





221232

obtener efectos mecánicos como los que pueden obtenerse por diversos tipos de calandrado, glaseado, repuejado, efecto de Schreiner y de moaré, cuyos tratamientos figuran entre los que pueden producirse por el nuevo procedimiento. En general los tejidos producidos de acuerdo con este invento son resistentes a las manchas, al ensuciamiento a la formación de arrugas, al estiramiento y al encogimiento, son lavables por limpieza en húmedo o en seco, secan rápidamente pueden plancharse y son resistentes al uso.

Se sabe bien en la técnica obtener efectos mecánicos duraderos sobre tejidos celulósicos impregnándolos en soluciones acuosas de resinas termoendurecibles y catalizadores ácidos o potencialmente ácidos. Los tejidos impregnados se secan luego a una temperatura relativamente baja hasta un contenido de humedad de aproximadamente 10% y luego se someten a algún tipo de operación de calandrado en caliente, tal como en un glaseador, en que el rodillo superior se desplaza más rápidamente que el inferior. Esta operación glasea y fija parcialmente la resina. Finalmente, el tejido es hecho pasar a través de una estufa de cura operada a 150-200°C durante un periodo de medio a 5 minutos aproximadamente, variando la longitud del tiempo inversamente a la temperatura de cura. Entre los materiales que se han visto recomendados para esta operación figuran las resinas de



221222

urea-formaldehido, resinas de tio-urea-formaldehido, resinas de melamina-formaldehido y diversas resinas modificadas de urea-formaldehido.

Todos los citados materiales que han sido re-  
5 comendados como auxiliares para la fijación de los efectos mecanicos poseen en común diversas propiedades que los diferencian de los materiales que discutiremos en esta Memoria. Los materiales conocidos hasta  
10 ahora en la tecnica son todos productos formadores de resinas. Cuando estos materiales se calientan en un horno a 150°C en presencia de un catalizador acido, se convierten en productos infusibles. Además, estos materiales son formadores potenciales de pelicula. Se ha observado tambien que estos materiales poseen  
15 la desgraciada propiedad de retener cloro en cierto grado cuando son blanqueados con sustancias cloradas como podria ocurrir durante el lavado doméstico o comercial. Este factor limita la utilidad de los tejidos tratados con estos materiales al imponer condiciones  
20 de manejo especiales durante el lavado.

Otro factor que impone limitaciones en los tratamientos con condensados de urea y melamina-formaldehido es que muchos de estos productos emiten olores objeccionables durante su aplicación a materiales  
25 textiles y en ciertos casos estos olores pueden persistir en el tejido terminado. En otros casos pueden desarrollarse olores objeccionables en el tejido después



1952

221232

de acabarlo. Además, se ha observado que el grado de duración al lavado obtenido por el uso de estos condensados es bastante limitado.

5 En vista del actual estado de la técnica es efectivamente inesperado y sorprendente que puedan obtenerse acabados mecánicos duraderos y resistentes al lavado tratando tejidos textiles con materiales que no forman resinas antes del calandrado y de la cura.

10 Un objeto de este invento es el de obtener efectos mecánicos duraderos sobre tejidos celulosicos que estarán libres del peligro de retención del cloro debida al blanqueo. Incidentalmente a estos efectos, pretendemos también obtener tejidos resistentes a las manchas, al ensuciamiento y al arrugamiento y que posean resistencia mejorada contra la formación de arrugas y retención sustancial de la resistencia a la rotura y a la tracción.

20 Otro objeto de este invento es el de crear un tratamiento que comunique un grado mínimo de decoloración al tejido tratado. Además, el material tratado quedará libre de olores objeccionables o de su propensión a formar olores desagradables. Además, las operaciones de impregnación, secado y cura estarán sustancialmente exentas de olores.

25 Otras ventajas del invento resultarán evidentes por la descripción detallada que sigue.



953

222

Se ha descubierto que los citados objetos pueden conseguirse tratando materiales textiles celulósicos, antes del secado, calandrado y cura, con acetales no volátiles de monoaldehidos y dialdehidos que contienen hasta 8 átomos de carbono en presencia de un catalizador ácido. La expresión "no volátil" según se emplea en esta memoria se refiere a la no volatilidad a la temperatura de cura de al menos 120°C. Al usar los acetales de acuerdo con este invento, en ningún momento durante las operaciones de impregnación, secado, calandrado o cura puede descubrirse olor de aldehido. Esto es especialmente importante en el caso de los acetales de formaldehido.

Aldehidos adecuados que pueden convertirse en acetales en este procedimiento son el formaldehido, acetaldehido, propanal, butanal, glioxal y otros mono- y di-aldehidos que contienen no más de 8 átomos de carbono en la forma monómera, tales como malonaldehido, succinaldehido, glutaraldehido, adipaldehido, hidroxidipaldehido, benzaldehido, teroftalaldehido y similares.

Alcoholes adecuados que pueden hacerse reaccionar con los aldehidos mencionados para formar acetales son el metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol, metoxietanol, etoxietanol, metoxietoxietanol, glicol etilénico, un glicol propilénico, un glicol butilénico, glicol dietilénico, glicol dipropilénico, glicoles



221232

dibutilenicos y glicoles dialcohilénicos superiores, glicoles polialcohilénicos, alcoholes polivalentes, tales como glicerina, manitol y sorbitol, y monoeteres glicolicos y eteres parciales de alcoholes polivalentes.

En nuestras solicitudes pendientes números 219.407 y 222.108 hemos descrito individualmente que ambos acetales monómeros y acetales polímeros pueden usarse en presencia de catalizadores ácidos para el control dimensional de materiales textiles celulósicos. Encontramos ahora que estos diversos acetales pueden usarse para conseguir los objetos de este invento.

Acetales monómeros adecuados aplicables en este procedimiento son di-(hidroxietoxietil) formal, di-(metoxietoxietil) formal, di-(metoxietil) formal, di-(hidroxietil) formal, malonaldehído tetra-(metoxietil) acetal, glioxal tetrametil acetal, glioxal tetraetil acetal, glioxal tetrabutil acetal, 2-hidroxiadipaldehído tetra-(metoxietil) acetal y acetales mixtos tales como metil, metoxietil formal, malonaldehído metílico, acetil trietilico, dibutil glioxal, acetal dimetoxietilico, eter dimetoximetoxietilico, e metil, hidroxietoxietil formal o mezclas de los mismos. En general, los acetales se preparan haciendo reaccionar los aldehídos y los alcoholes en presencia de catalizadores ácidos por procedimientos bien conocidos. Los acetales mixtos pueden prepararse haciendo reaccionar el aldehído con una mezcla



221232

de los alcoholes o llevando a cabo una reacción de intercambio entre un acetal dado y el alcohol deseado.

En general, nuestros acetales monomeros preferidos tienen puntos de ebullición superiores a 125°C y se derivan de aldehidos que contienen de 1 a 8 átomos de carbono y de compuestos hidroxilicos que contienen al menos un radical alcoholico o alcoholileno, es decir, al menos una cadena de carbono continua que posea de 1 a 6 átomos de carbono.

Los acetales polimeros aplicables en este invento son productos de reacción entre un aldehido y un glicol alcoholileno o polialcoholileno. Acetales polimeros tipicos pueden prepararse a partir de glicol dietileno y formaldehido, glicol etileno y formaldehido, glicol dietileno, formaldehido y glioxal, glicol dietileno, sorbitol y formaldehido, glicol dietileno y acetaldehido, glicol dipropileno e hidroxialpaldehido y similares.

En general, los acetales polimeros que han resultado ser utiles en este invento pueden hacerse partiendo de un glicol etileno, un glicol propileno, un glicol butileno, glicol dipropileno, glicoles dibutilenos, y glicoles dialdehilenicos superiores, glicoles polialcoholilenos, mezclas de los mismos, o sus mezclas con glicol dietileno, que son reactivas con formaldehido a otros aldehidos para formar productos acuosolubles o productos que pueden dispersarse



221232

en agua, solos o con ayuda de adiciones apropiadas. Tambien pueden usarse glicoles polialcoohilnicos, tales como glicol trietilenico, glicol tetraetilenico, glicol tripropilenico y similares, solos o en mezcla con los glicoles citados. Análogamente, pueden añadirse a los glicoles alcohilnicos, polioles, tales como glicerina, pentaeritrita y sorbita, en cantidades de hasta 50 moles por ciento de los glicoles para reacción con el aldehido para formar productos solubles o dispersables en agua. Diversos materiales, tales como paraformaldehido, formalina, trioxano, o metilal pueden usarse como fuentes de formaldehido. Se han mencionado antes otros aldehidos adecuados y sus mezclas pueden usarse para formar los productos de condensación.

El vocablo "alcohileno" se entiende que incluye un radical alifático diblemente insatisfecho que contiene una cadena recta sustituida o no que posee de dos a 4 átomos de carbono en la cadena y que tiene sus valencias insatisfechas en átomos de carbono adyacentes o separados. Si se desea, las cadenas de los compuestos polimeros pueden terminar, en todo o en parte por medio de un radical alcohilico que no tenga más de 8 átomos de carbono.

Aquellos de nuestros acetales que son acuosolubles se aplican al tejido con catalizadores ácidos a partir de soluciones acuosas. Los acetales insolubles en agua se aplican desde soluciones en isopropa-



221232

nol o emulsiones de aceite en agua. En todos los casos, se obtuvo una retención excelente de la deformación mecánica, no se observó retención de cloro y no se percibieron olores molestos durante ninguna de las etapas del tratamiento.

La aplicación general de estos acetales implica la impregnación de tejido celulósico en soluciones o dispersiones acuosas del acetal que contienen de 2 a 25% en peso del acetal. El baño de impregnación debe contener adicionalmente algún catalizador de tipo ácido, tal como cloruro de cinc, anhídrido maleico, ácido oxálico, cloruro amónico, tiocianato amónico, ácido cítrico, ácido tartárico, ácido fosfórico, fosfato ácido de etilo, sulfato amónico, bisulfato sódico, etc. en cantidades de aproximadamente 5 a 200% en peso del contenido de acetal. Adicionalmente, el baño puede contener un lubricante o ablandador y diversos modificadores del tacto, tales como alcohol polivinílico, dextrina, almidón, etc. El tejido tratado puede luego secarse a una temperatura apropiada hasta un contenido de humedad de aproximadamente 10 a 15% y someterse luego a algún tipo adecuado de calandrado a unos 176-204°C. Si se desea un chintz glaseado, los dos rodillos calandrades girarán a velocidades distintas. Cuando se desea un efecto repujado, se usa un par de rodillos, uno en alto relieve y otros en bajo relieve. El efecto de Schreiner puede producirse ca-



221232

landrando entre un rodillo grabado y uno liso. Un efecto similar al hilo puede producirse por grabado y un efecto de moaré puede obtenerse con rodillos de grabado especial. En cualquier caso, el calandrado se lleva a cabo a temperatura elevada y a presiones que se aproximan a 800 kgr. por cm<sup>2</sup>. Después de la operación de calandrado, el tejido se cura a una temperatura de por lo menos 120°C durante  $\frac{1}{2}$  a 10 minutos. El tiempo de cura varía inversamente a la temperatura. El tejido curado puede luego lavarse ligeramente con un detergente y un álcali suave, aclararse a fondo y secarse.

Los siguientes ejemplos ilustrativos servirán para explicar el invento. El ejemplo I ilustra la preparación de un poliformal típico según se describe en nuestra solicitud nº 219.406.

EJEMPLO I

- Glicol dietilénico . . . . . 1 mol
- Para formaldehído . . . . . .1 mol
- Acido sulfúrico . . . . . . . 0,001 mol
- 20 Tolueno . . . . . . . . . . . 25 mls.

Los citados componentes se mezclan y calientan a reflujo en un aparato equipado con una trampa para agua. La solución se somete a reflujo y se retira agua por destilación azeotrópica. Cuando se ha retirado un mol de agua de reacción la reacción deseada está terminada. La mezcla de reacción se neutraliza con solución diluida de hidróxido sódico y se retira to-



221232

Los citados materiales se hicieron reaccionar como en el ejemplo 1 para dar un líquido viscoso que poseía un ligero olor etéreo y soluble en agua. Su naturaleza polimera fué mostrada por la determinación del peso molecular de Rast, que tenía un valor de 837.

Análogamente, poliols pueden modificar el producto de condensación polimero.

Ejemplo III

	Glicol dietilénico . . . . .	80 partes
10	Sorbitol cristalizado . . . . .	32 partes
	Paraformaldehído (91%) . . . . .	30 partes
	Tolueno . . . . .	20 partes
	Acido sulfúrico (99%) . . . . .	0,1 partes

Estos reactivos se trataron como en el ejemplo 1. El producto era una masa cristalina a temperatura ambiente, soluble en tolueno y en agua y, virtualmente, sin olor.

La aplicación de acetales queda ilustrada por los ejemplos siguientes:

Ejemplo IV

Se prepara una solución acuosa que contiene lo siguiente:

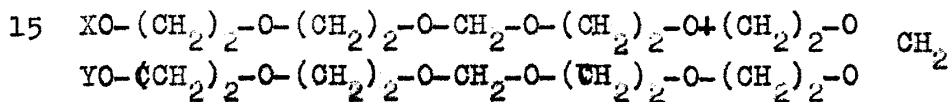
	Producto del ejemplo I . . . . .	7,5 %
	Cloruro amónico . . . . .	0,8 %

La solución se impregnó sobre lencería de algodón de 80 x 80 con recogida del 100%. El tejido se secó a 82° C hasta que alcanzó un contenido de



221232

lueno por evaporación al vacío a temperatura que no exceda de 110°C. El producto es un líquido viscoso que se endurece para formar una masa cristalina por debajo de 16°C. Es completamente acuoso soluble y soluble también en tolueno y ésteres. El producto tiene un peso molecular de 480 (Rast) y un equivalente hidroxílico de 220 lo cual indica que tiene estructura polimérica lineal. Tiene un peso específico de 1.155 a 51°C. El índice de refracción es  $N_D^{30}$ : 1,462. El peso molecular y el equivalente hidroxílico del producto de condensación de este ejemplo indican que este producto posee estructura polimérica, conteniendo un promedio de cuatro unidades de glicol dietilénico, como se muestra por la fórmula siguiente:



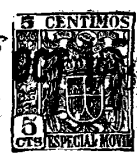
Donde X e Y pueden ser H ó  $-\text{CH}_2\text{OH}$ .

Análogamente, pueden prepararse como en el ejemplo 2 productos de condensación modificados de alcoholes monofuncionales.

Ejemplo II

	Glicol dietilénico . . . . .	101 partes
	Beta metoxietanol . . . . .	4 partes
	Paraformaldehído (91%) . . . . .	30 partes
25	Tolueno . . . . .	20 partes
	Acido sulfúrico (99%) . . . . .	0,1 partes

17



# 221232

humedad de 11% y luego se calandró a través de rodillos calentados a 204°C y bajo una presión de aproximadamente 800 kgs. por cm<sup>2</sup>. Luego el tejido se curó a 150°C durante 5 minutos y finalmente se lavó y se secó. El tejido

5 poseía un acabado lustroso que conservó sustancialmente incluso después de enjabonarlo a ebullición durante 10 minutos. La resistencia a la formación de arrugas mejoró considerablemente y la retención de la resistencia a la rotura y a la tracción fué buena. Los ensayos

10 de retención de cloro realizados de acuerdo con las normas propuestas 69-52 de la American Association of Textile Chemists and Colorists (A.A.T.C.C., 1.952) no mostró efectos debidos a cloro detenido. Un ensayo con solución caliente de carbonato sódico al 5% no mostró in-

15 dicación de olor residual en el tejido.

### Ejemplo V

Se preparó una solución que contenía los materiales siguientes:

- Dimetoxietil formal . . . . . : 10%
- 20 Acido oxálico . . . . . : 1%

Se trató lencería de algodón (80x80) como se ha descrito en el Ejemplo IV. Los resultados fueron sustancialmente los mismos que en el Ejemplo IV.

### Ejemplo VI

25 Se preparó una solución acuosa disolviendo los materiales siguientes:

- Producto del Ejemplo I . . . . . : 7,5%
- Cloruro de cinc . . . . . : 2%



221232

Se trató lencería de algodón (80x80) como en el Ejemplo IV. El material poseía un tacto suave y un fuerte aspecto lustroso.

Ejemplo VII

5 Se preparó una solución acuosa que contenía los materiales siguientes:

Producto de condensación del ejemplo 1 ..... 7,5%  
Alcohol polivinílico . . . . . 0,5%  
Anhídrido maleico . . . . . 0,5%

10 Se trató lencería de algodón (80x80) como en el ejemplo IV. El tejido tratado poseía un fuerte aspecto lustroso y aumenta el carácter crujiente sobre el mostrado en el Ejemplo V.

Ejemplo VIII

15 Se preparó un baño de impregnación acuoso que contenía los materiales siguientes:

Productos de condensación del ejemplo 1 .c. . . 10,5%  
Alcohol polivinílico . . . . . 0,75%  
Acido oxálico . . . . . 4%

20 Gabardina de rayón de viscosa de peso ligero se impregnó con la solución con recogida del 70% a presión de rodillo de unos 1.000 kgrs por cm<sup>2</sup>. El rejido se secó cuidadosamente hasta que se dejó en la tela aproximadamente 10% de humedad en exceso. Luego el tejido se  
25 repujó a unos 170°C y presión de unos 800 kgrs. por cm<sup>2</sup>.

El rejido repujado se hizo pasar luego a través

1700



# 221232

de una estufa de cura a 165°C a unos 19 metros por minuto y se neutralizó y trató en el marco. El tejido repujado mostró buena retención del dibujo al lavarlo.

### Ejemplo IX

- 5      Producto de condensación del ejemplo 1 . . . . . 165 k.
- Alcohol polivinilico . . . . . 7,5 k
- Agua hasta completar . . . . . Unos 2.000 li.
- Cloruro amónico . . . . . 17 k.
- Lencería de algodón de 95 cms. 80/96, 4,40 metros por
- 10    0,45 kgrs. se impregnó con la citada solución y se exprimió hasta que se obtuvo una recogida del 75% de solución referida al peso del tejido. Luego el tejido se secó sobre cajas mantenidas a 104°C a unos 68 metros por minuto y se trató en el marco hasta 90 cm. Luego
- 15    el tejido recibió el efecto de Schreiner y se curó a unos 20 metros por minuto a unos 150°C y finalmente se neutralizó continuamente y se trató en el marco a 90 cms. Luego el tejido se calandró para aumentar el lustre. Este tejido mostró una buena retención del lustre
- 20    a pesar de un lavado reiterado, poseyendo una marcada resistencia al ensuciamiento y a la formación de arrugas.

### Ejemplo X

Se preparó la solución siguiente:

- 25    Glioxal tetrametoxietil acetal . . . . . 10%
- Acido oxalico . . . . . 1%
- Agua . . . . . 85%

17 OCT



221232

El acetal se preparó de acuerdo con las directrices dadas en la Patente norteamericanas numero 2.321.094. La solución se usó para impregnar lenceria de algodón de 80x80 como se describe en el Ejemplo IV.

5 Se obtuvo un tejido glaseado y duradero.

Ejemplo XI

Se preparó la solución siguiente:

- Glioxal tetrametoxietil acetal . . . . . 10%
- Acido oxalico . . . . . 1,5%
- 10 Agua . . . . . 86,5%

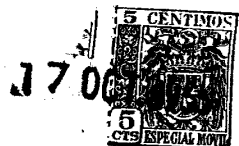
Esta solución se aplicó a lenceria de algodón de 80x80 como en el ejemplo IV con resultados similares:

Ejemplo XII

15 Se preparó una solución que contenia lo siguiente:

- Producto del ejemplo II . . . . . 7,5%
- Alcohol polivinilico . . . . . 0,5%
- Cloruro de cinc . . . . . 2%
- 20 Agua . . . . . 90%

Esta solución se usó para impregnar lenceria de algodón (80x80) como se describió en el Ejemplo IV. El tejido se secó sobre un marco hasta un contenido de humedad de 11,5% y se hizo pasar a través de rodillos calandrades de grabador especial a 190°C para producir un efecto de moaré. Luego el tejido se curó a 201°C durante 30 segundos, se lavó y se secó. La retención del dibujo al lavar repetidamente fué excelente.



221232

No se percibieron olores molestos durante las operaciones, y el tejido no mostró efectos debidos a la retención de cloro.

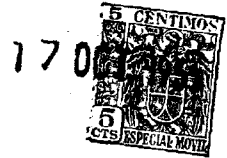
Ejemplo XIII

5 La siguiente solución se aplicó a lencería de algodón de 80x80, como se describe en el Ejemplo III y con resultados similares:

	Producto del Ejemplo III . . . . .	8%
	Acido oxalico . . . . .	0,8%
10	Agua . . . . .	89%

15 La expresión "material textil" pretende incluir telas, sean de punto, tejidas o afieltradas, consistentes en celulosa natural, celulosa regenerada, tal como rayón de viscoxa, rayón cuproamonical, y acetato de celulosa hidrolizado y mezclas de los mismos. Tambien están incluidos los tejidos de mezcla que contienen una preponderancia de tipo celulósico.

20 El invento que hemos descrito es util en una gran variedad de operaciones mecánicas de acabado. Aun cuando hemos descrito varios de estos procedimientos, nuestro invento no se limita a ellos, sino que es aplicable a cualquier operación en la cual se desee provocar una deformación superficial mecánica de un material textil para convertirla en resistente al lavado. En las reivindicaciones siguientes, por tanto, no pretendemos limitarnos a los metodos y condiciones  
25 especificos que hemos dado a titulo ilustrativo;



221232

por la expresión "efectos mecánicos" que hemos emplea-  
do, queremos dar a entender el resultado de modificar  
la superficie de un material textil por cualquier me-  
dio mecánico apropiado y en cualesquiera condiciones  
5 adecuadas de tiempo, temperatura y presión para comu-  
nicar a la superficie un aspecto distintivo, tal como  
moaré, plisado, rizado, estampación, brillo acusado,  
brillo mate, lustre sedoso, imitación de la merceniza-  
ción y diversos otros efectos y dibujos superficiales.

10

Esta solicitud que corresponde a la presentada  
en Estados Unidos el 19 de Febrero de 1954, con el No.  
411.542, se acoge a los beneficios del artículo 51 del  
vigente Estatuto Ley sobre Propiedad Industrial.

- N O T A -

Los puntos de invención propia y nueva que se  
presentan para que sean objeto de esta solicitud de  
Patente de Invención, por VEINTE años, en España, son  
25 los siguientes:

1.-En procedimiento para producir efectos fisi-  
cos sustancialmente duraderos sobre la superficie de  
un material celulósico, caracterizado por impregnar

17



221232

el material con un baño acuoso que contiene un acetal de un aldehído que contiene hasta 8 átomos de carbono, calentar el material impregnado en presencia de un catalizador ácido a temperatura de cura de al menos 121°C y trabajar mecánicamente la superficie del material antes o durante la operación cura.

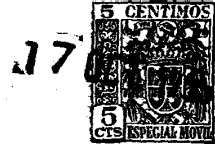
2.- Un procedimiento según se reivindica en el punto 1, caracterizado porque el material impregnado se seca a un contenido de humedad relativamente bajo antes de trabajar mecánicamente la superficie.

3.- Un procedimiento según se reivindica en el punto 2, caracterizado porque el material impregnado se seca a un contenido de humedad de aproximadamente 10 a aproximadamente 15% en peso.

4.- Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos 1 a 3, caracterizado porque dicho baño acuoso contiene de 2 a 25% en peso de dicho acetal.

5).- Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos 1 a 4, caracterizado porque dicho baño acuoso contiene dicho catalizador ácido en una cantidad de aproximadamente 5 a 200% en peso del contenido de acetal.

6.- Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos 1 a 5, caracterizado porque dicho acetal tiene un punto de ebullición por encima de 125°C y se deriva de un aldehído que contiene hasta 8 átomos de carbono y un alcohol que contiene hasta 4



221232

átomos de carbono.

7.- Un procedimiento para el control dimensional de materiales textiles

5 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de diez y nueve hojas y la presente, escritas a maquina por una sola de sus caras.

Madrid,

17 OCT. 1955

P. A.

Alberto de Elzabeta  
Por Poder.  
*[Handwritten signature]*