



423983

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE FORMULACIONES DE AGENTES PARA EL ACABADO TEXTIL, ESTABLES EN LOS HIDROCARBUROS HALOGENADOS", a favor de la firma suiza CIBA-GEIGY AG., residente en BASILEA (Suiza)

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a nuevas formulaciones, estables en los hidrocarburos halogenados, de agentes para el acabado textil, al empleo de ellas para preparar baños orgánicos destinados al acabado de materiales y asimismo al material acabado con estas formulaciones.

5.

Las formulaciones de agentes de acabado textil (como las de aclaradores ópticos y las de colorantes) en forma sólida o líquida son conocidas. Estas formulaciones están orientadas hacia una determinada forma comercial del agente de acabado textil teniendo en cuenta la ulterior finalidad de empleo de esta forma comercial. De una parte,

10.



las formulaciones conocidas hasta ahora para usar en baños acuosos son impropias para el baño orgánico, mientras que de otra parte las formulaciones conocidas hasta ahora para usar en baños orgánicos contienen a veces materias de lastre,

5. tre, como "disolventes extraños, que, por ejemplo, repercuten desventajosamente en un proceso orgánico continuo de acabado textil, y especialmente en la regeneración del verdadero disolvente (por ejemplo, del percloroetileno).

10. Existía pues la necesidad, especialmente en el aspecto de la utilización en máquinas para disolventes específicos y sobre todo en máquinas de funcionamiento continuo para el acabado de materiales, de crear formulaciones que pudieran emplearse sin problemas en dichas máquinas para disolventes específicos, formulaciones que constituyeran
15. formas comerciales pobres en lastre y que no contuvieran disolventes "extraños a la máquina", para que el trabajo con tales formulaciones transcurriera sin riesgos para la máquina y para el substrato, sin afectar al ambiente y además favorablemente en el aspecto de los costes.

20. Estas formulaciones deberían hallarse por lo tanto en una forma comercial que además de buena manejabilidad y buena estabilidad de almacenamiento llenara aún otras condiciones, sobre todo en el aspecto de los procesos de empleo continuos; por ejemplo, que no contuviera aditivos ni disolventes que pudieran perturbar el sistema de regeneración con
25. enriquecimientos corrosivos, formadores de aceótropos, decomponibles; explosivos o inflamables. Los productos deberían además estar formulados de modo que el sistema de regeneración de la máquina no se recargara con agentes químicos, disol



1975

- ventes o que actúen desestabilizando el disolvente básico o bien aumentando en las aguas residuales el contenido, por ejemplo, de percloroetileno. En calidad de aditivos que se han de excluir en la formulación se consideran pues los
5. alcoholes de punto de ebullición bajo, los ácidos carboxílicos, los ésteres y las amidas de ácido carboxílico, los hidrocarburos alifáticos o aromáticos y también los hidrocarburos clorados que no se empleen en el sistema de regeneración de las máquinas. Por otra parte, las formulaciones
10. no deberían contener tampoco ningún producto que quede en el material de fibra o que actúe tóxicamente, perjudicando a las fibras, aumentando el ensuciamiento, facilitando la inflamación, empeorando las propiedades de solidez, etc. Tampoco deberían conducir, en el curso consecutivo del procedimiento, a fenómenos perturbadores, como
15. formación de humos o de gotas de condensación durante los tratamientos térmicos de las telas, ni actuar en forma hidrofobante, ni afectar negativamente la calidad del estampado en el proceso de estampación siguiente, etc. Pero tampoco
20. deben ocasionar los aditivos de la formulación trastorno ninguna durante la destilación de los baños; por ejemplo, no deben descomponerse formando productos venenosos, corrosivos ni explosivos.

- La DOS 2.256.598, por ejemplo, describe preparados
25. colorantes que contienen colorante de dispersión finamente molido, un compuesto de polímero bajo soluble en hidrocarburo halogenado y un compuesto orgánico inerte, no volátil. Estos preparados, a causa de su contenido de compuestos orgánicos no volátiles, como aceite de parafina,



parafina dura o cera de abejas, no satisfacen, por ejemplo los criterios expuestos antes, ya que producen en el género efectos indeseados (por ejemplo, efectos de repulsión del agua) y además afectan negativamente a la inflamabilidad y a las propiedades de antiensuciamiento y desprendimiento de la suciedad de los materiales textiles. Por otro lado, desde el punto de vista de la seguridad industrial estos productos deben estimarse como desfavorables, porque, por ejemplo, forman con el aire mezclas explosivas.

5. Por las DOS 2.041.023, 2.041.024 y 2.041.033 se conocen también preparados para teñir y acabar materiales poliméricos en disolvente orgánico (por ejemplo, en percloroetileno). Estos preparados están constituidos por dispersiones estables y desfloculadas de colorante molido

10. o agente de acabado molido más un agente desfloculador (por ejemplo, poliurea). Pero tales preparados, una vez secados, no presentan ninguna capacidad de redispersión y además las poliureas sólo son limitadamente solubles en el percloroetileno, por lo que resulta necesario el empleo conjunto de auxiliares de la disolución (por ejemplo, acetato de butilo), entre otros. Sin embargo, los disolventos de esta clase son objetables desde el punto de vista de la seguridad industrial.

15. Ahora se han desarrollado nuevas formulaciones líquidas para los agentes de acabado textil, las cuales satisfacen los criterios indicados antes y tienen la mejor aptitud para la aplicación continua a partir de disolventes orgánicos, en particular de percloroetileno.

20. Estas nuevas formulaciones de agentes para el



acabado textil son estables y líquidos y contienen:

- a) de 5 a 80 % en peso de un agente para el acabado textil,
- b) de 15 a 90 % en peso de un hidrocarburo halogenado
5. c) de 5 a 40 % en peso de un agente retentor de la humedad y
- d) de 0,3 a 8 % en peso de un espesante.

En estas formulaciones, los agentes para el acabado textil según a) son en particular aclaradores ópticos, productos de apresto y colorantes. Los aclaradores ópticos pueden pertenecer a las más diversas clases químicas. Se trata, por ejemplo, de derivados del ácido diaminoestilben-disulfónico, derivados de diestiril-4,4-difenilo, de benci-dina, de bencimidazol, de dibencimidazol y de difenilimida-zolona, derivados de la 4-alcoxi- o 4,5-dialcoxi-1,8-nafta-limida, derivados de oxazol (preferentemente, de benzoxazol), 15. de oxacianina y de 1,3-difenilpirazolina y asimismo de cumarinas (preferentemente tipos 3,7-substituidos, como, por ejemplo, cumarinas 3-fenil-7-substituidas o 4-metil-7-dial-quileminocumarinas). 20.

En concepto de productos de apresto entran en cuenta los más diversos; por ejemplo, agentes mateadores en forma de pigmentos inorgánicos a base de dióxido de tita-nio o dióxido de silicio. Pero también fungistáticos, bacte-ricidas, hidrofobantes, oncolantes, antiestáticos, apresta-dores y suavizadores del tacto, etc. 25.

En calidad de colorantes pueden utilizarse las más diversas clases colorísticas, como, por ejemplo, colo-rantes ácidos, colorantes catiónicos, colorantes directos, co-



lorantes de dispersión, colorantes reactivos y colorantes de tina.

- En el caso de los hidrocarburos halogenados, preferentemente alifáticos, que entran en cuenta según b) se trata primordialmente de los hidrocarburos que se utilizan como medio para los baños en el acabado textil. Son éstos sobre todo hidrocarburos alifáticos clorados, como el tricloroetileno, el 1,1,1-tricloroetano y principalmente el tetracloroetileno (percloroetileno), lo mismo que hidrocarburos de halogenación mixta, como, por ejemplo, el 1,1,2,2-tetrafluoro-2,2,1-tricloroetano (Frigen 113).

- Los agentes retentores de la humedad referidos como componente c) sirven para impedir el desecamiento de la formulación, de modo que las crostas en los bordes puedan ser devueltas a la formulación. Estos agentes retentores de la humedad deben además ser solubles en el hidrocarburo según b) y tener punto de ebullición alto, actuar sobre la formulación rebajando la tensión de vapor, no formar ningún azeótropo con el hidrocarburo según b) y, en las concentraciones de uso, no afectar perjudicialmente al sustrato textil, ni siquiera en los pasos de elaboración siguientes. Como sustancias que presentan estas propiedades cabe señalar principalmente: los glicoles, como el 2-metil-2,4-pentandiol; los ésteres de ácido ftálico, como el éster dimetílico, el dibutílico y el dicitclohexílico; los derivados de alquifenilo etoxilados, como 4-nonilfenol . 9 ó 35 de óxido de etileno; los alcoholes grasos etoxilados, como alcohol estearílico . 35 de óxido de etileno; los derivados de urea alquilados, como la tetrametilurea; los polímeros de bloque a base

21 ENE. 1975

- de óxido de etileno y óxido de propileno, como los que se conocen, por ejemplo, con la designación comercial de "Pluronic^(R)", de los que entran en cuenta especialmente los tipos "L" y "P", que tienen buena solubilidad en los hidrocarburos alifáticos halogenados, como L 44, L 72 y L 121; los derivados polioxialquilénicos de la etilendiamina, conocidos con el nombre "Tetronic" (por ejemplo, Tetronic 1101, 1102, 1501 y 1502); y los polipropilenglicoles y derivados de óxido de polipropileno de compuestos que reaccionan con el óxido de propileno, como, por ejemplo, glicerina, pentaeritrita y trimetilpropano.
- 5.
- 10.

- Los espesantes utilizables conforme a este invento según b) deben producir la estabilidad en almacenamiento de la formulación, tener buena solubilidad en los hidrocarburos según b) y suscitar, ya en pequeñas cantidades, el aumento de la viscosidad. Entran en cuenta, por ejemplo polímeros lineales y ramificados de diversas clases; por ejemplo, derivados de celulosa, como las acilcelulosas con alto grado de acilación (por ejemplo, acetil- o butil-celulosa), etilcelulosas de diferentes grados de eterificación, preferentemente las que tienen un contenido de etoxilo de 47 a 55 %, o respectivamente de diverso peso molecular, por ejemplo tipos de etilcelulosa como los que se expenden en el comercio, de la firma Hercules (etilcelulosa de los tipos N ó T, como N 200, T 50 y T 200) o de la firma Dow Chemical Co (Ethocel^(R) Standard), lo mismo que, preferentemente, sales amónicas de sulfato de celulosa de peso molecular alto, como las que se describen en la patente norteamericana 3.637.520. Estos productos se hallan en el comercio con la designación, entre
- 15.
- 20.
- 25.



otras, de "Soloid" (de la firma Kelco C^o, Estados Unidos).
Entran igualmente en cuenta los polietilenos de peso molecular apropiado, como, por ejemplo, Hoechstwachs^(R) PAD 521, 522, etc.

5. Formulaciones muy valiosas, aptas para la aplicación continua de agentes para el acabado textil, contienen:

- a) 15 a 40 % en peso de un aclarador óptico o de un colorante,
- 10. b) 50 a 70 % en peso de tetracloroetileno,
- c) 5 a 15 % en peso de un agente retentor de la humedad (en particular, 2-metil-2,4-pentandiol) y
- d) 1 a 2 % en peso de una sal amónica de sulfato de celulosa de peso molecular alto.

15. La preparación de estas formulaciones se efectúa, por ejemplo, disolviendo, dispersando o emulsionando el agente para el acabado textil en tetracloroetileno o tricloroetileno, por ejemplo, y, para reducir la evaporación y evitar las incrustaciones, añadiendo el agente retentor de la humedad, así como un espesante para la estabilización de la formulación, en las cantidades acordadas con la definición.

20. Las formulaciones de los productos, para mayor conveniencia, se ajustan en el tamaño de las partículas a la finalidad de empleo o a las propiedades de los productos; es decir, para los productos que se usen en dispersiones, se prefieren moliduras finamente dispersas, mientras para los productos que han de ponerse en solución se procuran únicamente dispersiones estables.

25. Las formulaciones conformes a este invento, que



5. por lo tanto pueden hallarse en forma de una solución una dispersión o una emulsión o por amplia exclusión del hidrocarburo halogenado, en forma de una pasta, se distinguen por muy buena estabilidad de almacenamiento durante muchos meses en una escala de temperatura de -5°C a $+45^{\circ}\text{C}$ aproximadamente, se vierten bien y son solubles, dispersables o emulgibles inmediatamente sin formación de grumos ni de estrías.

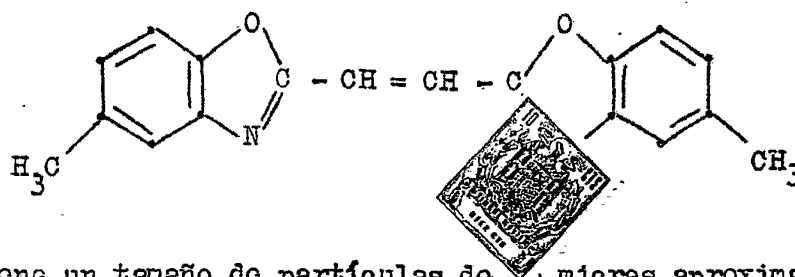
10. Se emplean estas formulaciones particularmente para la preparación de baños orgánicos, especialmente de tetracloroetileno, que a su vez se emplean preferentemente para el acabado continuo de materiales, como, por ejemplo, para el apresto o la aclaración óptica en continuo en máquinas para la limpieza en seco, para teñir materiales textiles y para el tratamiento preliminar de fondos de estampación.

15. Los ejemplos que siguen explican el invento sin establecer limitación. Las temperaturas están expresadas en grados centígrados.

20. A) PREPARACION DE LAS FORMULACIONES

Ejemplo 1

25. Agitando, se disuelven a 40°C en 691 g de percloroetileno 9 g de Soloid (producto de la Kelco Co, de los Estados Unidos), y se produce un fuerte aumento de la viscosidad de la solución. Mezclando bien, se añaden a esta solución 100 g de 2-metil-2,4-pentandiol, y a continuación, agitando bien, se le mezclan 200 g del aclarador óptico de la fórmula



5. que tiene un tamaño de partículas de 50 micras aproximadamente.

La dispersión resultante se vierte muy bien y es estable en el almacenamiento.

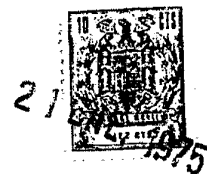
10. Si en lugar de los 100 g de 2-metil-2,4-pentandiol se emplean las mismas cantidades de 4-nonilfenol . 35 de óxido de etileno, o de alcohol estearílico . 35 de óxido de etileno, o de tetranctilurea, éster dimetílico de ácido ftálico, éster dibutílico de ácido ftálico o ftalato de dicitclohexilo, se obtiene igualmente una dispersión flúida, con propiedades de estabilidad y de empleo igualmente buenas.

15. Ejemplo 2

Agitando, se disuelven a 40° en 730 g de perclo-roetileno 20 g de etilcolulosa N 200^(R) (Hercules) y aparece un fuerte aumento de la viscosidad de la solución. Mezclando bien, se añaden a esta solución 100 g de 2-metil-2,4-pentandiol y a continuación, agitando bien, se le mezclan 150 g del aclarador óptico de la fórmula indicada en el Ejemplo 1, que tiene un tamaño de partículas de 50 micras aproximadamente.

25. La suspensión resultante se vierte muy bien y es estable en el almacenamiento.

Si en lugar del aclarador óptico de la fórmula citada se emplean los reseñados en la Tabla 1 que sigue con



la misma formulación en lo demás que en los Ejemplos 1 y 2, se obtienen igualmente dispersiones de muy buenas estabilidad en el almacenamiento.

Tabla 1

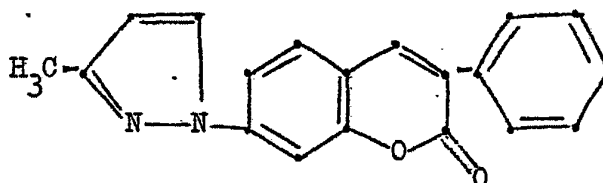
5.	Ejemplo Nº	Aclarador óptico
	3	
10.	4	
	5	
15.	6	



Ejemplo 7

Agitando, se disuelven a 40% en 790 g de percloroetileno 10 g de Soloid. Se mezcla esta solución con 100 g de 2-metil-2,4-pentandiol y se introducen, renovando, 100 g del aclarador óptico de la fórmula

5.

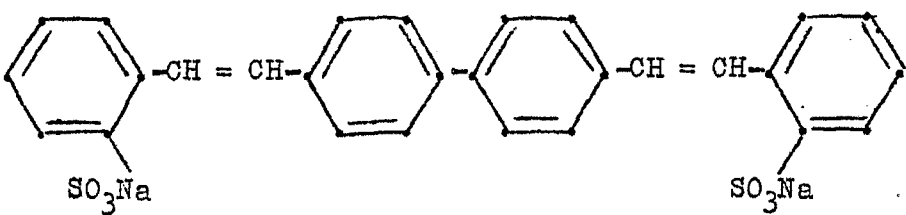
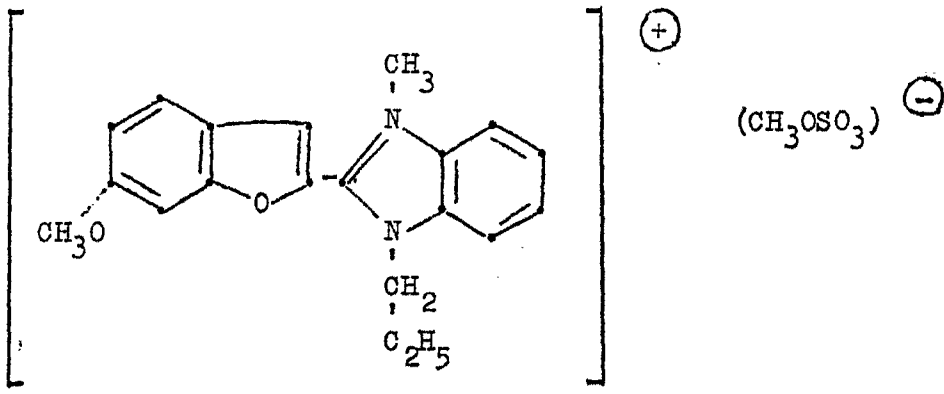
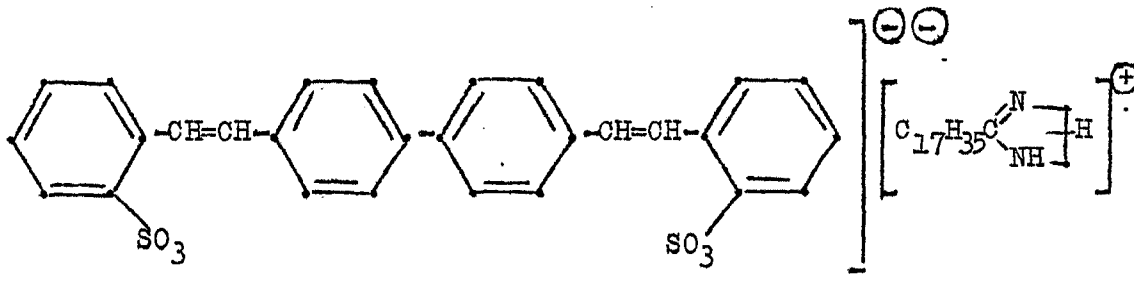


10. (tamaño de las partículas: 40 a 60 micras aproximadamente).
Por último, se trata con 200 g de bolas de vidrio (de 1 1/2 mm aproximadamente de diámetro) la dispersión obtenida y se la sacude en un aparato secudidor o se la muele en un molino de perlas hasta que el tamaño de las partículas del
15. aclarador óptico es solamente de unas 10 micras. Después de separar el agente molturador se obtiene una dispersión viscosa, que se vierte bien y es estable en el almacenamiento.

20. Si en lugar del aclarador óptico de la fórmula indicada antes se emplean los reseñados en la Tabla 2 que sigue, procediendo igual en el resto de la formulación, se obtienen igualmente formulaciones flúidas de muy buena estabilidad en el almacenamiento.



Tabla 2

Ejemplo Nº	Aclarador óptico
8	
9	
10.	



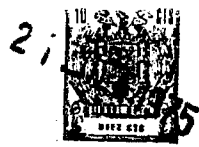
Ejemplo 11

5. Se disuelven en 730 g de percloroetileno 20 g de etilcelulosa caracterizada por un grado de substitución de 2,4 a 2,6 g de grupos de etoxilo por unidad de anhidroglucosa y por una viscosidad de 15 a 250 centipoises de su solución al 5 % en una mezcla de tolueno y etanol 80:20 (por ejemplo, etilcelulosa de los tipos N 22, T 200 o T 50 de la firma Hercules). Se deslíen en la solución viscosa obtenida 100 g de 2-metil-2,4-pentandiol, como agente retentor de la 10. humedad, y luego se dispersan en ella por removimiento con un agitador rápido 150 g del aclarador óptico según el Ejemplo 1,

15. Se obtiene una formulación que se vierte bien y es estable en el almacenamiento, la cual en la concentración de empleo se disuelve en los baños de percloroetileno por simple removimiento.

20. Si en lugar del 2-metil-2,4-pentandiol se emplea la misma cantidad de un producto de adición de alcohol estearílico con 35 moles de óxido de etileno, de un producto de adición de 4-nonilfenol con 35 moles de óxido de etileno, de Pluronic L 44, de Pluronic L 72, de Pluronic L 121, de Tetronic 1101, de Tetronic 1102, de Tetronic 1501, de Tetronic 1502, de éster dibutílico de ácido ftálico, de fatato de dicitclohexilo, de un aducto de óxido de propileno a 25. glicerina con peso molecular de 450 aproximadamente o de un aducto de óxido de propileno a pentaeritrita con peso molecular de 650 aproximadamente, se obtienen igualmente líquidos estables en almacenamiento.

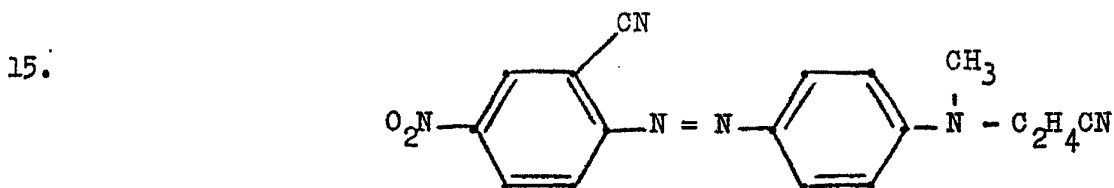
Ejemplo 12



5. Se deslién en 630 g de percloroetileno 300 g de dióxido de titanio (calidad anatasa, de Kronos). Se origina una dispersión en la que, valiéndose de un aparato dispersor (por ejemplo, un aparato Ultra-Turrax), se introduce despacio y con dispersión intensa y constante una dispersión de 20 g de etilcelulosa N 200 (R) (Hercules) en 50 g de 2-metil-2,4-pentandiol. Después de un tiempo de dispersión de 5 minutos aproximadamente, se obtiene una formulación que se vierte bien y es muy estable en el almacenamiento, la cual puede usarse para fines de mateado.

Ejemplo 13

10. Se muelen en un molino de bolas perladas 20 g del colorante de la fórmula



20. en una mezcla de 10 g de 2-metil-2,4-pentandiol y 68 g de percloroetileno, hasta que el tamaño de las partículas es inferior a 1 micra. Después de separar el agente molturador, se añaden como espesante a la dispersión flúida 2 g todavía de etilcelulosa (N 22 de la Hercules). La formulación de colorante al 20 % que se obtiene presenta viscosidad mediana, se vierte bien y es de buena estabilidad. Resulta apta para preparar baños tintóreos destinados a teñir el poliéster por procedimiento de extracción y contiene a partir de percloroetileno.

Ejemplo 14



Calentando, se disuelven 10 g de etilcelulosa (T 200 de la Hercules) en 740 g de percloroetileno. Valiéndose de un agitador rápido, se deslíen en la solución viscosa obtenida 50 g de 2-metil-2,4-pentandiol y luego 200 g del aclarador óptico según el Ejemplo 1. De la dispersión resultante, que se vierte bien, se separan por destilación 240 g de percloroetileno, con lo cual se obtiene una pasta espesa, que en las concentraciones de uso se disuelve bien en los baños de percloroetileno.

5.

10.

Ejemplo 15

Calentando, se disuelven en 795 g de percloroetileno 150 g de un polietileno de peso molecular bajo, como Hoechstwachs (R) PAD 522 (punto de goteo: alrededor de 92°). A la solución, enfriada hasta unos 30°, se hacen afluir con removimiento constante (por ejemplo, valiéndose del Ultra-Turrax (R)) 50 g de 2-metil-2,4-pentandiol en los que están dispersos 5 g de etilcelulosa T 200 (contenido de grupos de etoxilo: 49 %; fabricante: Hercules). Esta formulación se vuelve a emulsionar después de varias horas de reposo.

15.

20.

Resulta una formulación espesa, todavía vertible, que tiene buena estabilidad en almacenamiento y que puede emplearse como agente suavizador para los géneros textiles.

25.

B) APLICACION DE LAS FORMULACIONES

Ejemplo 16

Se disuelven en un litro de percloroetileno 17,5 g de la formulación aclaradora del Ejemplo 1; la formula-



ción resulta soluble inmediatamente mediante ligero removimiento. Se dispersan además en esta solución 50 g del agente mateador descrito en el Ejemplo 12.

5. A continuación se impregnan en el fular 100 g de cortina de poliéster con esta solución, se exprime hasta un efecto de expresión del 100 % aproximadamente, se seca a 120° en una estufa de circulación de aire y a continuación se termofija el material a 180° y con un tiempo de contacto de 30 segundos, por ejemplo en un bastidor termofijador de laboratorio de trabajo continuo.
- 10.

Se obtiene un género para cortinas excelentemente mateado y aclarado ópticamente.

REIVINDICACIONES

15. Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente suiza nº 865/74 del 22 de Enero de 1974.

20. 1. Procedimiento para la preparación de formulaciones de agentes para el acabado textil, estables en los hidrocarburos halogenados aptes para la formación de baños orgánicos, en particular a base de percloroetileno, caracterizado por constituirse la combinación formada por

25. a) 5 a 80 % en peso de un agente, por lo menos, para el acabado textil,
b) 15 a 90 % en peso de un hidrocarburo halogenado,
c) 5 a 40 % en peso de un agente retentor de la humedad y
d) 0,3 a 8 % en peso de un espesante.

2. Procedimiento según la reivindicación 1,



caracterizado por seleccionarse, en concepto de agente para el acabado textil, un aclarador óptico, un aprestante y/o un colorante.

5. 3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2 caracterizado por seleccionarse en concepto de hidrocarburo según b), un hidrocarburo alifático halogenado, en particular clorado.

10. 4. Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado por elegirse más particularmente en concepto de hidrocarburo alifático clorado, tetracloroetileno, triclороetileno o 1,1,1-tricloroetano.

15. 5. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4 caracterizado por seleccionarse, en concepto de espesante, un derivado de celulosa, como la acetilcelulosa, la etilcelulosa o una sal amónica del sulfato de celulosa.

20. 6. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en una forma preferente de realización, se constituye la combinación formada por

- a) 15 a 40 % en peso de un aclarador óptico o un colorante,
- b) 50 a 70 % en peso de tetracloroetileno,
- c) 5 a 15 % en peso de un agente retentor de la humedad, en particular 2-metil-2,4-pentandiol, y
- d) 1 a 2 % en peso de una sal amónica de sulfato de celulosa de peso molecular alto.

25. 7. Procedimiento para la preparación de formulaciones de agentes para el acabado textil, estables en los hidrocarburos halogenados.

Según se describe y reivindica en la presente mc-

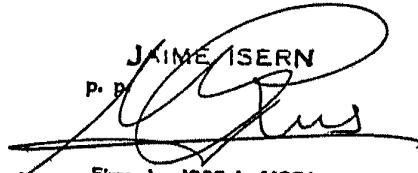
433983



moria descriptiva que consta de 19 páginas foliadas y os-
critas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 21 de Enero de 1975

p. a.

JAIME ISERN
P. B.

Firmado: JOSE L. MORA