polímero resultante. Los ésteres acrílicos más comunes varían en dureza, desde el más duro al más blando, en el orden siguiente: metilmetacrilato, etilmetacrilato, n-butilmetacrilato, metilacrilato, etilacrilato, n-butilacrilato, 2-etilhexilacrilato. El metilmetacri-



407506

lato incorporado al copolímero aumenta su dureza o resiliencia. Efectos similares pueden obtenerse con acrilonitrilo, estireno, cloruro de vinilo o acetato de vinilo. El polímero contiene preferiblemente unidades derivadas de ácido acrílico o metacrílico, para que le confiera propiedades aniónicas.

5. -----

Las resinas de acrilato suelen aplicarse casi siempre en forma de dispersión o emulsión acuosa. La emulsión puede estabilizarse usando surfactantes no iónicos o aniónicos o mezclas de los mismos. Un ejemplo de un surfactante no iónico adecuado es el producto de condensación del nonilfenol con óxido de etileno y los surfactantes aniónicos adecuados se ejemplifican con los derivados sulfosuccinatos. Preferiblemente, la resina de acrilato que se emplea es aniónica y se estabiliza por medio de un agente emulsionante aniónico opcionalmente en mezcla con un agente emulsionante no iónico. Las partículas de resina de la emulsión suelen tener por lo común un tamaño medio de partícula de aprox. 1-2 micras y un peso molecular de aproximadamente 100.000.

10. -----

15. -----

Los acrilatos que pueden usarse incluyen aquellas emulsiones que se venden bajo los nombres de Revertex A 165, A 167, A 272, A 274, A 275, A 277 y ET 209 (Revertex Limited) Ucar Latex 878, 891 y 893 (Union Carbide), Breon Latex 2671E2 y 2570X5, Primal AC33, AC55, B15, B85, LC40, HA20, HA24 y E269 (Rohm & Haas) y Vinacryl 7172 (Vinyl Products Limited).

20. -----

25. -----

407506⁴ 00



El proceso se aplicará en general a lana en que se hallen presentes contaminantes de materia oleosa o grasa residual hasta una cantidad de menos de 0,8% en peso y preferiblemente comprende las siguientes operaciones: (no necesariamente en este orden): - - - - -

- 5. (1) oxidación de la superficie de las fibras de lana mediante una cloración parcial con una solución acuosa a un pH inferior a 6,5 que contenga cloro activo para dar un peso de cloro disponible del orden de 0,5 a 2,0% o.w.w.;
- 10. (2) eliminación, en la lana, del cloro no reaccionado, tratándola con una solución acuosa a un pH del orden de 4 a 10 que contenga sulfito o bisulfito sódicos; - - - - -
- 15. (3) aplicación a la lana de una composición acuosa que contenga la mezcla de resina a un pH del orden de 2 a 9 para dar un peso de resina sobre la lana del orden de 0,5 a 5,0% o.w.w., siendo la composición de resina una emulsión de un copolímero de acrilato, reticulable y una resina catiónica soluble al agua para catalizar la reticulación del acrilato, por ejemplo una resina poliamida/epiclorohidrina o polietilenoimina; y - - - - -
- 20. (4) a continuación, adición de una base para llevar el pH de la solución o dispersión a por lo menos 6, secado la lana y endurecido de la resina a una temperatura del orden de 50 a 120°C. - - - - -

25. Las emulsiones de resina poliacrilato preferidas



407506

pueden formar películas que pueden ser duras, semiduras o flexibles y elastoméricas; de 4 a 6 partes en peso de sólidos de la resina de acrilato son las que se usan con preferencia por parte de la resina poliamida/epiclorohidrina. La razón

5. óptima para cualquier par de resinas dadas puede determinarse por simple ensayo y experimentación, pero hay que elegir-las de modo que (a) la emulsión sea estable y no se escinda, (b) exista suficiente resina catiónica presente para asegurar un adecuado agotamiento de la emulsión de acrilato sobre la

10. lana, (c) exista suficiente resina catiónica presente para catalizar la reticulación de los acrilatos. Las etapas (2) y (3) del proceso anterior pueden ser llevadas a cabo en cualquier orden y el procedimiento puede realizarse ya sea por partidas, ya sea en forma semicontinua o continua. - - - -

15. Puede ser preciso un lavado preliminar a la cloración, como primera etapa en el proceso, a fin de quitar el exceso de aceite de tratamiento. Si existe más de 0,8% de aceite presente en el material que ha de tratarse, es deseable quitar el aceite, en cuyo caso pueden utilizarse las técnicas convencionales. - - - - -

20.

La invención se ilustra por medio de los siguientes ejemplos: - - - - -

EJEMPLO I

25. Se prepararon emulsiones que contenían resinas de poliacrilato reticulables que tenían las composiciones A-E in

407506

4 00



dicadas en la Tabla II, de manera convencional, usando persulfato amónico como iniciador. Las emulsiones tenían un contenido de sólidos de aproximadamente 45% y se estabilizaron usando una mezcla de dos surfactantes aniónicos de dialquilsulfosuccinato. - - - - -

5.

Se aplicaron algunas resinas de poliacrilato en un proceso por partidas a un género jersey simple de lana de 2/28's, con el siguiente método: - - - - -

Lavado

10.

El lavado se realizó cuando el género tenía un contenido de aceite superior a 0,8% en peso. El líquido de lavado contenía 1 ml/litro de un producto de condensación de octil y nonil fenoles con óxido de etileno Lissapol NX y 5g/litro de sal de Glauber y se efectuó el lavado durante 10 minutos a 40°C. - - - - -

15.

Cloración

Se preparó un baño con una relación líquido:material de 40:1 con el siguiente contenido: - - - - -

20.

| | |
|-------------------------|-----------|
| Manoxol N | 0,5 g/l |
| Acido clorhídrico (35%) | 2,5 ml/l |
| Melafix CH | 1% o.w.w. |

El baño tenía un pH de 1,5 - 2,0 y se mantuvo a 20°C. Se añadió 1,3% de cloro sobre el peso del material, en forma

407506

4 00



de hipoclorito sódico durante un período de 15 minutos. Se prosiguió la cloración por otros 15 minutos. Se añadió luego (1% o.w.w) una solución de metabisulfito sódico (60-64%) y se agitó el líquido durante 10 minutos, siendo el pH del orden de 2,5 - 3,0. - - - - -

5.

Aplicación de resina

Se preparó una emulsión que contenía 0,4% de sólidos o.w.w. de una resina poliamida/epiclorohidrina (Hercosett 57) y 2,25% de sólidos o.w.w. de un poliacrilato, como sigue.

10. A la cantidad requerida de la emulsión de poliacrilato se añadió 5% o.w.w. de agua con 1% en peso de un agente humedecante no iónico (Lissapol NX). Se agregó una mezcla íntima de Hercosett y 1% o.w.w. de Lissapol NX, se agitó la mezcla y luego la mezcla resultante se diluyó más con agua 1:1. - - -

15. Se aplicó la emulsión por agotamiento al género clorado en un baño de una relación líquido:género de 40:1 durante un período de 10 minutos con agitación, a un pH del orden de 3-5. Se añadió luego un agente suavizante (2% o.w.w.) y se prosiguió la agitación durante otros 5 minutos.

20. Luego se llevó el pH del baño al orden de 7,5-8 por adición de carbonato sódico y el material tratado fue extraído del baño, se pasó al hidroextractor y se secó en un secador de tambor durante 15 minutos, a aproximadamente 90°C, para endurecer la resina. - - - - -

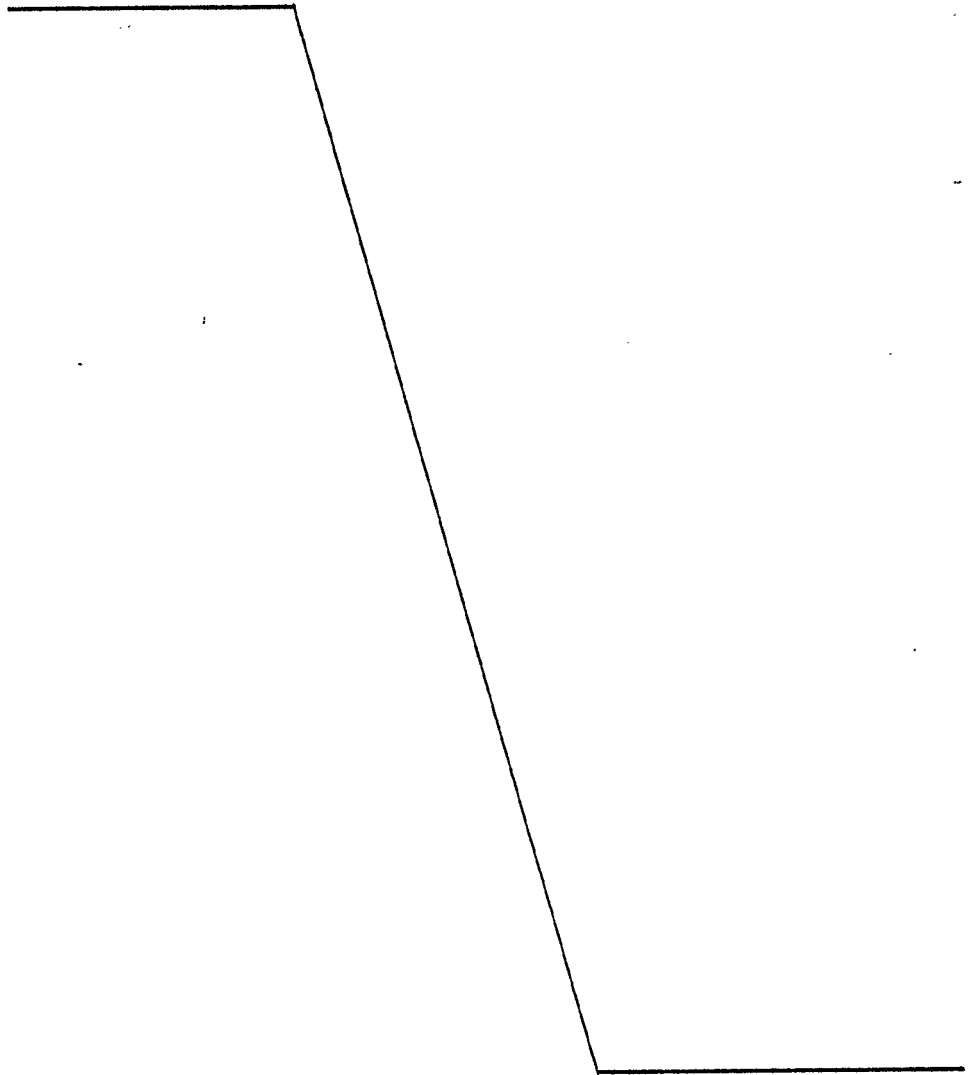
25. El género tratado se lavó durante 1 hora en una má



407506

quina lavadora de ensayo CUBEX (marca registrada) de 15 litros a una temperatura de 40°C, una relación de líquido:género de 15:1 y un pH de 7. Si los resultados eran satisfactorios, se proseguía el lavado durante otras dos o tres horas.

5. Los resultados obtenidos fueron los que se indican en la Tabla III. - - - - -



407506

T A B L A II

Las resinas de poliacrilato se derivaron de las siguientes mezclas de monómeros

| Emulsión de resina poliacrilato | Las resinas de poliacrilato se derivaron de las siguientes mezclas de monómeros | | | | | | |
|---------------------------------|---|---------------|---------------|----------|-------------------|-------------------|---------------|
| | Etilacrilato | Butilacrilato | Acrilonitrilo | Estireno | Acido metacrílico | N-metilacrilamida | Metacrilamida |
| A | - | 65 | 5 | 25 | 1,6 | 1,7 | 1,7 |
| B | 85 | - | 10 | - | 1,6 | 1,7 | 1,7 |
| C | - | 85 | 10 | - | 1,6 | 1,7 | 1,7 |
| D | - | 85 | 10 | - | 5 | - | - |
| E | - | 85 | 10 | - | - | 5 | - |



407506

T A B L A III

| Emulsión | % Area encogimiento por fieltramiento | | |
|----------|---------------------------------------|----------------|----------------|
| | 1 hora lavado | 2 horas lavado | 3 horas lavado |
| A | 0 | 0 | -2 † |
| B | 0 | 3 | 5 |
| C | 0 | 2 | 4 |
| D | 2 | 5 | 6 |
| E | 1 | 4 | 8 |

† una cifra negativa (-) indica un aumento del area de la muestra lavada.



407506



EJEMPLO II

Se trató el género de punto de lana como se describe en el Ejemplo I con las siguientes emulsiones de acrilato, que se expenden en el comercio, que contienen grupos reticulables y Hercosett 57 soluble al agua. En cada caso, el endurecido se efectuó a 90°C dentro de un período de 15 minutos sin que tuviera lugar ningún amarilleamiento significativo de la lana: - - - - -

5.

Revertex A 275: Una emulsión aniónica de un copolímero acrílico autorreticulable de contenido de sólidos 45,5% y que se cree que contiene 5% de unidades reticulables derivadas de un monómero aniónico. La emulsión puede endurecerse hasta dar una película moderadamente flexible y no pegajosa, de dureza Shore (20°C) 42, resistencia a tracción 900 libras/pulgada cuadrada (aprox., 63.270 g/cm²) y alargamiento a ruptura de 600%. - - - - -

10.

15.

Revertex A 272: Una emulsión similar a Revertex A 275 pero endurecible hasta dar una película flexible blanda similar a caucho. - - - - -

20.

Revertex A 167: Una emulsión aniónica de un polímero acrílico autorreticulable de contenido de sólidos 50,0% endurecible hasta dar una película rígida, resiliente, de alta resistencia a tracción, de dureza Shore (20°C) 93, resistencia

25.



407506

a tracción 1730 libras/pulgada cuadrada (aprox. 121.619 g/cm²) y alargamiento a ruptura 200%. - - - - -

5. Revertex A 165: Una emulsión aniónica de contenido de sólidos 50% similar a A 275 pero con una dureza Shore 46, resistencia a tracción 300 libras/pulgada cuadrada (aprox. 21.090 g/cm²) y alargamiento a ruptura 275%. - - - - -

10. Primal E 269: Una emulsión de acrilato aniónica, que tiene grupos reticulables y un contenido de sólidos de 46%. La rigidez de la película se mide por T₃₀₀ (es decir la temperatura en que una película secada al aire tiene un módulo de torsión de 300 kg/cm²) de + 7°C. - - - - -

15. Primal HA 24: Una emulsión acrílica aniónica autorreticulable, de contenido de sólidos 45% endurecible hasta dar una película relativamente blanda (T₃₀₀ + 7°C). - - - - -

20. Primal HA 20: Una emulsión acrílica reticulable aniónica, modificada químicamente para mejorar la resistencia a la llama y que tiene un T₃₀₀ de + 29°C. -

Breon Latex 2671)
Breon Latex 1574) Emulsiones acrilato aniónicas reticulables.
Breon Latex 2570)

25. Los géneros tratados con resina (resina acrilato + Hercosett) se sometieron a ensayo de resistencia al encogimiento, como se

407506



describe en el Ejemplo I, con los siguientes resultados: -

T A B L A IV

| Resina acrilato | Area encogimiento (%) | | |
|---------------------|-----------------------|------|------|
| | 1 h. | 2 h. | 3 h. |
| 5. Revertex A 275 | -3 | -2 | -2 |
| Revertex A 272 | 4 | 9 | 17 |
| Revertex A 167 | -1 | 0 | 2 |
| Revertex A 165 | 2 | 7 | 11 |
| Primal E 296 | 0 | 4 | 6 |
| 10. Primal HA 24 | 7 | 9 | 13 |
| Primal HA 20 | -4 | 6 | 8 |
| Breon Latex 2671 EZ | 3 | 5 | 8 |
| Breon Latex 1574 | 2 | 11 | 19 |
| Breon Latex 2570 | 2 | 2 | 5 |

15.

EJEMPLO III

El ejemplo siguiente ilustra el tratamiento de resistencia al encogimiento de prendas de vestir hechas con lana Botany, en el cual las prendas son cloradas, tratadas con resina y luego teñidas sin ninguna etapa anterior de secado.

20.

Este ejemplo ilustra también que las prendas pueden ser devueltas al baño de tinte durante sucesivos períodos de tiempo sin que tenga lugar ningún fieltramiento significativo. Se



407506

empleó el método siguiente para el ensayo de encogimiento de prendas de lana Botany nº 2/32's 27. - - - - -

Antiarrugado

- 5. Se preparó un baño a ebullición conteniendo 3% (o.w.w.) de metabisulfito sódico y 1 g/l de detergente no iónico. Se sumergieron las prendas y se trataron con agitación durante 5 minutos. Se detuvo la agitación y se mantuvieron las prendas sin agitación otros 10 minutos. - - - - -

Lavado

- 10. Se realizó el lavado con prendas que tenían un contenido de aceite superior a 0,8%. El líquido de lavado contenía 1 ml/l de Lissapol NX y 5 g/l de sal de Glauber y el lavado se efectuó durante 10 minutos a 40°C. - - - - -

Cloración

- 15. Se preparó un baño con una relación de líquido a material de 40:1, que contenía lo siguiente: - - - - -

| | |
|-------------------------|----------|
| Acido clorhídrico (35%) | 2,5 ml/l |
| Melafix CH 1% (o.w.w.) | |

- 20. El baño tenía un pH de 1,5 - 2,0 y se mantuvo a 16-20°C. Se añadió 1,8% de cloro disponible (o.w.w.) en forma de hipoclorito sódico, durante un período de 20 minutos con buena agitación. Se prosiguió la cloración otros 20 minutos, también con buena agitación. Se añadió luego (1% o.w.w.)



407506

una solución de metabisulfito sódico (60-64%) y se agitó el líquido. - - - - -

Aplicación de resina

5. Se preparó una emulsión que contenía 0,5% de sólidos (o.w.w.) de Hercosett 57 y 2,5% de sólidos (o.w.w.) de un polímero acrilato aniónico (Revertex ET 209) como sigue:

10. A la cantidad requerida de emulsión de acrilato se añadió 5% (o.w.w.) de agua y 1% (o.w.w.) de Lissapol NX. Se agregó una mezcla íntima de Hercosett 57 y Lissapol NX (1% o.w.w.) y se agitó la mezcla y luego se diluyó con agua. - -

15. La emulsión se aplicó por agotamiento al género clorado en un baño con relación de líquido a género de 40:1 durante un período de 10 minutos, con agitación, a un pH del orden de 3-5. Luego se llevó el pH del baño al orden de 7,0-7,5 por adición de bicarbonato sódico. - - - - -

Teñido

Las prendas se tratarón, en un nuevo baño, con los siguientes productos: - - - - -

20. 1% (o.w.w.) Albegal B
5% (o.w.w.) Sal de Glauber
2% (o.w.w.) de un tinte de batán ácido se agregaron luego y se elevó la temperatura del baño de 30°C a 60°C a razón de 1½°C por minuto. Se mantuvo la

407506

4 OCT. 1972



5. temperatura a 60°C durante 20 minutos y luego se subió a 100°C a la misma velocidad. Se prosiguió la ebullición hasta que el tinte presentó un agotamiento satisfactorio. Se bajó luego la temperatura a 80°C cuando se aplicó 3% (o.w.w.) de un reblandecedor (Crosoft SW). Se repitió el proceso con otras prendas que fueron devueltas al baño de tinte en períodos sucesivos. Después de teñida, la lana pasó al
10. hidroextractor, fue secada y se hicieron los ensayos de encogimiento por fieltramiento como ya se ha descrito. - - - - -

| 15. | Resultados | % Area de encogimiento por fieltramiento | | |
|-----|--|--|----|----|
| | | 1h | 2h | 3h |
| | No tratada | 52 | - | - |
| | Clorada | 42 | - | - |
| | Clorada + resina sin secar antes de lavar | 35 | - | - |
| 20. | Clorada + resina, teñida a 60°C sin secar antes de lavar | 15 | - | - |
| | Clorada + resina, teñida a 100°C 1 h sin secar antes de lavar | 11 | 17 | - |
| 25. | Clorada + resina, teñida a 100°C 6 h sin secar antes de lavar | 7 | 9 | 15 |
| | Clorada + resina, teñida a 100°C 10 h sin secar antes de lavar | 3 | 4 | 7 |

3-2-75

407506



EJEMPLO IV

Un género de punto de lana Shetland se trató como se describe en el Ejemplo I con cloro y luego con una mezcla Hercosett 57 y Revertex A 275. Se ensayaron muestras de material en varias etapas durante el proceso o que sólo habían recibido tratamiento parcial, en cuanto al encogimiento por fieltro, como antes, con los resultados siguientes: -

| 10. | Tratamiento | % Area de encogimiento por fieltro | | |
|-----|--|------------------------------------|-----------|-----------|
| | | 1h lavado | 2h lavado | 3h lavado |
| | No tratada | 45 | - | - |
| | Clorada | 35 | - | - |
| | Clorada + 0,4% o.w.w. Hercosett 57 | 15 | - | - |
| 15. | Clorada + 2,25% o.w.w. Revertex A 275 | 30 | - | - |
| | Clorada + 0,4% Hercosett 57 + 2,25% Revertex A 275 | 2 | 1 | 3 |

20. De los resultados anteriores, puede constatarse que sólo se observa una pequeña reducción en encogimiento por fieltro en el lavado cuando el género es sólo clorado, o bien clorado y subsiguientemente tratado solamente con una resina acrilato o poliamida/epiclorohidrina. No obstante, cuando el tratamiento de cloración es seguido por tra

25.

407506

4 OCT. 1972



tamiento con una mezcla de las resinas, se obtiene un grado muy alto de resistencia al encogimiento por fieltramiento.

EJEMPLO V

5. Se repitió el Ejemplo II excepto que el pretratamiento de oxidación fue realizado con peróxido de hidrógeno en vez de agente clorante. Se llevó a cabo la oxidación por partidas, usando una solución acuosa que contenía 0,7% en peso/volumen de peróxido de hidrógeno y 5g/l de Lapotex PC a una relación de líquido de 1:20 a una temperatura de 50°C durante 1 hora. El género tratado presentó estabilidad dimensional satisfactoria en el ensayo de lavado estandard. - - -

10.

EJEMPLO VI

15. Se repitió el método general del Ejemplo II para una serie de ensayos usando prendas de punto confeccionados con lana Shetland, lana de cordero y lana Botany, excepto que en algunos casos el grado de cloración fue 0,5% o.w.w. y no de 1,3% o.w.w. y que se empleó polietilenoimina en el baño de tratamiento con resina en vez de la resina poliamida/epiclorohidrina. En cada ensayo, el baño de resina contenía

20. 2,25% o.w.w. de Revertex ET 209 y 0,14% de sólidos o.w.w. de polietilenoimina. Se ensayaron los géneros tratados lavándolos como antes. Los resultados obtenidos se indican en la tabla siguiente: - - - - -

407506



| Género | Area de encogimiento por fieltramiento % | | |
|----------------------------|--|-----|-----|
| | 1 h | 2 h | 3 h |
| Shetland 0,5% cloro | 2 | -9 | 1 |
| Shetland 1,3% cloro | 3 | 3 | 5 |
| Lana de cordero 0,5% cloro | -1 | 4 | 3 |
| Lana de cordero 1,3% cloro | 5 | 3 | 3 |
| Botany 0,5% cloro | 27 | - | - |
| Botany 1,3% cloro | 0 | 1 | 1 |

5.

10.

EJEMPLO VII

Este ejemplo ilustra el uso del procedimiento de la invención para el tratamiento continuo de cinta de lana peinada. - - - - -

15.

Una cinta de lana peinada, lavada o descrudada, que tenía un contenido de aceite no superior a 0,5% en peso, se hizo pasar a un tanque de cloración que contenía la siguiente solución acuosa: - - - - -

20.

| | |
|---------------------------------|---------|
| Acido sulfúrico | 2,5 g/l |
| Detergente no iónico (Speedwet) | 2,5 g/l |
| Cloro | 0,3 g/l |

La cinta peinada, al avanzar por el tanque de tratamiento, pasa por encima de un rodillo loco, y luego a tra

407506

4 00



- vés de una serie de dos o más pares de cilindros exprimidores distanciados entre sí de 8 a 10 metros y colocados de modo que la cinta al avanzar a través de los cilindros exprimidores estaba mantenida por debajo de la superficie de la solución de cloración. A fin de obtener la circulación óptima de solución de cloración a través de la mecha, la cinta puede hacerse pasar además por encima de un tambor aspirador para que aspire la solución de cloración a través de la cinta, siendo devuelta la solución aspirada a través del tambor al tanque de cloración. Después de la cloración, la mecha fue pasada a través de un par de cilindros exprimidores situado encima del tanque para devolver al tanque la solución de cloración arrastrada. - - - - -
- 5.
- 10.

- La cinta clorada fue hecha pasar luego a un segundo tanque en que se aplicaron las resinas a la lana. El tanque contenía una composición acuosa que comprendía: - - - -
- 15.

| | |
|----------------|----------|
| Revertex A 275 | 4 g/l |
| Hercosett 57 | 0,8 g/l. |
| Acido acético | 2,0 g/l |

- La cinta tratada con resina fue hecha pasar luego a un tercer tanque en el que se neutralizó el exceso de cloro y se llevó el pH a 9. El tanque contenía una solución acuosa compuesta de: - - - - -
- 20.

| | |
|------------------|--------|
| Carbonato sódico | 10 g/l |
| Sulfito sódico | 5 g/l |

25.

407506



La cinta tratada y neutralizada pasó a un cuarto tanque que contenía: - - - - -

- 5. Bicarbonato sódico 10 g/l
- Suavizador no iónico (Mystolube S) 2,5 g/l

- 10. Después del cuarto tanque la cinta tratada se secó al aire a 100-120°C durante aproximadamente 1 minuto, y la cinta secada pasó a un peinado con gill a un estiraje máximo de 1,5 a fin de devolver la cinta a una condición de trabajo adecuada. Con la cinta pasada por gill se hiló un hilo y con el hilo se tejió un género de punto de 2/5's, de factor cubriente 1,1. El género de punto se sometió a ensayo de resistencia a encogimiento por lavado, como antes, y presentó un área de encogimiento por fieltramiento de 0,1 y 4% después
- 15. de 1, 2 y 3 horas de lavado respectivamente. - - - - -

EJEMPLO VIII

- 20. Se trató lana suelta en una máquina de teñir en bobina, con hipoclorito sódico acidulado a pH 2 para dar 1,8% (o.w.w.) de cloro sobre el peso de lana. Se aplicó a la lana una emulsión acuosa que comprendía Revertex ET 209 (2,25% o.w.w.) y Hercosett 57 (0,4% o.w.w.) por agotamiento. Luego se aplicó 3% de un suavizante (Irgavel S) y se pasó la lana tratada al hidroextractor y se secó al aire a 90°C.
- 25. Luego se fabricó en punto de cinta, usando hilo de lana tratada con resistencia al encogimiento para el género de base de un género de forro de prendas que podía lavarse repetida-

407506



mente en lavadora. - - - - -

EJEMPLO IX

5. Se trató un material de manta de lana pura en una tina de teñir con aspadera, por el método general del Ejemplo VIII. La manta tratada podía lavarse en lavadora sin de terioro inaceptable ni encogimiento por fieltramiento. - - -

N O T A

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

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

1.- Procedimiento para hacer a las fibras queratínicas resistentes al encogimiento por afieltrado, caracterizado porque, comprendiendo tratar las fibras con un agente oxidante y con una composición polimérica, ésta es una composición acuosa que comprende una pequeña proporción de una resina catiónica soluble al agua y una proporción importante de un copolímero acrílico en dispersión capaz de reaccionar con la resina catiónica. - - - - -

20. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la resina catiónica soluble al agua es el producto de reacción de un compuesto polimérico que contiene grupos amínicos secundarios con un compuesto capaz de introducir iones hidroxiacetidinio, grupos N-glicidilo o grupos

mgc

407506



que contienen átomos de cloro sustituibles. - - - - -

5. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque el copolímero de acrilato comprende una proporción importante de unidades poliméricas derivadas de acrilato de etilo o butilo y 1-5% de unidades derivadas de ácido acrílico o ácido metacrílico, acrilamida o N-metilolacrilamida. - - - - -

10. 4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque hay presentes 4-6 partes en peso de sólidos de copolímero acrilato por parte de la resina poliamida/epiclorohidrina. - - - - -

15. 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la lana en que se hallan presentes contaminantes de materia oleosa o grasa en una cantidad inferior a 0,8% en peso es tratada por: a) oxidación de la superficie de las fibras de lana mediante una cloración parcial con una solución acuosa a un pH inferior a 6,5 que contenga cloro activo para dar un peso de cloro disponible del orden de 0,5 a 2,0% en peso sobre el peso de la lana; b) antes o después de la etapa (c), eliminación, en la lana, del cloro no reaccionado, tratándola con una solución acuosa a un pH del orden de 4-10 que contenga sulfito o bisulfito sódico; c) aplicación a la lana de una composición acuosa que tenga un pH del orden de 2 a 9 y que contenga suficiente copolímero de acrilato reticulable y una resina catiónica soluble al agua capaz de catalizar la reticulación del copolímero de acrilato.

mE

407506

4 OCT



to para dar de 0,5 a 5,0% en peso de resina sobre el peso de lana; d) a continuación, adición de una base para llevar el pH de la composición acuosa a por lo menos 6, secado de la lana y endurecido de la resina a una temperatura del orden de 50 a 120°C. - - - - -

5.

6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque las fibras queratínicas son además teñidas, sometiendo las fibras tratadas sin secado intermedio a un proceso de teñido. - - - - -

10.

7.- "PROCEDIMIENTO PARA HACER A LAS FIBRAS QUERATINICAS RESISTENTES AL ENCOGIMIENTO POR AFIELTRADO". - - - - -

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

BARCELONA, - 4 OCT. 1977

F. A. M. CURELL SUÑOL

Mra. Llanu

mce

mpm.