

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

10 ES	11	NUMERO	10 A1
		467698	
21	22	FECHA DE PRESENTACION	

**PATENTE DE INVENCION**

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

50 PRIORIDADES: 51 NUMERO	52 FECHA	53 PAIS
3104/77	11.3.77	SUIZA

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08G / D06M	

54 TITULO DE LA INVENCION

PROCEDIMIENTO PARA EL ACABADO DE SUBSTRATOS CELULOSICOS CON RESINAS

71 SOLICITANTE (S)

SANDOZ, A.G.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

CH-4002 Basilea, Suiza.

72 INVENTOR (ES)

Paul Komminoth., Tibor Robinson., Milica Urosevic

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO Y POMBO.

La presente invención se refiere a un procedimiento para el acabado de substratos celulósicos con resinas, utilizando compuestos N-metilol susceptibles de formar una resina, en presencia de un catalizador.

5 La invención se refiere más particularmente al empleo de una preparación acuosa de catalizador para el acabado de substratos celulósicos con resinas, utilizando compuestos N-metilol susceptibles de formar resinas, caracterizándose dicha preparación por el hecho de que comprende una cantidad eficaz de cada uno de los compuestos A a D.

- 10 A) una sal de aluminio de reacción ácida, exenta de cloruro y de nitrato,  
B) una sal de cinc de reacción ácida, exenta de cloruro y de nitrato,  
15 C) una sal neutra de un metal alcalino, exenta de cloruro y de nitrato,  
D) ácido fosfórico y/o un ácido orgánico carboxílico que contiene por lo menos dos grupos carbo-

20 y agua, la citada preparación debe estar exenta, o prácticamente exenta de cloruros y de nitratos.

La preparación contiene los componentes A) a D) en las proporciones siguientes:

- 25 - la proporción de componente A) es de preferencia tal que la cantidad de aluminio presente esté comprendida entre 0,1 y 4 partes en peso;  
- la cantidad de componente B) está comprendida de preferencia entre 0,1 y 20 partes en peso (calculada con relación a la forma anhidra de la sal);

- la cantidad de componente C) está comprendida entre 0,1 y 10 partes en peso (calculada con relación a la forma anhidra de la sal); y
- la cantidad de componente D) está comprendida entre 0,1 y 10 partes en peso.

5

De mayor preferencia, la proporción de componente A) es tal que la cantidad de aluminio presente esté comprendida entre 1 y 4 partes en peso. La cantidad de componente B) está comprendida, de mayor preferencia, entre 0,5 y 10 partes en peso (calculada con relación a la forma anhidra de la sal). De mayor preferencia, la cantidad de componente C) está comprendida entre 0,5 y 5 partes en peso (calculada con relación a la forma anhidra de la sal). La cantidad de componente D) está comprendida, de mayor preferencia, entre 0,5 y 5 partes en peso.

10

15

Más particularmente, la preparación de catalizador contiene los componentes A) a D) en las proporciones siguientes: una cantidad de componente A) para obtener de 2,2 a 3,8, en particular 3,0 partes en peso de aluminio; 1,2 a 3,8 partes en peso de componente B), en particular 3 partes en peso de componente B) calculado con relación a la forma anhidra de la sal); 1,2 a 3,8 partes en peso de componente C), en particular 3 partes en peso de componente C) (calculado con relación a la forma anhidra de la sal); y 1,5 a 2,5 partes en peso de componente D), en particular 2 partes en peso de componente D).

20

25

La preparación según la invención puede obtenerse añadiendo simplemente los componentes A) a D) a agua.

La preparación obtenida de acuerdo con la presente invención puede estar presente en forma concentrada que se diluye antes de utilizarla en el procedimiento de acabado. Tales concentrados contienen ventajosamente de 20 a 50% en peso de los componentes A) a D), de preferencia un 40% en peso de componentes A) a D), la diferencia hasta 100% corresponde a la cantidad de agua y de otros aditivos eventualmente presentes, de preferencia a la cantidad de agua únicamente. Para la utilización en el procedimiento de acabado, se diluye la pre-

30

paración concentrada de modo a obtener una solución acuosa que contiene de 1 a 40 g/litro, de preferencia de 2 a 20 g/litro, del conjunto de los componentes A) a D).

5 Por sal de reacción ácida, tal como la sal de aluminio o de cinc citada en A) y B), se entiende una sal que da, en solución en agua, un pH ácido. Por sal neutra, deberá entenderse una sal que da, en agua, un pH neutro.

10 Como ejemplos de sales de aluminio utilizadas como componente A), pueden citarse el sulfato de aluminio, el formiato de aluminio, el acetato de aluminio y el dihidrogeno-fosfato de aluminio. Se utiliza de preferencia el sulfato de aluminio. Puesto que el contenido en ion aluminio de estas sales es el factor determinante en lo que concierne su acción catalítica, y que la sal puede presentarse bajo diversos grados de hidratación, la cantidad apropiada de la sal utilizada está expresada con relación a la cantidad de aluminio. Cuando se utiliza el sulfato de aluminio, por ejemplo  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ , la cantidad de esta sal utilizada en las preparaciones está comprendida, de preferencia, entre 1 y 40 partes en peso, en particular entre 10 y 40 partes en peso, de mayor preferencia entre 22 y 38 partes en peso, en especial 30 partes en peso.

20 Como ejemplos de sales de cinc utilizadas como componente B), pueden citarse el sulfato de cinc y el fluoroborato de cinc. Estas sales pueden encontrarse asimismo bajo diferentes formas hidratadas, y, por consiguiente, su cantidad apropiada está indicada con relación a la forma anhidra. Por cierto, se pueden utilizar las sales de cinc en una forma hidratada y ajustar la cantidad apropiadamente. La sal de cinc preferida es el fluoroborato de cinc.

30 Como ejemplos de ácidos orgánicos carboxílicos utilizados como componente C), pueden citarse el sulfato de sodio o de potasio, de preferencia el sulfato de sodio. También en este caso, la cantidad de esta sal C) está indicada con relación a su forma anhidra, ya que ella también puede existir bajo diversas formas hidratadas. Cuando se utiliza una sal C) en forma hidratada, es preciso ajustar la cantidad apropiadamente.

Como ejemplos de ácidos orgánicos carboxílicos utilizados como componente D), se pueden citar el ácido oxálico, el ácido cítrico y el ácido tartárico. Sin embargo, como componente D) se utiliza de preferencia el ácido fosfórico.

5 Por compuestos N-metilol susceptibles de formar una resina, utilizados en el acabado de substratos celulósicos con resina y para los cuales la preparación según la invención acciona como catalizador de reticulación, se entienden los compuestos estables a la hidrólisis conocidos en este campo de aplicación. Como ejemplos de  
10 tales compuestos pueden citarse los derivados N-dimetilol o N-dialcoxi-(por ejemplo  $C_1-C_4$ , de preferencia  $C_1$  o  $C_2$ )-metilo de la 4,5-dihidroxi- o 4,5-dimetoxi-etileno-urea o de la 4-metoxi-5,5-dimetilpropileno-urea, y los derivados N-dimetilol o N-dialcoxi-(por ejemplo  $C_1-C_4$ , de preferencia  $C_1$  o  $C_2$ )-metilo de carbamatos, por ejemplo el  
15 N-dimetiloletilcarbamato.

El término "compuestos N-metilol", tal como utilizado aquí, comprende igualmente los derivados éteres alquílicos correspondientes, por ejemplo aquellos cuyos radicales alquilo contienen de 1 a 4 átomos de carbono, en particular 1 ó 2 átomos de carbono.

20 El acabado de substratos celulósicos con resinas utilizando compuestos N-metilol susceptibles de formar una resina y catalizadores a base de sales metálicas es una técnica conocida.

Para el acabado de substratos celulósicos con resina, los compuestos N-metilol son aplicados generalmente a partir de una solución que contiene, por litro, de 15 a 150 g de compuesto(s) N-metilol,  
25 de preferencia de 25 a 75 g de compuesto(s) N-metilol. Tales soluciones se obtienen generalmente a partir de soluciones concentradas al 40 - 60%, de preferencia al 50%. En el acabado del substrato, la cantidad de catalizador utilizada con relación al compuesto o a los compuestos N-metilol está comprendida generalmente entre un 5 y un 35%,  
30 de preferencia entre un 10 y un 20%, calculado sobre el peso seco.

Antes de efectuar el acabado del substrato celulósico, se puede preparar un baño de tratamiento mediante adición del compuesto o compuestos N-metilol y del catalizador; se puede utilizar asimismo

una solución concentrada que contiene el o los compuesto(s) N-metilol y el catalizador en una proporción comprendida entre un 25 y un 80% en peso, de preferencia entre un 35 y un 70% en peso. Tal concentrado forma también parte de la invención. En los citados concentrados, la cantidad de catalizador está comprendida, de preferencia, entre un 5 y un 35%, en particular entre un 10 y un 20% en peso de compuesto N-metilol.

El acabado de los substratos celulósicos con resinas puede efectuarse de acuerdo con métodos conocidos, por ejemplo por aplicación de soluciones acuosas que contienen los componentes N-metilol y catalizador, de preferencia por aplicación de un baño que contiene el compuesto N-metilol y el catalizador, por ejemplo, en las proporciones indicadas más arriba. El método de aplicación preferido es el procedimiento por fulardado.

Después de haber aplicado el o los compuesto(s) N-metilol y el catalizador, se somete el substrato a un tratamiento térmico, es decir a una reticulación en seco, a una temperatura comprendida entre 100 y 190°; esta temperatura depende de la naturaleza del substrato, de la duración del tratamiento térmico y del hecho de si el substrato ha sido secado después de haber sido tratado por el producto N-metilol y el catalizador. Al haberse efectuado una etapa de secado, por ejemplo a 70-120°C, se somete generalmente el substrato a un tratamiento térmico por espacio de 25 a 75 segundos a una temperatura comprendida entre 140 y 180°C para provocar la reticulación de las resinas. Al efectuarse simultáneamente el secado y la reticulación, en particular en el tratamiento de acabado de materias textiles ligeras, se somete generalmente el substrato a una temperatura comprendida entre 100 y 130°C por espacio de 2 a 3 minutos, o bien a una temperatura comprendida entre 160 y 190°C por espacio de 30 a 60 segundos. Según otra variante, se seca el substrato húmedo a una temperatura de 120° aproximadamente, luego se lo enrolla, se lo deja enfriar progresivamente hasta temperatura ambiente, por espacio de unas horas, y luego se lo lava con un baño de lavado alcalino.

Como puede apreciarse, el o los baño(s) de tratamiento

puede(n) contener, a parte de los componentes N-metilol y catalizador, también otros agentes de acabado o agentes auxiliares, por ejemplo blanqueadores ópticos, agentes suavizantes del tacto, agentes anti-deslizamiento, agentes hidrófobos, agentes anti-ensuciamiento, agentes anti-pellado (anti-pilling), agentes para mejorar la resistencia a la abrasión y a la rotura, etc.. Tales aditivos pueden estar presentes en los concentrados según la invención, en particular cuando dichos aditivos no originan problemas de estabilidad.

El substrato celulósico puede estar presente en cualquier forma textil, por ejemplo en forma de fibras, de hilos, de tejidos, etc.... Puede constituirse totalmente de fibras celulósicas o de mezclas de fibras celulósicas con otras fibras, por ejemplo fibras de poliamidas o de poliésteres o de fibras acrílicas. Cuando el substrato a tratar está en forma de una mezcla de fibras celulósicas con otras fibras, las fibras celulósicas representan por lo menos un 20% en peso de la mezcla.

El sistema catalizador según la presente invención permite obtener una buena reticulación de los compuestos N-metilol con una débil descoloración del substrato y sin necesidad de un lavado ulterior. El substrato celulósico así acabado presenta buenas resistencias al arrugado en seco y en mojado. En adición, el sistema catalizador de la presente invención reemplaza los catalizadores a base de cloruro y de nitrato, utilizados hasta el presente en el acabado con resina con productos N-metilol, sin que por ello la eficacia de catálisis sea significativamente disminuida. El hecho de utilizar un catalizador exento de nitrato permite evitar los problemas que existen en el blanqueo óptico (inestabilidad de los blanqueadores ópticos a los nitratos, etc.). Utilizando un catalizador exento de cloruro, se elimina el riesgo de que se forme éter bis-clorometílico tóxico durante el proceso de acabado.

La invención queda ilustrada más detalladamente por los Ejemplos siguientes, en los que las temperaturas están indicadas en grados centígrados.

EJEMPLO 1

Se impregna, a temperatura ambiente, un tejido de algodón al 100% con un baño acuoso que contiene, por litro,

- |    |   |  |
|----|---|--|
| 5  | 50 g de dimetiloldihidroxi-etileno-urea (100%)<br>agregada en forma de una solución acuosa<br>al 50%, |  |
|    | 6,4 g de sulfato de aluminio,   | ] añadidos al<br>baño en forma de una<br>solución<br>acuosa al<br>40% en una<br>proporción<br>de 20 g por<br>litro |
|    | 0,6 g de fluoroborato de cinc,  |  |
|    | 0,4 g de sulfato de sodio (calcinado),  |  |
| 10 | 0,6 g de ácido o-fosfórico concentrado,   |  |
|    | 10 g de un suavizante comercial<br>(del tipo éster de ácido graso) y                                  |  |
| 15 | 1 g de un agente humectante de<br>comercio (del tipo éter alquil-<br>poliglicólico).                  |  |

Después de haber exprimido este tejido hasta un grado de absorción comprendido entre 50 y 70%, se lo seca durante un minuto a 120°, luego se lo trata durante un minuto a 150° para efectuar la reticulación.

20 EJEMPLO 2

Se impregna, a temperatura ambiente, un tejido de algodón al 100% con el mismo baño acuoso que el especificado en el Ejemplo 1. Después de haber exprimido el substrato hasta un grado de absorción del 70 al 80%, se somete el substrato a un tratamiento de secado y de reticulación efectuado en una sola etapa a 180° por espacio de 45 segundos.

EJEMPLO 3

Se impregna, a temperatura ambiente, un tejido de algodón al 100% con un baño acuoso que contiene, por litro,

- 60 g de dimetiloldihidroxi-etileno-urea (100%)  
en forma de una solución al 50%,
- 5 14,6 g de sulfato de aluminio,  
1,15 g de fluoroborato de cinc,  
1,35 g de sulfato de sodio (calcinado)  
0,9 g de ácido o-fosfórico (concentrado)  
5 g de una dispersión de polietileno  
(comercial)
- 10 10 g de un suavizante de comercio  
(del tipo éster de ácido graso), y  
1 g de un agente humectante de comercio  
(del tipo éter poliglicólico).
- añadidos al  
baño en for-  
ma de una  
solución  
acuosa al  
40% en una  
proporción  
de 20 g por  
litro

Después de haber exprimido el tejido hasta un grado de absorción del 70-80%, se lo seca por espacio de 2 minutos a 120° (durante el secado, la reticulación comienza a efectuarse). Seguidamente se lo deja a temperatura ambiente por espacio de 24 a 48 horas, (tiempo, durante el cual la reticulación prosigue), luego se lo lava a 40° con una solución que contiene, por litro, 2 g de carbonato de sodio y 1 g de un detergente comercial.

20 EJEMPLO 4

Se prepara una solución concentrada al 50% en peso que contiene 44 partes de dimetiloldihidroxi-etileno-urea, 8 partes de sulfato de aluminio, 0,5 parte de ácido o-fosfórico concentrado, 1 parte de fluoroborato de cinc, 2,5 partes de sulfato de sodio calcinado, 10 partes de una dispersión de polietileno comercial, 5 partes de un suavizante de comercio (del tipo éster de ácido graso) y 1 parte de un agente humectante comercial (del tipo éter poliglicólico). Seguidamente se diluye este concentrado de manera a obtener un baño de tratamiento que contiene un número de gramos por litro correspondiente a las partes en peso indicadas más arriba para el concentrado, por ejemplo 44 g/litro de dimetiloldihidroxi-etileno-urea, etc...

Se impregna, a temperatura ambiente, un tejido de algodón

al 100% con el baño de tratamiento arriba preparado, luego se exprime hasta un grado de absorción comprendido entre 70 y 80%. La reticulación se efectúa seguidamente según uno de los métodos siguientes:

- 5           a) se seca el tejido durante 1 minuto a 120°, luego se lo trata por espacio de 1 minuto a 150°, lo que provoca la reticulación;
- b) el secado y la reticulación se efectúan simultáneamente según el procedimiento de reticulación en seco (Flash-Cure),  
10           tratando el tejido a 180° por espacio de 45 segundos;
- c) se seca el tejido a 120° por espacio de 2 minutos, luego se lo enrolla y se lo deja enfriar lentamente a temperatura ambiente; seguidamente se lo lava a 40° con una solución acuosa que contiene, por litro, 1 g de un detergente comercial y,  
15           por litro, 2 g de carbonato de sodio.

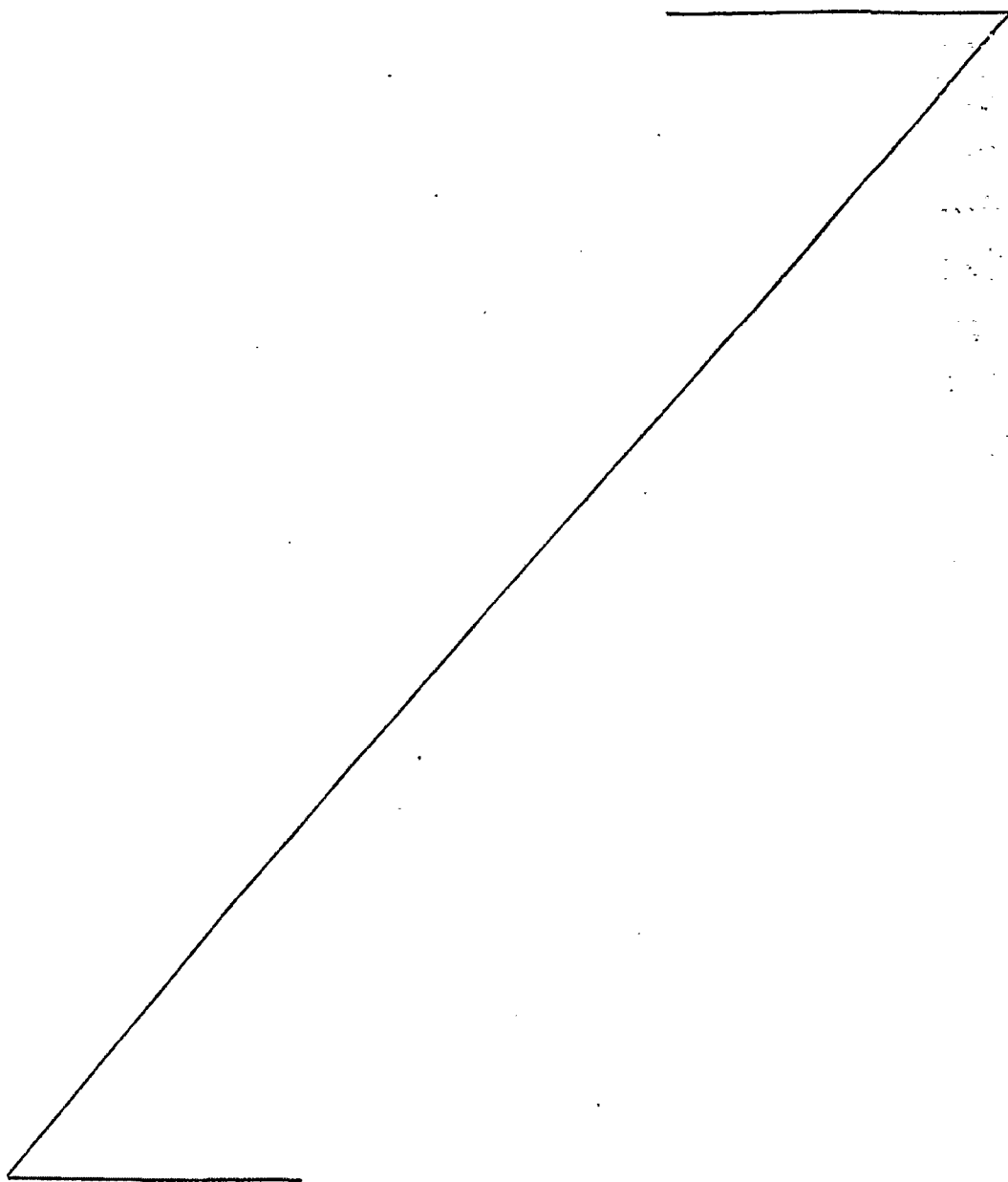
#### EJEMPLO 5

Se prepara una solución concentrada acuosa al 50% que contiene 50 partes de dimetiloldihidroxietileno-urea, 6 partes de sulfato de aluminio, 0,5 parte de fluoroborato de cinc, 0,6 parte de sulfato de sodio calcinado, 0,4 parte de ácido o-fosfórico, 15 partes de una dispersión de polietileno comercial, 5 partes de un suavizante comercial (del tipo éster de ácido graso) y 1 parte de un agente humectante de comercio. Se diluye este concentrado procediendo según descrito en el Ejemplo 4, de modo a obtener un baño de tratamiento que  
20           contiene, por litro, 50 g de dimetiloldihidroxietileno-urea, etc....

Sé impregna, a temperatura ambiente, un tejido mixto poliéster/algodón 50/50 con un baño de tratamiento preparado anteriormente. Se exprime el tejido hasta un grado de absorción comprendido entre 70 y 80%, luego se somete el substrato a un proceso de secado y de reticulación en una sola etapa mediante tratamiento a 180° por  
30           espacio de 45 segundos.

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

5



REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para el acabado de  
substratos celulósicos con resinas, utilizando compuestos  
N-metilol susceptibles de formar una resina, caracterizado  
5 porque sobre el substrato se aplica también una preparación  
acu sa de catalizador que contiene una cantidad eficaz de  
cada uno de los componentes A) a D) siguientes:

- 10 A) una sal de aluminio de reacción ácida,  
exenta de cloruro y de nitrato,
- B) una sal de cinc de reacción ácida,  
exenta de cloruro y de nitrato,
- C) una sal neutra de un metal alcalino,  
exenta de cloruro y de nitrato,
- 15 D) ácido fosfórico y/o un ácido orgánico  
carboxílico que contiene por lo menos  
dos grupos carboxi, y agua, estando  
la citada preparación exenta o sustancialmente exenta de  
cloruros y de nitratos y luego se somete a tratamiento térmico,  
a temperaturas entre 100 y 190°C por espacio de 25 segundos a  
20 3 minutos.

2.- Procedimiento para el acabado de  
substratos celulósicos con resinas, tal y como queda sustancial  
mente descrito en la presente Memoria.

25 Esta Memoria consta de 12 hojas escritas  
a máquina por una sola cara.

Madrid,

10 AGO. 1979

.. BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

J. M. SUAREZ AGUIRRE Y PELLERIN  
P. P. Firmador: J. Suarez Diaz

