

204420



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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PROTECCION DE MATERIAL FIBROSO,
CONTENIENDO CELULOSA, CONTRA EL ATAQUE POR MICROORGANISMOS",
a favor de la firma suiza, CIBA SOCIETE ANONYME, de Basilea
(Suiza).

- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

Es conocido que se puede tratar material fibroso que contiene celulosa, por ejemplo, tejidos e hilados, con aminoplastos endurecibles, para mejorar el material en diversos aspectos. Así resulta posible, entre otras cosas,

5. aumentar la resistencia al arrugado y al hinchado de tejidos. Los efectos logrados en gran parte, son debidos a que los aminoplastos, por sí solos, o incluyendo la celulosa, constituyen una armazón tridimensional, de forma más o menos estable, insoluble, lo cual tiene lugar en virtud de un

10. amplio reticulado de la resina. El conocido tratamiento para aumentar la resistencia a arrugado y al hinchado de tejidos se efectúa de modo que se satura los tejidos con soluciones o emulsiones de aminoplastos que, eventualmente, aún contienen activadores de endurecimiento, después de lo cual

15. se seca, sometiéndolos finalmente a un tratamiento a tempe

204420



- ratura aumentada, por ejemplo, a aproximadamente 120-160°, para el endurecimiento de la resina. El reticulado que se produce en esta modalidad de endurecimiento, el cual es necesario para las finalidades arriba indicadas, tienen asimismo consecuencias desventajosas, por ejemplo, son disminuidas las propiedades mecánicas del material fibroso, tacto y dureza son influidos en sentido desfavorable, y la posibilidad de un teñido mediante colorantes directos es disminuida, o puede, incluso, quedar totalmente suprimida.
- 5.
10. Se ha de atribuir a la influencia desventajosa, principalmente de las propiedades mecánicas, por los conocidos procedimientos de impregnación, que -si bien es conocido que por un tratamiento de material fibroso celulósico con aminoplastos puede lograrse una cierta protección contra el
15. ataque por microorganismos- esta posibilidad ha quedado hasta el presente sin utilización práctica. Es comprensible que un tratamiento de hilados que disminuye la resistencia a la rotura del material, resulta extraordinariamente desventajoso y que no entra en cuenta por finalidades prácticas, si
20. los hilos han de transformarse, por ejemplo, en redes de pescar, cuerdas, o cables, y que, en tal tratamiento, tampoco resulta apropiado para ser aplicado a productos acabados de dicha índole, es decir, en redes de pescar, o cables navieros y similares.
25. Ahora bien, se ha encontrado que se puede proteger a prueba de agua, material fibroso conteniendo celulosa, contra el ataque por microorganismos, bajo amplia conservación de las propiedades textiles del material, si se lleva a cabo la impregnación con soluciones o emulsiones acuosas o de aminoplastos endurecibles, de modo que, después del impregna
- 30.



20442

- do del material fibroso y eliminación mecánica del líquido de impregnación excedente, se transpone los aminoplastos dentro y sobre las fibras en el estado insoluble en agua, sin eliminar por secado totalmente el agua procedente del
5. líquido de impregnación excedente, se transpone los aminoplastos dentro y sobre las fibras en el estado insoluble en agua, sin eliminar por secado totalmente el agua procedente del líquido de impregnación y retenida por las fibras, hasta la terminación de la condensación de resina, de manera que la condensación tiene lugar en presencia de agua.
10. El buen resultado del procedimiento está basado en el aprovechamiento del hecho sorprendente y desconocido hasta el presente, que la condensación de aminoplastos endurecibles conduce, según las condiciones de condensación escogidas, a fases finales distintas una de otras, las cuales surten ~~asimismo~~ efecto distinto en el material fibroso tratado. Con arreglo a los procedimientos usuales hasta el presente, con secado y endurecimiento térmico, es disminuida, como ya se ha mencionado más arriba, la resistencia a la rotura de las fibras y la posibilidad de su tintura con colorantes directos. En contraposición a élllo existe, como se ha encontrado, la posibilidad de llevar a cabo la condensación de los aminoplastos, y de conducirla a una fase final, así mismo de otra manera, o sea, en presencia de agua que las
15. fibras retienen del líquido de impregnación, a cuyo efecto una resina, terminada de ser condensada de este modo, no influye, a lo sumo, de modo insignificante, en la resistencia a la rotura de las fibras y en la posibilidad de su tñido con colorantes directos, pero protegiendo las fibras tratadas contra el ataque por microorganismos.
- 20.
- 25.
- 30.



204420

Hasta el presente no ha sido posible verificar en qué modo se distinguen las dos fases finales. Las diferencias podían apreciarse únicamente por las diferencias de resistencia a la rotura de las fibras impregnadas y la posibilidad distinta de su teñido con colorantes directos.

5.

La fijación según el invento de los aminoplastos, puede efectuarse enteramente sin secado del material fibroso impregnado, o bajo secado parcial del mismo, antes o durante el proceso de fijación, siempre que el secado se desarrolla uniformemente, sin molestia migración del producto de condensación y que el mismo no se lleva al extremo que la afinidad de las fibras para colorantes directos vaya disminuyendo. La modalidad más sencilla de la ejecución consiste en el detalle que el material fibroso impregnado con una solución o emulsión, es conservado durante un tiempo prolongado después de su exprimido o centrifugado, es decir, después de la separación mecánica del líquido de baño excesivo, sin secar y bajo evitación de un secado prematuro. El espacio de tiempo, durante el cual ha de almacenarse el material, oscila entre unos cuantos minutos, hasta algunos días. Depende, por una parte, de los aminoplastos y activadores reaccionales empleados y, por la otra, de la temperatura de almacenamiento. El almacenamiento puede tener lugar a temperatura ordinaria, o bien aumentada también, por ejemplo, a 80°. Se ha mostrado ventajoso, almacenar el material fibroso impregnado en un recipiente cerrado, porque de este modo se impide, automáticamente, un secado prematuro. Después de efectuada la fijación de la resina, ordinariamente, es bien aclarado el material fibroso y, seguidamente, secado. Como se ha expuesto más arriba, puede tener

10.

15.

20.

25.

30.



204420

lugar el procedimiento según el invento, asimismo, con un secado parcial antes o durante la fijación de la resina. Al efecto ha de cuidarse de que no se produzca ningún sobrese-

5. cado de partes individuales del material textil tratado, ni ninguna migración de la resina no fijada durante el secado, ya que, de lo contrario, puede ser perjudicado el éxito del tratamiento. Un secado uniforme puede efectuarse, por ejemplo, de manera que se almacena el material fibroso impregnado en una cámara secadora, a través del cual pasa una

10. corriente de aire con determinada humedad de aire relativa. El material fibroso, de este modo, puede ceder solo tanta humedad, hasta que haya alcanzado el grado de humedad del aire que pasa encima.

15. Hasta qué extremo puede ir el secado, no puede indicarse en forma general, porque se deben tener en consideración diversos factores, como temperatura de almacenamiento o actividad del catalizador de endurecimiento. Como se ha verificado, es posible, en ciertos casos, eliminar toda el agua, hasta un aproximadamente 5 por ciento encima del con-

20. tenido de agua normal de las fibras y fijar, no obstante, la resina conforme al invento. En una prueba, en la cual fué eliminada por secado toda el agua hasta un 2 1/2 por ciento encima del contenido normal de agua de las fibras, fué observada sólo una insignificante disminución del poder tintóreo frente a colorantes directos con conservación de

25. resistencia prácticamente completa.

30. Con la finalidad de aclarar, si la fijación de resina ha tenido lugar según el invento, puede facilitar explicación una comparación de las resistencias a rotura del material tratado y no tratado. Material tratado con arreglo.

2 4420



- con arreglo al invento, presenta, aproximadamente, la misma resistencia a rotura que material no tratado, mientras que material fibroso impregnado, conforme al procedimiento ordinario, sufre una merma de resistencia de hasta un 30 por ciento y más. La verificación relativa a posibilidad de tintura de las fibras con colorantes directos puede ser llevada a cabo, ventajosamente, con el colorante que tiñe azul, Direkthimmelblau grünlich (azul celeste verdoso directo) (Schultz, Tablas de Colorantes 7ª Ed., Nº 510). Material
5. fibroso tratado según el procedimiento es teñido por este colorante con la misma intensidad, o incluso más bien aún algo más intensamente que material no tratado, mientras que material fibroso, impregnado según el procedimiento ordinario, aún sólo es débilmente teñido por este colorante.
- 10.
15. Por el concepto de aminoplastos endurecibles, que pueden ser aprovechados para el presente procedimiento, han de entenderse, tanto resinas a base de carbamida y a base de melamina hidrosolubles, como asimismo, limitadamente hidrosolubles, endurecibles, eventualmente eterificadas, que
20. son obtenidos de modo, de suyo conocido, por condensación de formaldehido con compuestos, como por ejemplo, urea, tio urea, cianamida, diciandiamida, biguanida, melamina, formoguanamina, acetoguanamina, etc., así como mezclas de tales compuestos entre sí, además, los quil- y acilcompuestos de
25. los mismos. Se obtiene resultados particularmente buenos con empleo de productos de condensación aún hidrosolubles a base de melamina y formaldehido, por ejemplo, un producto de condensación limitadamente hidrosoluble, a base de 1 mol. de melamina y, aproximadamente 3 moles de formaldehido.
30. Por productos de condensación, limitadamente hidro

204420



solubles, en el sentido del presente invento, han de entenderse aquellas fases intermedias coloidales que se originan primero al continuar la condensación más allá de la fase metilol cristalina. Se caracterizan porque se precipitan de sus soluciones acuosas concentradas por adición de agua (comp- Kolloid-Zeitschrift, Tomo LVII, oct.-dic. 1931, pág. 233, columna izquierda).

5. Los productos de condensación, ilimitadamente hidrosolubles, son aplicados en forma de soluciones acuosas, mientras que los productos de condensación limitadamente hidrosolubles, llegan a aplicación, o en forma de soluciones de los productos de condensación que han sido hechos solubles con ayuda de ácidos, o en forma de emulsiones. Convenientemente se adiciona, tanto a las soluciones, como asimismo a las emulsiones activadores reaccionales. Como tales entran en consideración los catalizadores de endurecimiento usuales generalmente, por ejemplo, ácidos, como ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, o ácido fórmico; se puede tomar recurso, asimismo, a sales de ácidos enérgicos con bases débiles, por ejemplo, sales de amonio de ácidos inorgánicos y orgánicos enérgicos, como cloruro amónico, sulfato amónico, nitrato amónico, oxalato de amonio o lactato de amonio. Con empleo de soluciones de aminoplastos, a las cuales están adicionados ácidos, hay que hacerse cargo que estas soluciones han de estar recién preparados, ya que, en virtud de ciertas alteraciones de las soluciones al estar en reposo, queda marcadamente perjudicada su aptitud para las finalidades del presente invento.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

30. Los baños para la impregnación según el invento contienen, ventajosamente, aproximadamente, un 3-10 por ciento

204420-9



de aminoplasto, o en disolución, o en emulsión. La impregnación es efectuada, convenientemente, de modo que los aminoplastos lleguen a las fibras en una cantidad de, aproximadamente, un 3 - 10 por ciento, de preferencia, de alrededor un 5 por ciento del peso de fibra.

5.

La impregnación puede tener lugar, según los procedimientos usuales y bajo empleo de las disposiciones usuales.

El presente procedimiento puede aplicarse con todas las fibras que contienen celulosa. Resulta particularmente apropiado para el tratamiento de la celulosa nativa, como

10.

por ejemplo, el algodón, o las fibras de liber. El invento se presta, de excelente manera, para el impregnado de material a granel, hilos y sus fases previstas como mechas que han de transformarse ulteriormente en redes de pescar o ca

15.

bles navieros, o para la impregnación de tales objetos mismos. También el tratamiento de tejidos a base de fibras que contienen celulosa, entran en consideración para el presente invento.

Por combinación de la impregnación con otros medios protectores, como por ejemplo, materias curtientes, fungicidas, o bactericidas, aún puede aumentarse la protección contra el ataque de microorganismos.

20.

En los siguientes ejemplos significan partes, partes en peso, la relación entre parte en peso y parte en volumen es la misma como entre el quilogramo y el litro; las temperaturas están indicadas en grados Celsius.

25.

EJEMPLO 1.

Hilo torcido de algodón basto, destinado para la manufacturación de redes de pesca, es inmerso en forma de maneja en una solución recién preparada que contiene

30.

2 4420



60 g de un producto de condensación limitadamente hidrosoluble a base de 1 mol de melamina y 3 moles de formaldehído.

24 g de ácido fórmico

5. 1 g de un agente mojarante, no ionógeno, por litro, a temperatura interior, efectuándose varias pasadas, en estado sumergido, y comprimiéndolo para desalojar el aire contenido en el hilo, reduciendo su peso por centrifugado a un 170 por ciento del peso primitivo de hilo, y es almacenado

10. durante un tiempo prolongado (durante la noche o 1-3 días) en recipiente cerrado. Seguidamente, se aclara, primero, con solución de amoníaco, diluida, luego muy a fondo con agua, y se seca.

15. Propiedades mecánicas, aptitud para el hinchado y posibilidad de teñido con colorantes para algodón, han quedado prácticamente invariadas, pero el hilo ha quedado resistente contra el ataque bacteriano que tiene lugar en el agua.

20. Un tratamiento en el lodo de putrefacción durante 4 semanas a 37° C., dió para hilo no tratado y tratado según el ejemplo 1, los siguientes valores de resistencia :

Resistencia a la rotura en Kg.

	Antes de la prueba en lodo de putrefacción:	al cabo de 4 semanas de lodo de putrefacción
Hilo no tratado	9.4	0
Hilo tratado según el ejemplo 1	9.2	9,7

25.

EJEMPLO 2

Hilo blanqueado de algodón es sumergido en una emulsión acuosa, recién preparada, conteniendo

35 g de un producto de condensación limitadamente

30. hidrosoluble a base de 1 mol de melamina y 3 moles de formal

204420



dehido.

0,4 g de gelatina

3.5 g de cloruro de amonio) por litro,

efectuándose en la misma, durante aproximadamente 5 minutos,

5. repetidas pasadas del mismo bajo repetido exprimido. Después de reducido por centrifugada a un 170 por ciento del peso primitivo de hielo, es calentado en recipiente cerrado a

80°C. y, seguidamente, a fondo aclarado con agua fría. Al

caho de aclarar durante 24 horas en agua corriente, presenta

10. el hilo un contenido-N de un 2,56 por ciento y presenta una buena aptitud de resistencia contra el ataque por microorganismos del lodo de putrefacción. Aptitud de tintura con colorantes de algodón y propiedades mecánicas han quedado invariadas en comparación con el material de partida.

15. Si se efectúa la fijación de resina, no como se ha indicado en el ejemplo, sino del modo usual, por secado con subsiguiente endurecimiento (6 minutos a 140°), entonces

existe con contenido-N idéntico después del aclarado en agua corriente de un 2,56 por ciento, igualmente, una buena apti

20. tud de resistencia contra el lodo de putrefacción, si bien la estabilidad ha disminuido por el tratamiento por más de un 40 por ciento. Si el hilo impregnado no es sometido a un tratamiento de calor húmedo, ni al usual endurecimiento en seco, sino secado a continuación del impregnado directamente

25. a temperatura interior, entonces no se produce una fijación digna de mención de la resina. El contenido-N, después del aclarado en agua corriente, sólo importe 0,27% y no existe efecto protector contra el lodo de putrefacción.

30. El producto de condensación, limitadamente hidrosoluble, empleado en los anteriores ejemplos, puede, por ejemplo

204/2



obtenerse de la siguiente manera:

Una solución de 1 mol de melamina en aproximadamente 3 moles de solución de formaldehído acuosa es calentada con un pH de 8-9 tanto tiempo, a aproximadamente 80°C., hasta que 1 parte de una prueba enfriada, mezclada con 3-4 partes de agua fría apenas presenta un enturbiamiento. Seguidamente es concentrada la solución del modo usual, por ejemplo, en el secador de pulverización, por evaporación a sequedad.

5.

EJEMPLO 3

10.

En la fabricación de hilo de algodón para redes de pescar impregnada la mecha con una solución que contiene por litro

50 g de un producto de condensación, ilimitadamente hidrosoluble a base de 1 mol de melamina y, aproximadamente, 2 moles de formaldehído, y

15.

5 g de cloruro de amonio.

Para que quede garantizado un uniforme impregnado, es recomendable, emplear mecha cocida, o adicionar a la solución de impregnación 1 g por litro de un agente de humectación no ionógeno.

20.

El impregnado es efectuado, convenientemente, al retorcer en húmedo en la retorcedora, haciendo pasar, al efecto, la mecha antes del retorcer a través de la indicada solución de impregnación, en vez de hacerla pasar por el agua.

25.

Las bobinas de retorcer húmedas son almacenadas durante la noche en un secadero cerrado a aproximadamente 80°C, en húmedo, y seguidamente aclaradas, o directamente secadas.

30.

Un hilo, conservado de este modo, presentó al colocarlo en lodo de putrefacción a 37°C. después de 8 semanas todavía ninguna disminución de estabilidad, mientras que hilo no tratado había perdido al cabo de 4 semanas toda estabili

204420



dad

EJEMPLO 4.

5. Tejido de algodón es tratado en el fular con una solución de impregnación, recién preparada con arreglo al Ejemplo 1. El tejido impregnado con un efecto de exprimido de un 190 por ciento, es parcialmente secado a 75° en un secadero, hasta que un aproximadamente 50 por ciento del agua existente ha quedado eliminada por evaporación. Durante el secado se introduce por soplado aire húmedo en el secadero, para evitar un excesivo secado parcial. Al cabo de aproximadamente 3/4 de hora se ha alcanzado el estado de secado deseado y el producto de condensación ha quedado fijado de modo insoluble en el agua, sobre la fibra. Las propiedades textiles del tejido no han sido variadas, pero el mismo ha quedado ampliamente a prueba de putrefacción. Al 10. enterrar en tierra de estiércol húmeda durante 2 semanas a 30° y con un 30 por ciento de agua, prácticamente no tiene lugar ninguna disminución de estabilidad.

15. En el tejido es anteriormente al tratamiento descrito, impregnado con una solución acuosa al 1 por ciento de 20. pentaclorofenol sódico, y secado, entonces es protegido, asimismo, contra hongos que vegetan superficialmente. En lugar del producto de condensación a base de melamina-formaldehído, utilizado en este ejemplo, puede emplearse, asimismo, uno a base de urea y formaldehído, o productos de 25. condensación mixtos.

30. La invención, dentro de su esencialidad, podrá llevarse a la práctica en otras variantes de realización que difieran en detalle de la indicada a título de ejemplo, empleando los medios, proporciones y temperaturas más ade-

204420



cuadas, por quedar todo é^llo comprendido dentro del espí^{ri}tu de las reivindicaciones.

N O T A

Hecha la descripción del presente invento, se hace co^ostar que la presente solicitud se acoge a los derechos de prioridad de la patente suiza nº 69.589, de fecha 10 de julio de 1951, y se declaran como nuevas y de propia in^{ve}nción, las siguientes reivindicaciones.

5.

10.

15.

20.

1ª.- Procedimiento para la protección de material fibroso, conteniendo celulosa, contra el ataque, por micro^organismos, por impregnación del material fibroso a tratar con una solución o emulsión acuosa de aminoplastos endurecibles que, eventualmente, contienen aún activadores de reac^{ci}ón, caracterizado porque se transpone después del impregna^{do} del material fibroso y después de la separación mecánica del líquido de impregnación excedenté, los aminoplastos en y sobre las fibras en el estado insoluble en el agua, sin quitar por secado el agua retenida por las fibras que proce^{de} del líquido de impregnación, completamente hasta la termi^{na}ción de la condensación de resina, de manera que la conden^{sa}ción tiene lugar en presencia de agua.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracte^{ri}zado porque se toma recurso a material a granel, hilos, o sus fases previas, para el tratamiento.

25.

3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones de pa^{te}n^{te} 1ª y 2ª, caracterizado porque se toma recurso a redes

204429



de pescar para el tratamiento.

5. 4^a.- Procedimiento según las reivindicaciones de pa
tente 1-3, caracterizado porque se utiliza para la impregna
ción una solución recién preparada de un aminoplasto que
contiene un ácido como acelerador de reacción.

10. 5^a.- Procedimiento según las reivindicaciones de pa
tente 1-3, caracterizado porque se emplea, para el impregna
do, una emulsión de un aminoplasto que aún contiene una sal
de un ácido enérgico, con una base débil como activador reac
cional.

6^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1-5,
caracterizado porque se tima recurso a un producto de con-
densación a base de melamina y formaldehido para la impreg
nación.

15. 7^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1-6,
caracterizado porque se emplea, para la impregnación, un pro
ducto de condensación, limitadamente hidrosoluble, a base de
1 mol de melamina y, aproximadamente, 3 moles de formaldehi
do.

20. 8^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1^a a
4^a, 6^a y 7^a, caracterizado porque se lleva a cabo la trans
posición del aminoplasto en el estado insoluble en agua,
a temperatura interior.

25. 9^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1^a a
7^a, caracterizado porque la transposición del aminoplasto en
el estado insoluble en agua es efectuada a temperatura au-
mentada, por ejemplo, a 80°.

30. 10^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1^a a
9^a, caracterizado porque se lleva a cabo durante el fijado
de resina un secado parcial.

204420



11^a.- Procedimiento según las precedentes reivindicaciones, caracterizado porque se combina la impregnación con un tratamiento con materias curtientes, agentes fungicidas o bactericidas.

5. 12^a.- Procedimiento para la protección de material fibroso, conteniendo celulosa, contra el ataque por microorganismos.

10. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, que consta de quince hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola cara, acompañadas de la documentación reglamentaria.

Madrid, a 9 de Julio de 1952.-

CIBA, Sociéte Anonyme.

p.a.

P. P.