

222108

P. 13.167

File 1360  
Div.

18 OCT. 1955



222108

MEMORIA DESCRIPTIVA  
para solicitar  
PATENTE DE INVENCION  
en  
ESPAÑA  
por VEINTE años

a nombre de QUAKER CHEMICAL PRODUCTS CORPORATION,  
entidad nortamericana, establecida en Conshohocken,  
Pensilvania, Estados Unidos de América, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA ESTABILIZAR LAS DIMENSIONES DE PRODUCTOS TEXTILES Y DE PAPEL"

-o-

5 Este invento se refiere a la aplicación de ciertos productos de condensación de acetal a tejidos, hilos y fibras celulósicas, tales como rayón y algodón, con el fin de obtener un control o estabilización de las dimensiones del tejido, hilo o fibra contra encojimiento progresivo de las dimensiones en el lavado reiterado.



222108

Se ha formado una masa considerable de bibliografía, tanto teórica como práctica, en torno del uso del formaldehído y de sus polímeros para limitar el encogimiento y para el control dimensional de fibras  
5 celulósicas. El control de las dimensiones se ha obtenido usualmente a expensas de la resistencia del tejido, es decir, que tal tratamiento va acompañado por un considerable reblandecimiento.

El empleo de una solución de formalina no ha  
10 sido nunca aceptado en gran medida a causa de la dificultad de controlar el proceso de modo adecuado y también de la volatilidad del formaldehído. Este factor sólo actúa contra el amplio uso de esta sustancia porque existen y son puestos en libertad vapores irritantes y perjudiciales durante todo el proceso y ocurre  
15 una pérdida considerable del contenido de formaldehído.

Es bien sabido en la técnica tratar materiales celulósicos para su control dimensional, estabilizarlos contra encogimiento progresivo bajo el lavado  
20 reiterado, con condensados acuosolubles de urea o de melanina y formaldehído en presencia de catalizadores ácidos o potencialmente ácidos. También se sabe aplicar aldehídos libres, tales como formaldehído y glicoxal o materiales celulósicos en presencia de catalizadores ácidos con el fin de conseguir control de las  
25 dimensiones.

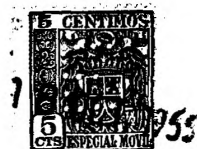
18 OCT 1958



222108

5 Es un hecho bien sabido y bien conocido que los condensados de urea y melamina poseen inconvenientes inherentes que limitan su campo de utilidad. Por ejemplo, algunos de estos productos emiten olores ob-  
10 jeccionables durante su aplicación a materiales texti-  
les y en ciertos casos estos olores pueden persistir en el tejido terminado. En otros casos, pueden desarro-  
llarse olores objeccionables en el tejido después de  
acabarlo. Algunos de estos condensados provocan un re-  
15 blandecimiento y un carácter quebradizo considerables de las fibras, disminuyendo con ello la resistencia del tejido a la tracción. Estos condensados poseen tam-  
bién la desgraciada propiedad de retener cloro. Así,  
un tejido tratado con estos condensados y que durante  
20 el lavado es blanqueado con agentes que contienen clo-  
ro, retendrá este cloro y lo pondrá en libertad como ácido clorhídrico cuando el tejido se planche. Este ácido clorhídrico ablanda seriamente el tejido en me-  
dida tal que estos condensados de urea o de melamina  
25 y formaldehído no pueden aplicarse a matices blancos o pastel que puedan ser blanqueados durante el lavado. Además, se ha observado que el grado de resistencia al lavado obtenido por el empleo de estos condensados es bastante limitado.

25 Es bien sabido también en la técnica usar combinaciones de polímeros celulósicos acuosolubles o alcohol polivinílico con formalina para conseguir



222108

un control de las dimensiones. A estos procedimientos se aplican los mismos inconvenientes del uso de la formalina. El presente invento orilla estas dificultades creando un procedimiento en el cual no se generan olores desagradables; se reduce la tendencia al ablandamiento del tejido, los agentes usados pueden aplicarse y controlarse fácilmente y los materiales textiles tratados resultantes no retienen cloro.

En general, el procedimiento consiste en tratar los materiales textiles con un producto de condensación de acetal polímero hecho reaccionando un glicol alcoholilénico, tal como glicol etilénico, o un glicol polialcoholilénico, tal como glicol dietilénico, con un aldehído, tal como formaldehído, y curando en presencia de un catalizador ácido a temperatura elevada. Los ejemplos siguientes ilustran realizaciones del presente invento.

Ejemplo I

Glicol dietilénico	1 mol
Paraformaldehído	1 mol
Acido sulfúrico	0,001 mol
Tolueno	25 mol.

Estos compuestos fueron calentados bajo reflujo con un captador de humedad inserto entre el matraz y el condensador de reflujo. Después de que 18 partes de agua de la reacción fueron eliminadas de la mezcla en reacción, se calentó al vacío, con agitación,



222108

para separar el tolueno. Bajo condiciones de 20 mm  
de Hg y a temperaturas hasta de 150 °C no se obtuvo  
ningún producto de condensación orgánico volátil. El  
producto resultante fué entonces neutralizado con so-  
5 lución diluída de NaOH un pH de 7. El producto resul-  
tó completamente soluble en agua y en tolueno. Presen-  
taba un ténue olor etéreo y era algo viscoso. Estaba  
libre del olor de formaldehído en las condiciones am-  
biente normales. El producto poseía un peso molecular  
10 de 480 (Rast) y un equivalente hidroxílico de 220 in-  
dicando que poseía una estructura polímero lineal. Pose-  
ía un peso específico de 1.155 a 34.520. El índice de  
refracción era  $n_D^{30} = 1.462$ .

15 Productos de condensación polímeros pueden  
también formarse tomando como material inicial glicol  
dipropilénico, glicoles dibutilénicos y glicoles dial-  
kilénicos superiores, glicoles polialkilénicos, mez-  
clas de los mismos o sus mezclas con glicol dietiléni-  
co que entran en reacción con formaldehído u otros al-  
20 dehídos para formar productos solubles en agua o pro-  
ductos que resultan dispersables en agua, bien solos,  
bien con auxilio de materias adicionales adecuadas.  
Glicoles polialkilénicos, tales como glicol trietilé-  
nico, glicol tetraetilénico, glicol tripropilénico y  
25 análogos, pueden también ser empleados, bien solos,  
bien mezclados con los antes mencionados glicoles dial-  
kilénicos.



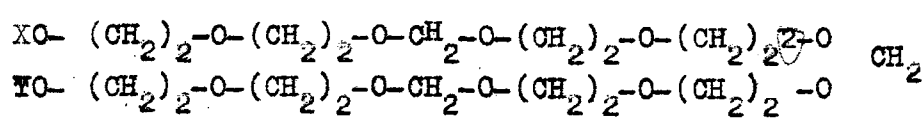
222108

Analogamente polioles, tales como glicorina, pentaeritrita y sorbitol, pueden ser adicionales a los glicoles alkilenicos en cantidades hasta de cerca de 50 moles % de los glicoles para reaccionar con el aldehido, formando productos solubles en agua o dispersables en agua. En lugar del paraformaldehido de los Ejemplos arriba citados, pueden usarse trioxano, metilal, formelina acuosa y compuestos similares generadores de formaldehido. En lugar de formaldehido, otros aldehidos capaces de reaccionar, tales como acetaldehido, propanol, butanal, benzaldehido, glioxal, tereftaldehido y otros dialdehidos, conteniendo no más de 8 átomos de carbono en su forma monomera, así como mezclas de los mismos, pueden ser empleados para formar con los glicoles alkilenicos, productos de condensación solubles en agua o dispersables en agua. El termino "alkilo" se entiende que incluye un radical alifático, doblemente no saturado conteniendo una cadena recta, sustituida, o no sustituida, poseyendo desde 2 hasta 4 átomos de carbono en la cadena y situando sus valencias no saturadas en átomos de carbono, bien adyacentes, bien separados.

El peso molecular y el equivalente hidroxilico del producto de condensación de este Ejemplo indican que posee una estructura polimera conteniendo un promedio de cuatro unidades de glicol dietilenico, como se muestra en la siguiente formula:



222108



en que X e Y pueden ser bien H o  $-\text{CH}_2\text{CH}$

5 Se prefiere hacer reaccionar proporciones sustancialmente equimolares del aldehido respecto al glicol al hacer estos productos de condensación aunque tambien puede usarse un exceso de cualquiera de los reactivos.

10 Al formar los productos de condensación es necesario que se halle presente un catalizador fuertemente ácido, tal como ácido sulfúrico, ácido alciano sulfúrico, ácidos fosfóricos, y haluros ácidos, tales como cloruro de zinc, cloruro estánnico, cloruro de aluminio, arcillas ácidas, etc.

15 En general, estos catalizadores bien conocidos en la tecnica para la alcohilación, esterificación y condensación de Friedel-Crafts pueden emplearse al hacer estos productos de condensación. Los productos de condensación de este invento son de naturaleza polimera  
 20 como queda ilustrado por el peso molecular del producto del ejemplo 1. Por "polimero" se quiere dar a entender que estos productos de condensación contienen dos o más unidades de aldehido y dos o más unidades de alcohol polivalente por molecula de producto de condensación.

25 Se prefiere que exista tolueno presente como medio liquido azeotropico que no perturbe la reacción. Otros vehiculos azeotrópicos que pueden usarse son el



222108

venceno, el xileno, etil-benceno y similares.

Se ha visto que los productos, tales como el descrito en el ejemplo 1, son del valor para el control de las dimensiones de tejidos de rayón y algodón son  
5 menoscabar seriamente su resistencia a la tracción. La aplicación general de estos acetales polimeros implica la impregnación de tejido celulemico mediante la impregnación del genero celulosico, mediante solu-  
10 ciones acuosas o dispersiones de los acetales polimeros, conteniendo desde 0,5 hasta 25% en peso del acet-  
tal. El baño de impregnación debe contener, además del acetale algún catalizador de tipo acido, tal como cloru-  
ro de aluminio, cloruro estánnico, sulfato de aluminio, acido oxálico, cloruro de zinc, sulfato ácido de so-  
15 dio, alumbre de sodio o potasio, oxalato dimetilico, cloruro amónico, etc, en cantidad desde cerca del 5% hasta cerca del 200%, en peso, del contenido de ace-  
tal. El género tratado puede entonces ser secado a una temperatura adecuada y curarse subsiguientemente a  
20 una temperatura de por lo menos, 121°C, durante 1/2 hasta 10 minutos. El tiempo de cura varía inversamen-  
te con la temperatura. El género curado puede entonces ser lavado ligeramente con un detergente y un alcali  
debil, aclarado perfectamente y secado es estado flo-  
25 jo. Los géneros así tratados con estos acetales no sufrirán encogimiento progresivo incluso cuando son lavados en solución jabonosa hirviente, como en el



222108

ensayo 14-52 de la Asociación Americana de Químicos y Tintoreros Textiles (A,A,T.C.C.)1925, para géneros de algodón y lino.

Ejemplo II

5 Una solución de impregnación se hace como sigue:

4,5% del producto de condensación descrito en el Ejemplo I.

,2.0 % de sulfato de aluminio, hidratado

10 93.5 % de agua

Un material de tela de camisa ligamento de gabardina de rayón de peso ligero que había sido blanqueado y lavado fué marcado con un "Marcador de Prueba Sanforiza". El género fué después pasado por la solución de impregnación y rodillos dos veces. El impregnador fué ajustado para una captación de 100 % de humedad. El género fué entonces colocado sobre un soporte de modo que se mantuviese a las dimensiones que poseía antes de la impregnación y fué secado en una estufa de aire caliente a 82°C. El género fué después curado a temperatura de 149°C. durante 5 minutos. Se obtuvieron los resultados siguientes:

	% de encogimiento de la		Resist.	Resis.	Recupe-	Reten-
	hurdimbres		a 1. traç	a des-	racion	cion de
25	lava-	lava-	cion desp	garrar	de arru	cloro
	do	dos	de 5 lava.	-se	gas de	
					hurdim.	
Genero						
tratado	3.0	3.5	34.02.Kg	2976 grs.	115%	Ninguna



222108

Genero  
no tra-  
tado

10.I 15.1 33.34" 2611 grs. 88% Ninguna

Las pruebas usadas fueron las siguientes:

Prueba de lavado: A.A.T.C.C. 1952 <sup>M</sup>etodo de  
5 prueba Normal 14-52

Resistencia a la tracción. Federal aple.  
COC-T-191)B

<sup>M</sup>etodo 51o2-2 "anchura.

Resist. ~~de~~ desgarrarse Idem. Metodo 5132

Recuperación de arrugas. A.A.T.C.C.1952 pg 155

10 Aparato de Prueba Monsanto. Ensayo 66-52

Retención de cloro: A.A.T.C.C. pg. (1952)

Ensayo 69-52

15 Puede verse así que se ha aplicado un agente de control dimensional que no retiene cloro y que no produce una seria pérdida de resistencia a la tracción y a la rotura, con un significativo aumento en la recuperación desde el estado arrugado.

20 No se conoce la reacción química exacta con la celulosa, pero la retención de formaldehído es permanente porque cinco lavados normales no lo eliminan de modo significativo.

Un procedimiento para la determinación de formaldehído en el tejido ha sido modificado como sigue.

25 10 grs. de tejido se hirvieron con ácido sulfúrico al 20%. El destilado se recogió en agua destilada. Luego se mezcló con una solución molar de sulfito sódico y el formaldehído fué determinado por titulación de la base puesta en libertad.



222108

Los resultados sobre gabardina de rayón son como sigue:

TABLA I

	<u>% de producto de condensación del ejemplo 1. en el baño de tratamiento.</u>	<u>% de encogimiento de la urdimbre un lavado</u>	<u>% de formaldehído recuperado del tejido</u>
5	4.5	2.3	0.76
	10	2.8	1.91
	0	10.1	0.10

10 La retención del contenido de formaldehído en el tejido se muestra a continuación.

TABLA II

	<u>% de producto de condensación del ejemplo I, en el baño de tratamiento.</u>	<u>% de formaldehído en tejido con lavado ligero a mano</u>	<u>% de formaldehído despues de 5 lavados</u>
15	4.5	0,76	0,73

Pueden aplicarse varios catalizadores ácidos y potencialmente ácidos al usar el procedimiento del invento para el control dimensional. Esto queda demostrado por el ejemplo siguiente

Ejemplo III

En todos los casos el tratamiento fué similar al descrito para el Ejemplo 6. Se empleó una tela de camisa de ligamento de gabardina de rayon de viscosa



222108

	<u>% de producto de condensac. d.Ejempl.I en el baño del tratamiento</u>	<u>Catalizador</u>	<u>% concen-tracion</u>	<u>Encogimien-to en el sen-tido de la urdimbre</u>	<u>Resisten-cia a la tracción despúes de 5 lavados</u>
5	4.5	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.6		
		NaHSO <sub>4</sub>	2.4	3.5	30.61
	"	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	2.0	3.0	32.20
	"	Acido oxa-líco	1.0	3.3	32.66
	"	EnCl <sub>2</sub>	3.0	3.0	34.47
16	0.0	--	--	10.5	33.11

El producto ha resultado aplicable a varios li-gamentos, y combinaciones de rayon, así como de algodón. Los siguientes ejemplos serviran de indicación para la utilidad del proceso.

15 Los siguientes Ejemplos 4 a 8 muestran los re-sultados obtenidos por tratamiento de materiales texti-les especificados como en el Ejemplo 6, excepto donde las concentraciones y productos de condensación y cata-lizador se muestran de otro modo.

20

EJEMPLO IV

Challis de rayon

<u>Muestra</u>	<u>%producto de conden-sación como en el Ej. I</u>	<u>Cataliza-dor</u>	<u>% de encogi-miento de la urdimbre. un lavado</u>	<u>Resisten-cia a la traccion (Kgs.)</u>
ej.2	2.4	acido oxa-lizo 0.8%	1.9	18



222108

EJEMPLO V

Lencería de Shantung de rayón de viscosa

Muestra	% producto de condensación como en el ej. I	Catalizador	% de encogimiento de la urdimbre.	
			<u>1 lavado</u>	<u>5 lavados</u>
5	Tratado como en el ejemplo 2	ácido oxálico, 8%	2.6	2.2
	2.4			
	Sin tratar	-	10.7	11.2

EJEMPLO VI

10 El tejido era una mezcla de rayón 98% y acetato 2%.

Muestra	% de encogimiento urdim.		
	<u>1 lavado</u>	<u>5 lavados</u>	
15	Tratado como en el Ejemplo 6	0.2	1.8
	No tratado	4.6	7.8

EJEMPLO VII

El tejido en una mezcla de 50% de rayón y 50% de acetato.

20	Muestra	% de encogimiento de la urdimbre	
		<u>1 lavado</u>	<u>5 lavados</u>
	Tratado como en el ejemplo 2	1.53	0.9
	Sin tratar	3.9	4.6

Ejemplo VIII

Lencería de algodón (8 x 80)

25	Muestra	% de encogimiento urdimbre.		Resistencia a la tracción (Kgr)
		<u>1 lavado</u>	<u>5 lavados</u>	
	Tratado como en el Ej. 6	2.6	3.3	16.33
	No tratado	4.4	5.5	18.82



195

222108

En estas pruebas no fueron observados efectos debidos a retención de cloro por medio de los ensayos normales antes mencionados.

5 La necesidad de la presencia de un catalizador acido con el fin de obtener control dimensional en el procedimiento, se muestra en el ejemplo siguiente para lenceria de gabardina de viscosa.

EJEMPLO IX

	<u>Producto usado</u>	<u>% de pro- ducto</u>	<u>% de cata- lizador</u>	<u>% de encogimiento</u>	
				<u>de urdimbre.</u>	
	<u>Producto con- densación ejem- plo I</u>			<u>1 lavado</u>	<u>5 lavados</u>
		10	Nada	9.2	11.6
	Idem	10	ac.exalico	2.9	3.5
	Idem	8	3.5 Nada	9.6	11.4
	Idem	8	ac.ocalico 3	2.6	3.0
15	Idem	5.8	alumbre s <sub>bd</sub> i	2.9	3.5
	Idem	6	co 5.8 Nada	8.7	11.6
	Nada	-	Nada	9.2	11.8

20 Ejemplos adicionales de productos de condensación de acetal adecuados para su uso en este procedimiento se hacen como sigue:

Ejemplo 10

- Glicol dietilenico , , , . . . . . 1 . . . . . 85 partes
- Glicol dipropilenico . . . . . 27 partes
- Paraformaldehido (91%) , . . . . . 33 partes
- Tolueno . . . . . 1 . . . . . 20 partes
- 25 Acido sulfurico (99%) . . . . . 0,1 partes

Estos reactivos se trataron como en el ejemplo I. El producto resultante era un liquido viscoso



18

222108

que formó una masa cristalina por debajo de 0°C. El producto era soluble en agua o tolueno y tenía un ligero olor etereo.

EJEMPLO XI

- 5 Glicol dietilenico ..... 80 partes
- Sorbitol, cristalizado ..... 32 partes
- Paraformaldehido (91%)..... 30 partes
- Tolueno ..... 20 partes
- Acido sulfurico (99%) ..... 0,1 partes.

10 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.

Ejemplo XII:

- 15 Glicol dietilenico ..... 106 partes
- Paraformaldehido (91%) ..... 52 partes
- Glioxal (20%) ..... 39 partes
- Tolueno ..... 20 partes
- Acido sulfurico (99%) ..... 0,1 partes.

20 Estos compuestos se hicieron reaccionar como en el Ejemplo 1. El producto era un liquido amarillo algo viscoso con un ligero olor etereo. El producto era soluble en agua y en tolueno.

25 Los resultados siguientes se obtuvieron sobre lenceria de peso ligero con ligamento de gabardina con pesos iguales de los diversos productos de condensación de acetal arriba descritos (4,5%) y catalizador de sulfato y bisulfato sodicos (3%)



222108

EJEMPLO XIII

<u>Composición</u>	<u>% de encogimiento de urdimbre</u>	
	<u>1 lavado</u>	<u>5 lavados</u>
Ejemplo I	3.0	3.5
Ejemplo 10	3.0	4.3
Ejemplo 11	3.5	3.9
Ejemplo 12	2.6	3.7
Agua sola	10.0	15.0

Si se desea, las cadenas polimeras de los compuestos del invento pueden terminar en todo o en parte, por medio de un radical alcohilico que posea no más de 8 atomos de carbono. El radical alcohilico puede producirse de cualquier modo adecuado. Se puede, por ejemplo, hacer reaccionar un aldehido y un glicol en presencia de una cantidad menor de un semi-eter de un glicol para que sirva como detenedor de la cadena. Tal preparación se ilustra en el ejemplo siguiente:

EJEMPLO XIV

Glicol dietilénico .....	101 partes
Beta metoxietanol.....	4 partes
Paraformaldehido (91%) ,.....	30 partes
Tolueno .....	20 partes
Acido sulfurico (99%) .....	0.1 partes

Los dichos materiales se hicieron reaccionar como en el ejemplo 1 para dar un liquido viscoso que poseia un ligero olor etereo y soluble en agua. Su naturaleza polimera fué demostrada por la determinación del peso molecular de Past que tenia un valor

222108



de 637. Este material se aplicó a lencería de gabardina de rayón de peso ligero como en el Ejemplo 2 usando una solución acuosa que contenía 4,5% de este producto de condensación y un control con catalizador consistente en 2,4% de bisulfato sodico y 0,6% de sulfato sodico. Después de un ligero lavado a mano la muestra tratada mostró un encogimiento en el sentido de la urdimbre de 3,7% en contraste con un encogimiento de 8,5% para la lencería original sin tratar lavada en las mismas condiciones.

El termino "material textil" se entiende que incluye filamentos y fibras, fibras cortadas o hilazas, bien en sus fases acabadas o en algun estado intermedio de la producción de los mismos, del grupo consistente en celulosa natural, celulosa regenerada, tal como rayón viscosa, rayón cupramoniaco, y acetato de celulosa hidrolizado, y mezclas de los mismos con otras fibras naturales y sinteticas, tales como acetato de celulosa, nylon, lana, etc. La expresión comprende tambien generos, bien de punto, tejidos o de fieltro, así como prendas u otros articulos hechos con tales generos.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos, el 8 de Enero de 1954, con el No. 403.057, se acoge a los beneficios del articulo 51 del vigente Estatuto Ley, sobre Propiedad Industrial.

18



222108

- N O T A -

10 Los puntos de invención propia y nueva que se  
presentan para que sean objeto de esta Patente de In-  
vención en España por VEINTE años, son los siguientes:

15 1.- Un procedimiento para estabilizar las di-  
mensiones de productos textiles y de papel, caracte-  
rizado por tratar dichos productos con un baño acuoso  
que contiene un producto polimero de condensación de  
al menos un glicol polialcohilénico, por ejemplo, di-  
metilén glicol, con al menos un aldehído, por ejemplo,  
formaldehído, y calentar dichos productos tratados en  
20 presencia de un catalizador ácido a una temperatura  
de obra de al menos 121°C.

25 2.- Un procedimiento según se reivindica en  
el punto 1, caracterizado por que el glicol y el aldehído  
se condensan por calentamiento en presencia de un  
catalizador ácido energético, por ejemplo, ácido sulfu-  
rico, y un líquido azeotrópico, tal como tolueno.



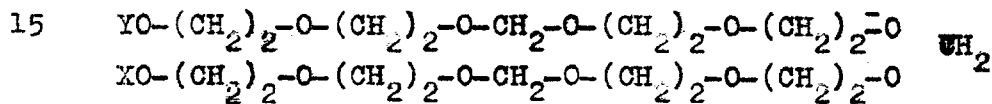
08

222108

3.- Un procedimiento según se reivindica en los puntos 1 o 2, caracterizado porque glicol dietilénico, una pequeña cantidad de otro glicol polialcohilénico o poliol y formaldehído con pequeñas cantidades de otro aldehído, si se desea, se condensan para obtener dicho producto de condensación.

4.- Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos 1 a 3, caracterizado porque las cadenas del producto de condensación tienen al menos un radical alcohílico terminal que contiene no más de 8 átomos de carbono.

5.- Un procedimiento según se reivindica en el punto 4, caracterizado porque el producto de condensación tiene la fórmula general siguiente:



6.- Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos 1 a 5, caracterizado porque dicho baño acuoso de tratamiento contiene de 0,5 a 25% en peso de dicho producto polimero de condensación.

7.- Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos 1 a 6, caracterizado por eliminar medio acuoso en exceso de los productos antes de calentarlos.

8.- Un procedimiento para estabilizar las dimensiones de productos textiles y de papel



18 OCT 1955

222108

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 cara.

5

Madrid, 18 OCT. 1955

P. A.

Alfredo de Echeburu

*[Handwritten signature]*



Se ha formado una masa considerable de bibliografía, tanto teórica como práctica, en torno del uso del formaldehído y de sus polímeros para limitar el encogimiento y para el control dimensional de fibras calulosícas. El control de las dimensiones se ha obtenido usualmente a expensas de la resistencia del tejido, es decir, que tal tratamiento va acompañado por un considerable reblandecimiento.

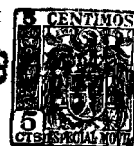
El empleo de una solución de formalina no ha sido nunca aceptado en gran medida a causa de la dificultad de controlar el proceso de modo adecuado y también de la volatilidad del formaldehído. Este factor solo actúa contra el amplio uso de esta sustancia porque existen y son puestos en libertad vapores irritantes y perjudiciales durante todo el proceso y ocurre una pérdida considerable del contenido de formaldehído.

Es bien sabido en la técnica tratar materiales celulósicos para su control dimensional, estabilizarlos contra encogimiento progresivo bajo el lavado reiterado, con condensados acuosolubles de urea o de melamina y formaldehído en presencia de catalizadores ácidos o potencialmente ácidos. También se sabe aplicar aldehídos libres, tales como formaldehído y glicoxal a materiales celulósicos en presencia de catalizadores ácidos con el fin de conseguir control de las dimensiones.



Es un hecho bien sabido y bien conocido que los condensados de urea y melamina poseen inconvenientes inherentes que limitan su campo de utilidad. Por ejemplo, algunos de estos productos emiten olores objeccionables durante su aplicación a materiales textiles y en ciertos casos estos olores pueden persistir en el tejido terminado. En otros casos, pueden desarrollarse olores objeccionables en el tejido después de acabarlo. Algunos de estos condensados provocan un reblandecimiento y un caracter quebradizo considerables de las fibras, disminuyendo con ello la resistencia del tejido a la tracción. Estos condensados poseen tambien la desgraciada propiedad de retener cloro. Así, un tejido tratado con estos condensados y que durante el lavado es blanqueado con agentes que contienen cloro, retendrá este cloro y lo pondrá en libertad como ácido clorhídrico cuando el tejido se planche. Este ácido clorhídrico ablanda seriamente el tejido en medida tal que estos condensados de urea o de melamina y formaldehído no pueden aplicarse a matices blancos o pastel que puedan ser blanqueados durante el lavado. Además, se ha observado que el grado de resistencia al lavado obtenido por el empleo de estos condensados es bastante limitado.

Es bien sabido tambien en la tecnica usar combinaciones de polimeros celulósicos acuosolubles



o alcohol polivinilico con formalina para conseguir un control de las dimensiones. A estos procedimientos se aplican los mismos inconvenientes del uso de la formalina. El presente invento orilla estas dificultades creando un procedimiento en el cual no se generan olores desagradables; se reduce la tendencia al ablandamiento del tejido, los agentes usados pueden aplicarse y controlarse facilmente y los materiales textiles tratados resultantes no retienen cloro.

En general, el procedimiento consiste en tratar los materiales textiles con un producto de condensación de acetal polímero hecho reaccionando un glicol alcoholénico, tal como glicol etilénico, o un glicol polialcoholénico, tal como glicol dietilénico, con un aldehído, tal como formaldehído, y curando en presencia de un catalizador ácido a temperatura elevada. Los ejemplos siguientes ilustran realizaciones del presente invento.

Ejemplo I

Glicol dietilénico	1 mol
Paraformaldehído	1 mol
Acido sulfúrico	0.001 mbl
Tolueno	25 mols.

Estos compuestos fueron calentados bajo reflujo con un captador de humedad inserto entre el matraz y el condensador de reflujo. Después de que 18 partes de agua de la reacción fueron eliminadas de

30 MAY



la mezcla en reacción, se calentó al vacío, con agi-  
tación, para separar el tolueno. Bajo condiciones de  
20 mm de Hg y a temperaturas hasta de 150°C no se  
obtuvo ningún producto de condensación orgánico vo-  
5 latil. El producto resultante fué entonces neutrali-  
zado con solución diluida de NaOH un pH de 7. El pro-  
ducto resultó completamente soluble en agua y en to-  
lueno. Presentaba un tenue olor etéreo y era algo vis-  
coso. Estaba libre del olor de formaldehído en las  
10 condiciones ambiente normal es. El producto poseía  
un peso molecular de 480 (Rast) y un equivalente hi-  
droxilico de 220 indicando que poseía una estructura  
polimérica lineal. Poseía un peso específico de 1.155 a  
34.5°C. El índice de refracción era  $n_D^{30} = 1.462$ .

15 Productos de condensación poliméricos pueden  
también formarse tomando como material inicial glicol  
dipropilénico, glicoles dibutilénicos y glicoles dial-  
kilenicos superiores., glicoles polialkilenicos, mez-  
clas de los mismos o sus mezclas con glicol dietilo-  
20 nico que entran en reacción con formaldehído u otros  
aldehídos para formar productos solubles en agua o  
productos que resultan dispersables en agua, bien  
solos, bien con auxilio de materias adicionales ade-  
cuadas. Glicoles polialkilenicos, tales como glicol  
25 trietilénico, glicol tetraetilénico, glicol tripro-  
pilénico y analogos, pueden también ser empleados,  
bien solos, bien mezclados con los antes mencionados

30M



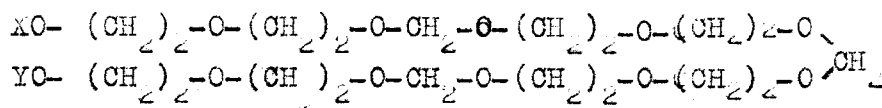
glicoles dialkilénicos. Análogamente polioles, tales como glicorina, pentaeritrita y sorbitol, pueden ser adicionados a los glicoles alkilénicos en cantidades hasta de cerca de 50 moles % de los glicoles para reaccionar con el aldehído, formando productos solubles en agua o dispersables en agua. En lugar del paraformaldehído de los Ejemplos arriba citados, pueden usarse trioxano, metilal, formalina acuosa y compuestos similares generadores de formaldehído. En lugar de formaldehído, otros aldehídos capaces de reaccionar, tales como acetaldehído, propanol, butanal, benzaldehído, glioxal, tereftaldehído y otros dialdehídos, conteniendo no más de 8 átomos de carbono en su forma monomérea, así como mezclas de los mismos, pueden ser empleados para formar con los glicoles alkilénicos, productos de condensación solubles en agua o dispersables en agua. El término "alkilo" se entiende que incluye un radical alifático, doblamente no saturado conteniendo una cadena recta, sustituida, o no sustituida, poseyendo desde 2 hasta 4 átomos de carbono en la cadena y situando sus valencias no saturadas en átomos de carbono, bien adyacentes, bien separados.

El peso molecular y el equivalente hidroxílico del producto de condensación de este Ejemplo indican que posee una estructura polimera conteniendo un promedio de cuatro unidades de glicol dietilé-

30 MAR



nico, como se muestra en la siguiente formula:



en que X e Y pueden ser bien H o  $\text{-CH}_2\text{OH}$

5                   Se prefiere hacer reaccionar proporciones sustancialmente equimolares del aldehído respecto al glicol al hacer estos productos de condensación aunque tambien puede usarse un exceso de cualquiera de los reactivos.

10                   Al formar los productos de condensación es necesario que se halle presente un catalizador fuertemente ácido, tal como ácido sulfúrico, ácido alciano sulfúrico, ácidos fosfóricos, y haluros ácidos, tales como cloruro de zinc, cloruro estánnico,  
15 cloruro de aluminio, arcillas ácidas, etc.

                  En general, estos catalizadores bien conocidos en la técnica para la alcoholación, esterificación y condensación de Friedel-Crafts pueden emplearse al hacer estos productos de condensación.

20 Los productos de condensación de este invento son de naturaleza polímera como queda ilustrado por el peso molecular del producto del ejemplo 1. Por "polímero" se quiere dar a entender que estos productos de condensación contienen dos o más unidades de al-  
25 dehído y dos o más unidades de alcohol polivalente por molécula de producto de condensación.



Se prefiere que exista tolueno presente como medio liquido azeotropico que no perturba la reaccion. Otros vehiculos azeotrópicos que pueden usarse son el venceno, el xileno, etil-benceno y similares.

Se ha visto que los productos, tales como el descrito en el ejemplo 1, son del valor para el control de las dimensiones de tejidos de rayón y algodón son menoscabar seriamente su resistencia a la tracción. La aplicación general de estos acetales polimeros implica la impregnación de tejido celulósico mediante la imoregnación del género celulósico, mediante soluciones acuosas o dispersiones de los acetales polimeros, conteniendo desde 0,5 hasta 25% en peso del acetal. El baño de impregnación debe contener, además del acetal, algun catalizador de tipo ácido, tal como cloruro de aluminio, cloruro estánnico, sulfato de aluminio, ácido oxálico, cloruro de zinc, sulfato ácido de sodio, alumbre de sodio o potasio, oxalato dimetilico, cloruro amónico, etc, en cantidad desde cerca del 5% hasta cerca del 200%, en peso, del contenido de acetal. El género tratado puede entonces ser secado a una temperatura adecuada y curarse subsiguientemente a una temperatura de por lo menos, 121°C, durante 1/2 hasta 10 minutos. El tiempo de cura varia inversamente con la temperatura. El género curado



puede entonces ser lavado ligeramente con un detergente y un alcalí débil, aclarado perfectamente y secado es estado flojo. Los géneros así tratados con estos acetales no sufrirán encogimiento progresivo incluso cuando son lavados en solución jabonosa hirviente, como en el ensayo 14-52 de la Asociación Americana de Químicos y Tintoreros Textiles (A.A.T. C.C.)1925, para géneros de algodón y lino.

Ejemplo II

10 Una solución de impregnación se hace como sigue:

4.5 % del producto de condensación descrito en el Ejemplo I.

2.0 % de sulfato de aluminio, hidratado

15 93.5 % de agua.

Un material de tela de camisa ligamento de gabardina de rayon de peso ligero que había sido blanqueado y lavado fué marcado con un "Marcador de Prueba Sanforize". El género fué después pasado por la solución de impregnación y rodillos dos veces. El impregnador fué ajustado para una captación de 100 % de humedad. El género fué entonces colocado sobre un soporte de modo que se mantuviese a las dimensiones que poseía antes de la impregnación y fué secado en una estufa de aire caliente a 82°C. El género fué después curado a temperatura de 149°C. durante 5 minutos. Se obtuvieron los resultados siguientes:

30 MAY 1952



	% de encogimiento de la <u>hurdimbre</u>		Resist. a l. tracción desp de 5 lava.	Resis. a desgarrar -se-	Recuperación de arrugas de hurdim.	Retención de cloro
	5	Lavados				
5	3.0	3.5	34.02 Kg.	2976 gr.	II5 <sup>a</sup>	Ninguna
	Genero tratado					
	Genero no tratado					
	10.I	15.1	33.34 "	26II gr.	88 <sup>a</sup>	Ninguna

10 Las pruebas usadas fueron las siguientes:

Prueba de lavado: A.A.T.C.C.1952 Método de Prueba Normal 14-52

Resistencia a la tracción. Federal sple. CCC-T-191)B Método 5102-2 "anchura.

15 Resist. a descarrarse Idem. Método 5132

Recuperación de arrugas: A.A.T.C.C.1952 pg 155

Aparato de Prueba Monsanto. Ensayo 66-52

Retención de cloro: A.A.T.C.C. pg.88(1952) Ensayo 69-52

20 Puede verse así que se ha aplicado un agente de control dimensional que no retiene cloro y que no produce una seria pérdida de resistencia a la tracción y a la rotura, con un significativo aumento en la recuperación desde el estado arrugado.

25 No se conoce la reacción química exacta con la celulosa, pero la retención de formaldehído es permanente porque cinco lavados normales no lo eliminan de modo significativo.



Un procedimiento para la determinación de formaldehído en el tejido ha sido modificado como sigue.

10 grs. de tejido se hirvieron con ácido sulfúrico al 20%. El destilado se recogió en agua destilada. Luego se mezcló con una solución molar de sulfito sódico y el formaldehído fue determinado por titulación de la base puesta en libertad.

Los resultados sobre gabardina de rayón son como sigue:

TABLA I

	<u>% de producto de condensación del ejemplo I, en el baño de tratamiento.</u>	<u>% de encogimiento de la urdimbre un lavado</u>	<u>% de formaldehído recuperado del tejido</u>
15	4.5	2.3	0.76
	10	2.6	1.91
	0	10.1	0.10

La retención del contenido de formaldehído en el tejido se muestra a continuación.

TABLA II

	<u>% de producto de condensación del ejemplo I, en el baño de tratamiento.</u>	<u>% de formaldehído en tejido con lavado ligero a mano.</u>	<u>% de formaldehído después de 5 lavados</u>
25	4.5	0.76	0.73

Pueden aplicarse varios catalizadores ácidos y potencialmente ácidos al usar el procedimiento del invento para el control dimensional. Esto queda demostrado por el ejemplo siguiente



Ejemplo III

En todos los casos el tratamiento fué similar al descrito para el Ejemplo 6. Se empleó una tela de camisa de ligamento de gabardina de rayon de viscosa.

	% de producto de condensac. d. Ejempl. I en el baño del tratamiento	Catalizador	% con- cen- tra- cion	Encogimien- to en el sen- tido de la urdimbre	Resisten- cia a la tracción despues de 5 lavados (Kgr)
10	4.5	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.6		
		NaHSO <sub>4</sub>	2.4	3.5	30.61
	"	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	2.0	3.0	32.20
	"	Acido oxali-	1.0	3.3	32.66
	"	ZnCl <sub>2</sub>	3.0	3.0	34.47
15	0.0	--	--	10.5	33.11

El producto ha resultado aplicable a varias ligamentos, y combinaciones de rayon, así como de algodón. Los siguientes ejemplos serviran de indicación para la utilidad del proceso.

Los siguientes Ejemplos 4 a 8 muestran los resultados obtenidos por tratamiento de la teria- les textiles especificados como en el Ejemplo 6, ex- cepto donde las concentraciones y productos de con- densación y catalizador se muestran de otro modo.

EJEMPLO IV

Challis de rayon

Muestra	% producto de condensa- cion como en el Ej. I	Catalizador	% de encogi- miento de la urdimbre.	Resisten- cia a la traccion (Kgs.)
tratado como en en ej. 2	2.4	acido oxali- co 0.8%	un lavado 1.9	18



EJEMPLO V

Lenceria de Shantung de rayón de viscosa

Muestra	% producto de condensación como en el ej. I	Catalizador	% de encogimiento de la urdimbre.	
			un lavado	5 lavados
Tratado como en el ejemplo 2	2.4	ácido oxálico 0,8%	2.6	2.2
Sin tratar	-	-	10.7	11.2

EJEMPLO VI

El tejido era una mezcla de rayón 98% y acetato

Muestra	% de encogimiento urdim.	
	I lavado	5 lavados
Tratado como en el Ejemplo 6	0.2	1.8
No tratado	4.6	7.8

EJEMPLO VII

El tejido en una mezcla de 50% de rayón y 50% de acetato.

Muestra	% de encogimiento de la urdimbre	
	1 lavado	5 lavados
Tratado como en el ejemplo 2	1.53	0.9
Sin tratar	3.9	4.6

EJEMPLO VIII

Lenceria de algodón (8 x 80)

Muestra	% de encogimiento urdimbre.		Resistencia a la tracción (Kgr)
	1 lavado	5 lavados	
Tratado como en el Eje. 6	2.6	3.3	16.33
No tratado	4.4	5.5	18.82



En estas pruebas no fueron observados efectos debidos a retención de cloro por medio de los ensayos normales antes mencionados.

La necesidad de la presencia de un catalizador ácido con el fin de obtener control dimensional en el procedimiento, se muestra en el ejemplo siguiente para lencería de gabardina de viscosa.

EJEMPLO IX

	<u>Producto usado</u>	<u>% de pro- ducto</u>	<u>% de cata- lizador</u>	<u>% de encogimiento de urdimbre.</u>	
				<u>1 lavado</u>	<u>5 lavados</u>
10	Producto con- densacion ejem- plo I	10	Nada	9.2	11.6
	Idem	10	ac.oxalico	2.9	3.5
	Idem	8	Nada <sup>3.5</sup>	9.6	11.4
	Idem	8	ac.ocalico 3	2.6	3.9
15	Idem	5.8	alumbre sodi co 5.8	2.9	3.5
	Idem	6	Nada	8.7	11.6
	Nada	-	Nada	9.2	11.8

Ejemplos adicionales de productos de condensación de acetal adecuados para su uso en este procedimiento se hacen como sigue:

EJEMPLO 10

	Glicol dietilénico .....	85 partes
	Glicol dipropilénico .....	27 partes
	Paraformaldehido (91%) .....	33 partes
25	Tolueno .....	20 partes
	Acido sulfúrico (99%) .....	0,1 partes



Estos reactivos se trataron como en el ejemplo I. El producto resultante era un líquido viscoso que formó una masa cristalina por debajo de 0°C. El producto era soluble en agua o tolueno y tenía un ligero olor etéreo.

EJEMPLO XI

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

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

EJEMPLO XII

Glicol dietilénico ..... 106 partes  
Paraformaldehido (91%) ..... 52 partes  
Glioxal (30%) . ..... 39 partes  
Tolueno ..... 20 partes  
Acido sulfúrico (99%) ..... 0,1 partes.

Estos compuestos se hicieron reaccionar como en el Ejemplo I. El producto era un líquido amarillo algo viscoso con un ligero olor etéreo. El producto era soluble en agua y en tolueno.

Los resultados siguientes se obtuvieron sobre lencería de peso ligero con ligamento de ga-



gardina con pesos iguales de los diversos productos de condensación de acetol arriba descritos (4,5%) y catalizador de sulfato y bisulfato sódicos (3%)

EJEMPLO XIII

5 )	<u>Composición</u>	<u>% de encogimiento de urdimbre</u>	
		<u>1 lavado</u>	<u>5 lavados</u>
	Ejemplo I	3.0	3.5
	Ejemplo 10	3.0	4.3
	Ejemplo 11	3.5	3.9
	Ejemplo 12	2.6	3.7
10	Agua sola	10.0	15.0

Si se desea, las cadenas polimeras de los compuestos del invento pueden terminar en todo o en parte, por medio de un radical alcohilico que posea no mas de 8 átomos de carbono. El radical alcohilico puede producirse de cualquier modo adecuado. Se puede, por ejemplo, hacer reaccionar un aldehido y un glicol en presencia de una cantidad menor de un semi-eter de un glicol para que sirva como detenedor de la cadena. Tal preparación se ilustra en el ejemplo siguiente:

EJEMPLO XIV

	Glicol dietilenico .....	101 partes
	Beta metoxietanol .....	4 partes
	Paraformaldehido (91%) ....	30 partes
25	Tolueno .....	20 partes
	Acido sulfúrico (99%) .....	0.1 partes



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 demostrada por la determinación del peso molecular de Past que tenía un valor de 637. Este material se aplicó a lencería de gabardina de rayón de peso ligero como en el Ejemplo 2 usando una solución acuosa que contenía 4,5% de este producto de condensación y un control con catalizador consistente en 2,4% de bisulfato sódico y 0,6% de sulfato sódico. Después de un ligero lavado a mano la muestra tratada mostró un encogimiento en el sentido de la urdimbre de 3,7% en contraste con un encogimiento de 8,5% para la lencería original sin tratar lavada en las mismas condiciones.

El termino "material textil" se entiende que incluye hilamentos y fibras, fibras cortadas o hilazas, bien en sus fases acabadas o en algún estado intermedio de la producción de los mismos, del grupo consistente en celulosa natural, celulosa regenerada, tal como rayón viscosa, rayon cupramoniaca, y acetato de celulosa hidrolizado, y mezclas de los mismos con otras fibras naturales y sintéticas, tales como acetato de celulosa, nylon, lana, etc. La expresión comprende también géneros, bien de punto, tejidos o de fieltro, así como prendas u otros artículos hechos con tales géneros.



Esta solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos, el 8 de Enero de 1954, con el No 403.057, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto Ley, sobre Propiedad Industrial.

- N O T A -

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

20 1.- Un procedimiento para estabilizar las dimensiones de productos textiles y de papel, caracterizado por tratar dichos productos con un baño acuoso, conteniendo el producto de condensación polimero, de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 4-6 y calentar dichos productos, tratados en presencia de un catalizador ácido, a una temperatura de cura de por lo menos 121°C.

25

30



2.- Un procedimiento, de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque dicho baño de tratamiento acuoso contiene desde 0,5 hasta 25%, en peso, de dicho producto de condensación polimero.

5 3.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado por la eliminación del exceso de medio acuoso, desde los productos, antes del calentamiento de los mismos.

4.- Un procedimiento para estabilizar las 10 dimensiones de productos textiles y de papel

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 15 escritas a maquina por una sola cara.

Madrid,

30 MAY 1955

P. A.

Alberto de Elzaburu  
Per Fader