



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 318 356**

51 Int. Cl.:
C11D 3/37 (2006.01)
D06P 5/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04802921 .9**
96 Fecha de presentación : **10.12.2004**
97 Número de publicación de la solicitud: **1692251**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **23.08.2006**

54 Título: **Procedimiento para impedir o minimizar las deposiciones de color mediante la utilización de poliésteres.**

30 Prioridad: **10.12.2003 DE 103 58 097**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.05.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.05.2009

73 Titular/es: **SASOL Germany GmbH**
Anckelmannsplatz 1
20537 Hamburg, DE

72 Inventor/es: **Koch, Herbert**

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 318 356 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para impedir o minimizar las deposiciones de color mediante la utilización de poliésteres.

5 La invención se refiere a un procedimiento para impedir o minimizar la redeposición de color sobre tejido textil durante un proceso de descoloración, en especial durante un proceso "Stone-Wash". En el caso del tejido se trata con preferencia de tejido de algodón o con contenido de algodón coloreado con índigo. El medio anti-redeposición de color que se usa es un poliéster, con preferencia un polímero de ácido tereftálico-poliéster-poliéter.

10 Para conferir a los tejidos vaqueros coloreados con índigo el típico "wash-out look" (aspecto de lavado) o "used look" (aspecto de usado), se someten los tejidos vaqueros a un proceso llamado "stone-wash" (proceso de lavado a la piedra).

15 A finales de los años 70 se descubrió la piedra pómez para acelerar el proceso de envejecimiento de las prendas coloreadas con índigo. El "stone-wash look" se hace posible por medio de que el colorante sólo se expande fundamentalmente sobre las regiones exteriores de las fibras. Esto es característico de una coloración con índigo. Con relación a esto se habla de una llamada coloración envolvente, en la que el color no penetra en el hilo trenzado, sino que lo envuelve como una envuelta y no se colorea el hilo trenzado o las fibras.

20 En el caso de un tratamiento de tejidos coloreados con índigo en una lavadora, el tejido se trata con piedras pómez hasta que la capa exterior del hilo trenzado se ha erosionado en parte y sobresale el interior descoloreado (Editorial Textilveredlung AG; revista: Textil Veredlung; 34 (11-12), 26-31 (1999); 35 (1-2), 23-27 (2000), 35 (3-4), 27-30 (2000); título: Jeans - das blaue Phänomen).

25 En un caso normal se usa para esto aproximadamente una o dos veces la cantidad de peso de tejido en piedras pómez. Qué cantidad de piedra pómez se usa para el proceso de envejecimiento en cada caso, depende del efecto deseado.

30 El proceso clásico de stone-wash sufre algunos inconvenientes económicos y ecológicos. Tanto el tejido denim como la propia lavadora sufren una elevada carga mecánica durante el proceso. Esto conduce entre otras cosas a un elevado desgaste de las chapas instaladas en las lavadoras de tambor. A causa de la abrasión de las piedras se generan partículas finas. La consecuencia es la extracción imprescindible de estas partículas finas del tejido, mediante varias lixiviaciones, con lo que se producen mayores cantidades de agua de procesamiento a evacuar. Además de esto se producen, a causa del tratamiento con piedras pómez, grandes cantidades de lodo en unión a restos de fibra y pigmentos de índigo.

35 Desde los años ochenta se ha impuesto una nueva técnica, que se basa en el uso de encimas especiales. Para la desintegración superficial de la celulosa se usan encimas, en lugar de la abrasión mediante la piedra pómez. Como encima se usa aquí normalmente una celulasa. La celulasa se enlaza temporalmente mediante un anclaje a la celulosa y desdobra la misma en su enlace 1.4-betaglucosídico. Por medio de esto se desprende parcialmente la superficie de las fibras de algodón, sobre las que se encuentra el colorante de índigo. Por medio de esto aparecen zonas de las fibras de algodón situadas por debajo, no coloreadas y de este modo blancas. De este modo y manera se consigue mediante la utilización de las celulasas un efecto óptico, como se corresponde con la utilización de piedra pómez.

40 Las celulasas que se usan para el proceso encimático de stone-wash puede dividirse en dos grupos: celulasas ácidas y neutras. Con el término "ácido" y "neutro" se circunscribe con ello con qué valor de pH desarrolla la encima su rendimiento óptico. Para celulasas ácidas este margen es aproximadamente de entre 4 y 6, mientras que las celulasas neutras muestran su rendimiento óptico con valores de pH aproximadamente de entre 6 y 8. Una diferencia esencial es la mayor abrasión que hacen posible las celulasas ácidas en comparación con las neutras. Con celulasas ácidas pueden ajustarse, si se usa del 10% al 20% de la cantidad de celulasa neutra, las mismas características de abrasión. Como consecuencia de esto las celulasas neutras hacen posible menores tiempos de tratamiento y son además claramente más baratas, lo que en suma conduce a una ventaja económica. Sin embargo, los inconvenientes son también aquí la llamada "Backstaining" (redeposición de color).

45 Por redeposición de color se entiende una retro-coloración o retro-ensuciamiento, entre otras cosas del algodón con colorante desprendido o colorante sobre restos de fibra. Estos residuos pueden observarse en diferentes puntos, como por ejemplo bolsillos interiores, etiquetas, costuras, cierres de cremallera, pero también en especial sobre la superficie interior y exterior del denim. A causa del backstaining se produce una imagen de la prenda con una indeseada pobreza de contraste.

50 El fenómeno de la redeposición de color es claramente más marcado en el stone-washing que en la colada doméstica clásica, a causa de la concentración de color claramente superior en el proceso de lavado.

55 En la bibliografía científica se han publicado diferentes teorías que tratan de aclarar este fenómeno: una hipótesis se basa en que la celulosa se desintegra encimáticamente hasta formar unidades de glucosa, que por su parte son capaces de reducir índigo tanto en la solución como sobre las fibras. La forma reducida tiene una menor afinidad a las fibras de celulosa y por medio de ello debe producir una sedimentación más intensa sobre los forros interiores de los bolsillos.

ES 2 318 356 T3

Otra teoría se basa en que el índigo tiene una afinidad mayor a la celulosa, que por su parte está enlazada de nuevo a las fibras de celulosa, a través de un llamado CBD (= cellulose binding domain).

Puede partirse de la base de que la redeposición de color es una función de la mezcla de celulosa utilizada, del colorante, del tipo de tensido utilizado, de la concentración de tensido y del valor de pH.

En el estado de la técnica se describen algunos procedimientos para reducir la deposición de color:

El documento WO 01/92453 describe un procedimiento enzimático, en el que se minimiza la redeposición de color mediante la adición de enzimas lipolíticas, con preferencia cutinasa. En el documento WO 94/29426 se usa con este fin celulosa ácida junto con una proteasa especial. Del documento DE 19606619 se conoce usar celulosas ácidas combinadas con poliglicoléteres de alcohol graso y sales tampón inorgánicas y/o orgánicas.

Asimismo se describe un sistema de 2 componentes enzimático, con cuya ayuda es posible generar un buen efecto de stone-wash, sobre tejidos coloreados de algodón o con contenido de algodón, al mismo tiempo que un backstaining muy reducido. El sistema de 2 componentes contiene, aparte de un componente de celulosa, dispersiones poliméricas acuosas especiales, en cuyas partículas sólidas se trata de copolímeros de estirolo/éster de ácido (met)acrílico, que están injertados sobre almidón como base de injerto.

El documento WO 95/35363 describe un método para generar un efecto de stone-wash mediante el uso de celulosas ácidas en presencia de medios anti-redeposición de color, seleccionadas de entre el grupo de silicatos inorgánicos, naturales y sintéticos, óxidos de polialquileno, polímeros de ácido acrílico así como polisacáridos sintéticos o semi-sintéticos.

Muchos de los inhibidores de transferencia de color descritos en el estado de la técnica, como pirolidones polivinílicos, óxido de polivinilpiridina-N, etc., representan sistemas efectivos para reducir la redeposición de colorantes directos sobre algodón. Sin embargo, estos compuestos no son suficientemente efectivos cuando se trata de impedir el backstaining en especial de índigo, lo que posiblemente se deba -sin querer estar atados a la teoría- a la extrema hidrofobia de este colorante.

Del documento WO 99/67350 se conocen ya poliésteres que pueden producirse mediante la transformación de tereftalatos residuales poliméricos, como polietilentereftalato, polibutiltereftalato o poli(ciclohexandimetanol)tereftalato, glicoles y polioles oxalquilados con al menos 3 grupos hidroxilos, que se usan en procesos de coloración y descoloración para impedir la redeposición de color. Los poliésteres que se han hecho patentes realmente se producen asimismo mediante la utilización de ácido trimelítico y/o ácido isoftálico o sus derivados.

La tarea de la presente invención consiste en poner a disposición un medio que impida de forma eficiente la redeposición de color sobre tejido textil durante un proceso de descoloración, es decir, durante un proceso de stone-wash y/o proceso de biostoning.

Con ello el medio debería actuar como medio de anti-redeposición para el colorante liberado, en especial índigo, o las partículas dotadas de colorante, de tal modo que actúe no sólo con relación al denim limpio, sino también con relación a accesorios normales del denim o de los pantalones vaqueros como por ejemplo forros de bolsillos interiores, costuras, etiquetas y cierres de cremallera, que con frecuencia no se componen de algodón.

Del documento WO 99/67350 se conocen poliésteres, que están formados con unidades de ácido tereftálico y glicoles y/o poliéterdioles, que se usan en procesos de coloración y descoloración para impedir la redeposición de color. Fundamentalmente son objeto del documento WO 99/67350 polietilentereftalatos, que se obtienen de polietilentereftalatos residuales mediante transformación con glicoles y polioles oxalquilados en el marco de una reacción de desdoblamiento de ésteres o de transesterificación. En el caso de la transesterificación deben estar presentes ácido isoftálico y de forma facultativa ácido trimelítico. El documento JP-A-2002-142760-A enseña poliésteres a partir de unidades de ácido tereftálico-oligoalquilen-glicol con un total de 4 unidades de etilenglicol. El documento US-A-5,486,297 se refiere a medios de equipamiento, que impiden el blanqueo de la intensidad de color de productos textiles.

La tarea es resuelta conforme a la invención mediante un procedimiento conforme a la reivindicación 1, en donde los monómeros (A), (B) y (C) suponen más del 90% en peso, en especial más del 95% en peso de los monómeros incorporados, así como a la utilización según la reivindicación 13.

Formas de ejecución preferidas son objeto de las reivindicaciones subordinadas o se describen a continuación.

La utilización de los medios de anti-redeposición descritos en el procedimiento conforme a la invención conduce a un backstaining muy reducido, al mismo tiempo que un excelente efecto de stone-wash.

La tarea es resuelta conforme a la invención con polímeros, como los que se conocen como polímeros disolventes de suciedad (Soil Release Polymere). Se trata sobre todo de secuencias de poliéter-monómero que contienen poliésteres anfífilos, con preferencia no iónicos.

ES 2 318 356 T3

Para producir las secuencias de poliéter-monomero se usan polieteroles. Los polieteroles en el sentido de la invención son compuestos con uno o 2 grupos hidroxilos, que presentan al menos 6 átomos de oxígeno, con preferencia al menos 10 átomos de oxígeno y en especial más de 16 átomos de oxígeno.

5 Los dioles en el sentido de la invención son compuesto que presentan 2 grupos hidroxilos y como máximo un grupo de éteres, con preferencia ninguno.

Los compuestos en el sentido de la reivindicación principal de la presente invención son compuestos orgánicos que no presentan normalmente ningún átomo adicional aparte de carbono, hidrógeno y oxígeno después de la transformación, es decir la incorporación al polímero. Esto significa que los compuestos de ácido dicarbónico pueden llevar después de incorporarse al poliéster, aparte de grupos carboxilos, también grupos carbonilos o hidroxilos, pero no presentan por ejemplo ningún grupo sulfonilo o halógeno.

15 El compuesto de ácido dicarbónico (A) está formado por ácido tereftálico y opcionalmente ácidos dicarbónicos alifáticos y/o aromáticos y sus derivados, es decir, por ejemplo sus monoésteres, diésteres, anhídridos o mezclas. Los compuestos de ácido dicarbónico presentan - con relación al ácido dicarbónico o al grupo de ácido dicarbónico - con preferencia de 3 a 40 átomos de carbono. Compuestos de ácido dicarbónico adicionales pueden ser en especial ácido isoftálico, ácido ftálico, sus mono- y dialquilésteres con alcoholes C₁ a C₅, como por ejemplo dimetiltereftalato, en donde naturalmente son también posibles mezclas de estos componentes. Ejemplos de equivalentes alifáticos del ácido dicarbónico son dialquilésteres de ácido manólico, ácido succínico, ácido fumárico, ácido maleínico, ácido glutárico, ácido adipínico, ácido pimelínico, ácido suberínico, ácido azelaico y ácido sebácico.

25 Son especialmente preferidos ácidos tereftálicos y ftálicos, así como dimetil-, dietil-, dipropil. Y dibutilésteres.

En principio es también posible el uso de compuestos de ácido tricarbónico, con lo que son accesibles estructuras poliméricas muy ramificadas. Para esto son apropiados por ejemplo ácidos trimelíticos o sus derivados, como anhídridos y ésteres. Sin embargo, normalmente debe evitarse su uso.

30 Los compuestos de polioliol (D) presentan con preferencia de 3 a 12 átomos de carbono. Cabe citar como ejemplos de compuestos de polioliol con al menos 3 grupos OH: pentaeritrita, trimetiloletano, trimetilolpropano, 1,2,3-hexantriol, sorbita, manita, mono- y triglicerina, 1,2,3-butantriol, 1,2,4-butantriol. Con ello es preferible el uso de glicerina.

35 Como componente especialmente significativo de los citados polímeros deben citarse los poliesteroles, que representan con preferencia más del 30% en peso de un porcentaje principal del polímero. Ejemplos de esto son polipropilenglicol, polibutilenglicol así como productos de fijación de óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno o sus mezclas en alcoholes alifáticos como metanol, etanol, propanol, butanol o también alcoholes grasos de cadena larga. Los metenos de los polietilenglicoles con pesos moleculares medios de entre 3.000 y 8.000 g/mol pueden usarse. También pueden utilizarse de forma preferida polietilenglicolmonometiléter con pesos moleculares de entre 2.000 y 5.000 g/mol.

40 Como compuesto de diol (B) pueden usarse, además del etilenglicol 1,2 o 1,3-propilenglicol, neopentilglicol, 1,2-butilenglicol, 3-metoxi-1,2-propilenglicol así como sus dímeros y trímeros. El compuesto de diol (B) presenta con preferencia de 2 a 6 átomos de carbono. Básicamente son también posible mezclas de diferentes dioles. Se prefiere el uso de etilenglicol y propilenglicol.

45 En principio es también posible modificar los polímeros aniónicamente. Esto puede materializarse por ejemplo mediante mono-condensación de monómeros aniónicos, como por ejemplo grupos de sulfoftaloil, sulfoisoftaloil y sulfotereftaloil, que se usan en forma de sus sales, en especial como sales alcalinas o amónicas. En general pueden usarse también monómeros alifáticos, aniónicos, que se derivan de diésteres alifáticos sulfonados, como por ejemplo ácido maleínico, ácido maleínico, ácido sebácico, etc.

50 Los poliésteres utilizados conforme a la invención conforme a la invención pueden disponer también de un cierre de grupo terminal. Los grupos terminales adecuados son:

- a.) grupos de sulfoaroil,
- 60 b.) grupos con la fórmula $MO_3-S-(O)_u-(CH_2)_p-(RO)_w-$, en la que M representa un átomo metálico y R etileno o mezclas de etileno y propileno, u el 0 o el 1 y w un número de entre 1 y 100,
- c.) grupos de poli(oxietilen)monoalquiléter, en los que el grupo alquilo contiene de 1 a 24 átomos de C y el grupo de polioxietileno se compone de 2 a 200 unidades de oxietileno,
- 65 d.) grupos de acil y aril con entre 4 y 40 átomos de carbono,
- e.) grupos de hidroxiaxil y hidroxiaroil con entre 2 y 25 átomos de carbono,

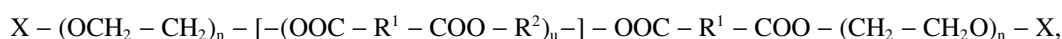
ES 2 318 356 T3

f.) poli(oxialquilen)monoalquilfenoléteres, en los que el grupo alquilo contiene de 6 a 18 átomos de carbono y el grupo de polioxialquil se compone de entre 0 y 80 unidades de oxialquil,

así como también mezclas de ellos.

Son especialmente preferibles poliésteres no iónicos PET-(polietilentereftalato)-POET (polioxietilentereftalato). Estos pueden obtenerse mediante poli-condensación de ácido tereftálico o ésteres de ácido tereftálico con monoetilenglicol y polietilenglicol. Con ello polietilenglicoles con pesos moleculares de entre 2.000 y 8.000 g/mol. Los copolímeros PET-POET obtenidos a temperatura ambiente son con preferencia fijos y poseen pesos moleculares medios de entre 5.000 y 40.000 g/mol.

Asimismo es preferible la utilización a temperatura ambiente de copolímeros líquidos de poliéster-poliéter, que pueden describirse mediante la fórmula



en donde cada resto R^1 es un resto de 1,4-fenil, dado el caso mono- o di-C1-C3-alquilsustituido; los restos R^2 fundamentalmente restos de etileno, restos de 1,2-propileno o mezclas de los mismos; cada X representa con independencia entre sí hidrógeno, un resto de hidrocarburo C1-C12, en especial etil o metil; cada n supone con independencia entre sí de 7 a 115 y u de 3 a 10.

La síntesis de los polímeros usados conforme a la invención puede realizarse en un paso en forma de una transformación directa de todos los módulos monoméricos, de tal modo que se obtienen polímeros distribuidos estadísticamente (las llamadas estructuras "random"). Otro modo de producción es una síntesis en varios pasos, por ejemplo de tal modo que se produce una precondensación de diferentes módulos.

Básicamente se ajustan temperaturas de aproximadamente entre 80 y 350°C y presiones de presión normal de hasta < 1 mbar. Con preferencia se lleva a cabo la condensación en un margen de temperatura de entre 150 y 280°C en presencia de los catalizadores habituales de policondensación y transesterificación. Con ello pueden ajustarse los polímeros obtenidos a diferentes pesos moleculares. Estos son con preferencia de entre 1.000 y 40.000 g/mol.

Como catalizadores son adecuados compuestos conocidos de la bibliografía. Si se utilizan como componentes los ácidos dicarbónicos libres o los anhídridos, el catalizador preferido es ácido p-toluolsulfónico. Si se ajusta como componente dialquiléster de ácido dicarbónico, se utilizan los catalizadores habituales de transesterificación, como por ejemplo mezclas de acetato cálcico y óxido de antimonio, compuestos orgánicos e inorgánicos de estaño y cinc (por ejemplo estannanos, acetato de cinc o los catalizadores TEGO® de la compañía Degussa) o tetraalcoxitanatos, como titantetraisobutanolato o titantetraisopropanolato.

La condensación puede realizarse en presencia de antioxidantes, por ejemplo de fenoles sustituidos, como por ejemplo 2,5-ditercierbutilfenol, 2-metilciclohexil-4,6-dimetilfenol, ácidos fosfóricos u otros antioxidantes utilizados normalmente para esto. Estos compuestos impiden coloraciones del poliéster mediante oxidación durante la condensación.

Siempre que el color de los poliésteres conforme a la invención no sea asimismo satisfactorio, pueden someterse los mismos a un tratamiento posterior. Un tratamiento posterior habitual es por ejemplo un blanqueo con peróxido de hidrógeno, que conduce a un claro aclaramiento del color.

Los polímeros utilizados en el procedimiento conforme a la invención pueden presentarse en forma tanto sólida como pastosa a líquida. En principio existen diferentes posibilidades de introducir los polímeros en la formulación correspondiente. En el caso de formulaciones pulverulentas, es decir formulaciones de stone-wash sólidas, se prefieren también los aditivos en forma sólida. Con ello es posible introducir los polímeros, según la morfología, en una forma al 100%, por ejemplo molida, o bien en forma soportada, es decir mediante la aplicación del polímero sobre una sustancia portadora sólida con ayuda de los procedimientos de granulación descritos en el estado de la técnica.

Estos compuestos pueden usarse básicamente también en forma de una matriz. Por matriz debe entenderse aquí el mezclado de los copolímeros de poliéster-poliéter anfífilos por ejemplo con tensidos no iónicos, como por ejemplo alcoholetoxilatos, alcoholpropoxilatos, alcoholalcoxilatos mezclados, alquilpoliglucosidos, glucosa-amidas, polietilenglicoles, polialquilenglicoles mezclados, disolventes como isopropanol, propilenglicol, glicoléter o agua.

Mediante el mezclado o el confectionado con otros productos pueden obtenerse por ejemplo productos todavía más fluyentes de menor viscosidad.

Los copolímeros de poliéster-poliéter pueden aplicarse también sobre materiales portadores, como por ejemplo ceolitas, fosfatos, citratos, sulfato de sodio, piedra pómez o equivalentes de piedra pómez como perlitas y, por medio de esto, convertirse por ejemplo en compuestos pulverulentos vertibles. Los compuestos de este tipo pueden introducirse ventajosamente en formulaciones de stone-wash pulverulentas.

ES 2 318 356 T3

Los medios de anti-redeposición utilizados en el procedimiento conforme a la invención se usan con preferencia en cantidades de entre el 0,1% y el 20% del peso, con relación a la formulación de stone-wash (excluyendo medios abrasivos).

5 En principio es posible entremezclar los medios de anti-redeposición de color en la formulación. Por otro lado existe también la posibilidad de introducir estos a posteriori en la aplicación directa (baño stone-wash).

10 Casi todas las formulaciones se basan en una combinación de tratamiento mecánico y tratamiento con encimas (stone-washing y biostoning). En lugar de piedra pómez se utilizan con frecuencia perlitas sinterizadas, que a causa de su dureza conducen a una menor abrasión durante el proceso. Aparte de esto son más pequeñas que las piedras pómez, tienen una mayor superficie, con lo que es posible poder enjuagar las piedras con el baño de lavado.

15 El módulo central de las formulaciones encimáticas para generar un efecto de stone-wash es una o varias celulasas. Fundamentalmente se usan dos grupos de celulasas: ácidas y neutras.

Aparte de los medios de anti-redeposición conforme a la invención, estas formulaciones contienen otros componentes.

20 Por ejemplo un sistema regulador, que tiene la tarea de mantener constante el valor de pH dentro de determinados límites, para garantizar un rendimiento óptimo del sistema encimático. La regulación del baño de celulasa es muy importante, ya que en especial a través del tejido se introduce a menudo alcalinidad.

25 Otros componentes esenciales de estas formulaciones son los tensidos. Su tarea consiste, entre otras cosas, en materializar un humedecimiento rápido de las fibras de celulosa, de tal modo que la celulasa puede atacar lo más rápidamente posible las fibras. Otras funciones de los tensidos son la eliminación de medios de encolado sobrantes, la suspensión del colorante de índigo así como el emulsionado de componentes aceitosos y grasos. Aparte de esto sirven asimismo de medios de dispersión y para impedir pegados de rodadura dentro de esta aplicación.

30 Aquí se prefieren tensidos no iónicos como los alcoxilatos de alcohol graso, etoxilatos de aceite de ricino, etc. descritos en el estado de la técnica. El motivo de la utilización preferida de tensidos no iónicos reside en su buen humedecimiento de las fibras, al mismo tiempo que una menor influencia en la actividad de la celulasa. Los tensidos aniónicos pueden tener en parte efectos negativos en las encimas, de tal modo que su actividad se reduce o se producen intolerancias. El porcentaje de tensidos dentro de las formulaciones está con preferencia dentro de un margen del 5% al 25% en peso (excluyendo medios abrasivos).

35 Opcionalmente las formulaciones de stone-wash pueden contener también otros ingredientes, como por ejemplo activadores de encimas, medios de solubilización, disolventes, antioxidantes, builder o medios secuestradores.

40 Ejemplos de disolventes normales son: etilenglicol, propilenglicol así como sus oligómeros/polímeros, terpenos, hidrocarburos. Ejemplos de activadores de encimas son: proteínas, sales de monosacáridos como por ejemplo manosa y xilosa. Medios de solubilización normales son: alcoholes de cadena corta, sales de benzol-sulfato, propilenglicol, benzoatos, etc. Como builder o medios secuestrados se utilizan con frecuencia: fosfatos orgánicos, fosfonatos, ácidos poliacrílicos, polivinilalcoholes, polivinilpirolidones, boratos o citratos.

45 Son también adecuadas formulaciones en polvo así como formulaciones líquidas. El proceso para producir denim o material de vaquero se compone fundamentalmente de 3 pasos principales: el desencolado (desizing), la abrasión (stoning/biostoning) y el blanqueo.

50 En el paso 1 del desencolado se elimina el medio encolador, en el que se trata normalmente de almidón. En épocas precedentes este paso se materializaba mediante lavado alcalino a temperaturas superiores. Hoy se prefiere igualmente un proceso encimático, que se basa en el uso de amilasas especiales o combinaciones de amilasas y lipasas. Estas desdoblan los polímeros de almidón en fragmentos cortos, solubles en agua, que tienen que enjuagarse. El fondo de este paso es la producción de superficies de denim blandas, impedir la formación de estrías así como la preparación del tejido para el paso siguiente, la abrasión. Aparte de las encimas se utilizan en este paso también tensidos.

55 Antes del siguiente paso de tratamiento pueden producirse en principio uno o varios pasos de enjuague.

60 En el paso de abrasión se trata del stone-washing o biostoning descrito o de combinaciones entre stone-washing y biostoning. Mediante el uso de celulasas especiales o de mezclas de celulasas se extraen fragmentos de celulosa de la superficie, con lo que se obtiene el clásico stone-wash-look.

65 Una vez alcanzada la necesaria abrasión es necesario desactivar las celulasas, para detener la desintegración ulterior del tejido. Esto sucede en un proceso de lavado postconectado, con valores de pH alcalinos y a mayores temperaturas, a las que se desnaturaliza la encima. Por último se blanquea el tejido por lo general en condiciones estándar con los medios de blanqueo descritos en el estado de la técnica, como por ejemplo hipoclorita.

Los medios de anti-redeposición descritos en el procedimiento conforme a la invención destacan también, entre otras cosas, en que presentan afinidades con superficies hidrofóbicas como por ejemplo poliéster, poliamida o sus tejidos

ES 2 318 356 T3

mezclados con algodón. Debido a que los accesorios de los pantalones vaqueros como forros de bolsillos interiores, cierres de cremallera, etiquetas, costuras, etc. a menudo están fabricados con estos materiales, se recomienda usar los aditivos conforme a la invención no sólo en el caso de un verdadero proceso de stone-wash, sino ya antes, es decir durante el descolado de las fibras. Aquí estos accesorios obtienen una impregnación superficial eficiente, que fundamentalmente conduce a que el índigo liberado en el proceso de stone-wash es atraído menos por estas superficies.

Ejemplos

Los poliésteres de los ejemplos 1, 2, 4 no entran dentro de las reivindicaciones.

Ejemplo 1

En un émbolo de múltiples cuellos con agitador de vidrio, baño calentador, entrada de gas de protección, pieza adicional de destilación, columna de cuerpo de relleno, puente de destilación, distribuidor de vacío, émbolo de destilación, trampa de enfriamiento de refrigeración y termómetro interior se han introducido en total 640 g (1,45 moles) de polietilenglicolmonometiléter con un peso molecular medio de aproximadamente 440 g/mol (MARLIPAL 1/12 de la compañía Sasol Germany GmbH), 388 g (2,0 moles) de dimetiltereftalato, 110,5 g (1,2 moles) de glicerina, 145,8 g (1,4 moles) de neopentilglicol, 1,0 g de 2,6-di-tert-butil-p-cresol (Ionol de Shell), así como 1 ml de tetraisopropilortotitanato sometido a gas de protección.

La mezcla reactiva se ha calentado lentamente hasta temperaturas de entre 150 y 220°C y el metanol formado se ha recogido. Después de que la mayor parte de la cantidad de metanol que se esperaba teóricamente se hubiese recogido, se ha enfriado la mezcla reactiva, se ha desmontado la columna, se ha aplicado vacío y se ha calentado la mezcla de nuevo hasta un máximo de 230°C. La mezcla de diol/polioil no transformada durante la reacción se ha recogido con ello como producto destilado.

Después de que el poliéster alcanzara un número hidroxilo de aproximadamente 90 mg de KOH/g de sustancia, se ha interrumpido la reacción. El producto se ha presentado como un aceite amarillo y de baja viscosidad.

Ejemplo 2

En analogía al ejemplo 1 se han hecho reaccionar en total 883 g (2,0 moles) de polietilenglicolmonometil-éter con un peso molecular medio de aproximadamente 440 g/mol (MARLIPAL 1/12 de la compañía Sasol Germany GmbH), 534 g (3,75 moles) de dimetiltereftalato, 227,9 g (2,5 moles) de glicerina, 68,3 g (1,1 moles) de monoetilenglicol, 1,0 g de 2,6-di-tert-butil-p-cresol (Ionol de Shell) así como 1 ml de tetraisopropilortotitanato.

Después de que el poliéster alcanzara un número hidroxilo de 112 mg de KOH/g de sustancia, se ha interrumpido la reacción. El producto se ha presentado como un aceite amarillo y de baja viscosidad.

Ejemplo 3

En analogía al ejemplo 1 se han hecho reaccionar en total 4.947 g (1,65 moles) de polietilenglicol con un peso molecular medio de aproximadamente 3.000 g/mol (Lipoxol 3000 de la compañía Sasol Germany GmbH), 1.056 g (5,44 moles) de dimetiltereftalato, 580 g (9,3 moles) de monoetilenglicol, 4,0 g de 2,6-di-tert-butil-p-cresol (Ionol de Shell) así como 4 ml de tetraisopropilortotitanato.

Después de que el poliéster alcanzara un número hidroxilo de 30 mg de KOH/g de sustancia, se ha interrumpido la reacción. El producto se ha presentado como resina sólida amarilla.

Ejemplo 4

En analogía al ejemplo 1 se han hecho reaccionar en total 1.106 g (1,47 moles) de polietilenglicolmonometiléter con un peso molecular medio de aproximadamente 750 g/mol (NONIDAC M-750 de la compañía Sasol Italy), 229 g (1,18 moles) de dimetiltereftalato, 179 g (2,36 moles) de 1,2-propilenglicol, 1,3 g de 2,6-di-tert-butil-p-cresol (Ionol de Shell) así como 1,3 ml de tetraisopropilortotitanato.

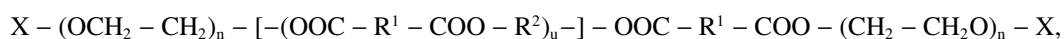
Después de que el poliéster alcanzara un número hidroxilo de 15 mg de KOH/g de sustancia, se ha interrumpido la reacción. El producto se ha presentado como un aceite amarillo y de baja viscosidad.

ES 2 318 356 T3

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para impedir o minimizar la redeposición de color sobre tejido textil durante un proceso de “stone-wash” y/o “biostoning” sobre tejido de algodón coloreado con índigo, por medio de que el tejido coloreado que presenta fibras de algodón hace contacto durante el proceso de descoloración con un medio de anti-redeposición de color, **caracterizado** porque el medio de anti-redeposición de color es un poliéster, que puede producirse mediante la transformación de al menos los siguientes monómeros en el marco de una reacción de transesterificación:
- 10 (A) uno o varios compuestos de ácido dicarbónico, en donde más del 90% en moles de los compuestos de ácido dicarbónico usado son ácidos tereftálicos,
- (B) uno o más compuestos de diol con 2 a 6 átomos de carbono, en donde más del 90% en moles de los compuestos de diol usados son de etilenglicol, y
- 15 (C) de polieteroles con uno o 2 grupos hidroxilos que presentan al menos 6 átomos de oxígeno, en donde más del 90% en peso de los polieteroles usados son polietilenglicol con un peso molecular de entre 2.000 y 8.000 g/mol, y
- 20 los monómeros (A), (B) y (C) suponen más del 80% en peso de los monómeros incorporados.
2. Procedimiento conforme a la reivindicación 1, **caracterizado** porque los monómeros (A), (B) y (C) suponen más del 90% en peso, en especial más del 95% en peso de los monómeros incorporados.
- 25 3. Procedimiento conforme a una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque los poliésteres pueden producirse asimismo con el uso
- (D) de uno o más compuestos de poliol con al menos 3 grupos OH que presentan de 3 a 12 átomos de carbono, en especial glicerina.
- 30 4. Procedimiento conforme a una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque los compuestos de ácido dicarbónico (A) comprenden ácido tereftálico, ácido isoftálico y ácido ftálico y sus derivados.
5. Procedimiento conforme a una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque independientemente entre sí, no se usa
- 35 (a) ningún compuesto de ácido tricarbónico,
- (b) ningún ácido isoftálico ni sus derivados.
- 40 6. Procedimiento conforme a una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque el compuesto de diol (S) es etilenglicol y/o propilenglicol.
7. Procedimiento conforme a una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque el poliéster está modificado aniómicamente mediante la incorporación de monómeros aniónicos y/o está cerrado con grupos terminales.
- 45 8. Procedimiento conforme a una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque los polieteroles (C) son productos de fijación de óxidos de alquileno de óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno o sus mezclas en alcoholes alifáticos C-1 a C-18, con preferencia C-1 a C-6 y/o agua, en agua o metanol.
- 50 9. Procedimiento conforme a una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque para descolorar se hacen contactar con el tejido piedras abrasivas y/o encimas, en especial al menos celulasas, para obtener un efecto de stone-wash.
- 55 10. Procedimiento conforme a una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque el medio de anti-redeposición se hace contactar con el tejido, tanto en el paso de stone-wash como en el desencolado premontado.
11. Procedimiento conforme a una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque los polieteroles (C) presentan de 16 a 180 unidades de óxido de alquileno C2 a C4.
- 60 12. Procedimiento conforme a una de las reivindicaciones 1 y/o 2, **caracterizado** porque el poliéster no está producido con la utilización de polioles con al menos 3 grupos OH.
- 65 13. Utilización de un medio de anti-redeposición para impedir o minimizar la redeposición de color sobre tejido textil durante un proceso de “stone-wash” y/o “biostoning” sobre tejido de algodón coloreado con índigo, por medio de que el tejido coloreado que presenta fibras de algodón hace contacto durante el proceso de descoloración con un medio de anti-redeposición de color, **caracterizado** porque el medio de anti-redeposición de color son poliésteres, que están estructurados conforme a la fórmula

ES 2 318 356 T3



5 en donde cada resto R^1 es un resto de 1,4-fenil, dado el caso mono- o di-C1-C3-alkilsustituido; los restos R^2 fundamentalmente restos de etileno, restos de 1,2-propileno o mezclas de los mismos; cada X representa con independencia entre sí hidrógeno, un resto de hidrocarburo C1-C12, en especial etil o metil; cada n supone con independencia entre sí de 7 a 115 y u de 3 a 10.

10 14. Utilización conforme a la reivindicación 13, **caracterizada** porque el poliéster o la mezcla de poliéster son líquidos a temperatura ambiente.

15 15. Utilización conforme a la reivindicación 13, **caracterizada** porque los poliésteres presentan pesos moleculares inferiores a 5.000 g/mol.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65