

AÑO 1958

Expediente núm.



243383

# REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

243383

## CERTIFICADO DE ADICION

### MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

un **CERTIFICADO DE ADICION** en España,

a favor de

DEERING MILLIKEN RESEARCH CORPORATION, de nacionalidad  
norteamericana domiciliado en cerca de Pendleton, Oconee,  
~~xxxx~~ Carolina del Sur, E.U.A. ~~xxxx~~

por:

Mejoras introducidas  
en el objeto de la patente principal núm. 235.777,  
que fué concedida en 15 de Noviembre de 1957 por :  
« Un procedimiento para comunicar propiedades de secado  
liso a tejidos e hilados que contengan fibras celulósicas ».

27 DIC. 1958

P - 17.246

Case 272  
Rehecha I.



243383

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

en

E S P A Ñ A

1er. CERTIFICADO DE ADICION

a nombre de DEERING MILLIKEN RESEARCH CORPORATION, entidad norteamericana, establecida cerca de Pendleton, Oconee, Carolina del Sur, Estados Unidos de América, por:

"MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL" Núm. 235.777, expedida el 15 de Noviembre de 1.957, por: "Un procedimiento para comunicar propiedades de secado liso a tejidos e hilados que contengan fibras celulósicas".

---

El presente invento se refiere a hilos y a tejidos de celulosa modificados que tienen memoria de configuración mejorada y a composiciones y a métodos para hacerlos.

5 Los tejidos que tienen cierta tendencia a volver a una configuración predeterminada después de lavarlos son bien conocidos en la técnica y, usualmente, se dice de ellos que son tejidos "de secado plano" o tejidos a "lavar y usar". Tales tejidos se han utilizado hasta ahora en la fabricación de diversos artículos de vestido y cualquier artículo de vestido de éstos, en

27



243383

caso de urgencia, puede recibir forma mientras está húmedo para darle una configuración pre-establecida y dejarse secar después en tal condición que pueda llevarse sin plancharlo. Algunos tejidos de secado plano de la técnica anterior obtienen sus características de secado plano como resultado de haber sido tejidos a partir de ciertos materiales sintéticos, tales como fibras de tereftalato de glicol, y ciertos otros tejidos de secado plano de la técnica anterior se hacen por la aplicación de resinas determinadas a tejidos que, normalmente, carecen de cualidades de secado plano.

Con anterioridad a este invento, todos los tejidos de secado plano han tenido ciertos inconvenientes que han limitado su aceptación. Una desventaja primordial de tales tejidos ha sido la necesidad de darles forma mientras están tan húmedos que gotean y dejar que los tejidos "se secan goteando". Si tales tejidos se hacen pasar a través de un escurridor, y son exprimidos para eliminar la humedad en exceso, las arrugas que resultan de tal extracción no se eliminan después por sí mismas en una operación de secado y el aspecto resultante en seco de tales tejidos los hace inadecuados para su uso sin plancharlos. En relación con este inconveniente está la otra desventaja de que los tejidos de la técnica anterior que se lavan y se usan requieren un grado elevado de conformación mientras están húmedos con el fin de secarlos en condición adecuada, y si uno no tiene cuidado al conformarlos, no tendrán un adecuado aspecto cuando están secos. Estos dos inconvenientes son debidos al hecho de que los tejidos de secado plano disponibles en la actualidad tienen poca resistencia a la formación de arrugas en húmedos y las arrugas formadas en los tejidos húmedos deben ser eliminadas a mano o alisadas por gravedad con el fin de que los tejidos tengan un aspecto



24 3 3 8 3

to conveniente sin plancharlos.

Los tejidos que adquieren sus propiedades de secado plano como resultado de la aplicación de resina, tienen diversos inconvenientes adicionales, el primordial de los cuales es que la aplicación de la resina da como resultado el amarilleamiento y los tejidos no pueden blanquearse con facilidad. La mayoría de los tejidos tratados con resina absorben cloro durante el blanqueo con los decolorantes usuales, y el cloro absorbido durante el blanqueo da como resultado la degradación y la ulterior decoloración de los tejidos. Otros inconvenientes de los tejidos tratados con resina residen en que tienen un tacto rasposo de modo que no pueden ser llevados cómodamente en contacto con el cuerpo y el hecho de que estos tejidos en general no poseen características de secado plano en el grado que sería deseable.

Los tejidos que adquieren sus características de secado plano como resultado de ser hechos de materiales de poliéster sintéticos tienen también diversos inconvenientes adicionales. Por ejemplo, los tejidos de poliéster de secado plano son caros, tienen tendencia a acumular electricidad estática y, si están hechos de fibras cortadas, muestran en general tendencia a formar pelos. Además, los tejidos de poliéster tienen una baja capacidad de absorción de humedad de modo que tienen tacto frío y son incapaces de absorber el sudor del cuerpo.

Por consiguiente, un objeto de este invento es el de crear tejidos de secado plano desprovistos de los inconvenientes de los tejidos de secado plano de la técnica anterior y que posean una resistencia grande a la formación de arrugas en estado húmedo, de modo que no se requiera el secado de los mismos en estado de goteo para que logren un aspecto planchado. Otro objeto de este invento es la creación de tejidos que posean

243383



una resistencia tan grande a la formación de arrugas en estado húmedo que las arrugas formadas en ellos, como resultado del escurrido, expresión o extracción para eliminar el agua en exceso, se eliminan por sí mismas durante la operación de secado, de modo que tales tejidos sean realmente "de planchado espontáneo", más bien que simples tejidos de secado plano.

5 Se ha encontrado, según este invento, que hilos y tejidos de celulosa modificada que tienen cualidades de secado plano pueden formarse haciendo reaccionar, mientras están hinchadas, las  
10 fibras celulósicas de un hilo o tejido con un agente de enlace transversal o reticulación formado haciendo reaccionar un compuesto polivalente elegido del grupo consistente en glicol etilénico, glicol propilénico y glicerina con epíclorhidrina en presencia de un catalizador ácido. La relación de epíclorhidrina a compuesto  
15 polivalente consumido al formar el producto de reacción de este invento oscila con preferencia desde 2 : 1 a 3 : 1, aunque en algunos casos, pueden obtenerse resultados satisfactorios con una relación de epíclorhidrina a compuesto polivalente de tanto como 4 : 1, como se explicará luego con mayor detalle.

20 La reacción para preparar el producto de condensación de epíclorhidrina y alcohol polivalente puede realizarse a cualquier temperatura conveniente desde unos 60° C hasta una temperatura a la cual ocurren pérdidas excesivas de epíclorhidrina durante la primera parte del periodo de reacción o una decoloración excesiva durante la última parte del periodo de reacción. Durante la  
25 primera parte del periodo de reacción, la temperatura de reacción debe mantenerse por lo menos por debajo de unos 115° C pero después de varios minutos, la temperatura de la reacción puede dejarse subir a 130 - 140° C y puede conservarse a esta temperatura hasta que el periodo de reacción haya transcurrido aproxi-  
30



243383

madamente a medias. Durante la última mitad del periodo de reacción, la temperatura de reacción debe mantenerse por debajo de unos 105 - 110° C para evitar una decoloración excesiva. Si, en cualquier momento, se deja que la temperatura de reacción suba a tanto como unos 200° C, la mezcla de reacción se vuelve negra y la reacción libera cantidades notables de HCl. Además, un oscurecimiento perceptible de la mezcla de reacción puede ser observado, la reacción se vuelve violentamente exotérmica, y puede resultar totalmente imposible controlar la temperatura de la reacción. Con preferencia, toda la reacción se lleva a cabo a una temperatura dentro de la gama de 90 a 100° C.

Si se desea, la reacción entre el alcohol polivalente y la epíclorhidrina puede llevarse a cabo en presencia de un disolvente inerte, y disolventes adecuados para este fin son el éter dimetílico de glicol etilénico y alcohol butílico terciario. En algunos casos, cuando no se disponga de equipo con medios de enfriamiento adecuados, es ventajoso añadir un disolvente volátil tal como el benceno que se volatilice si la temperatura de la reacción fuera excesiva y ayude con ello a mantener la temperatura a un valor adecuado. En la mayoría de las condiciones, sin embargo, existe poca o ninguna ventaja en emplear un disolvente inerte.

Puede emplearse casi cualquier ácido orgánico o inorgánico relativamente energético como catalizador para la condensación de la epíclorhidrina y el alcohol polivalente, y ácidos adecuados pueden ser el sulfúrico, el fosfórico, el oxálico, el ftálico y el fórmico. En la mayoría de los casos, el ácido sulfúrico es el catalizador preferido pero, en algunas ocasiones, puede ser ventajoso usar el ácido oxálico o algún otro ácido orgánico, ya que tales ácidos dan como resultado una reacción más lenta y requie-



243383

ren menos enfriamiento de la mezcla de reacción. La cantidad de catalizador ácido empleado no es muy crítica, pero sí controla la velocidad de la reacción. Los mejores resultados se obtienen en general cuando la cantidad de catalizador ácido empleada es desde unos 0,02 a 0,03 moles por mol de alcohol polivalente, ya que esta relación dá como resultado que la reacción termine normalmente por su propio acuerdo cuando la epíclorhidrina y el alcohol polivalente han reaccionado en la proporción más deseable. Sin embargo, pueden obtenerse resultados satisfactorios en general cuando se emplea tan poco como 0,01 moles de ácido por cada mol del alcohol polivalente o cuando se emplea tanto como 0,08 moles de ácido por cada mol de alcohol polivalente.

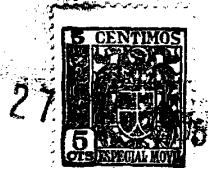
La relación de epíclorhidrina a alcohol polivalente en la mezcla de reacción puede variarse dentro de amplios límites con resultados satisfactorios. Incluso con una cantidad de epíclorhidrina menor que la estequiométricamente equivalente al compuesto polivalente, puede obtenerse un producto satisfactorio, pero en estas condiciones, el rendimiento de un producto adecuado para la reticulación es bajo, y el producto estará contaminado con cantidades apreciables de compuestos capaces de reaccionar con solo una molécula de celulosa. Por esta razón, debe emplearse normalmente una cantidad de epíclorhidrina al menos estequiométricamente equivalente al alcohol polivalente, y en ningún caso, la cantidad de epíclorhidrina será menor de unas 0,8 veces el equivalente estequiométrico. Un exceso razonable de epíclorhidrina es usualmente ventajoso, y los mejores resultados se han logrado cuando la epíclorhidrina en exceso es igual a aproximadamente un mol por cada mol de alcohol polivalente presente en la mezcla de reacción. Cualquier exceso razonable de epíclorhidrina, sin embargo, puede emplearse, y pueden conseguirse resultados satisfactorios cuando



243383

la cantidad de epíclorhidrina presente en la mezcla de reacción es igual a 3 ó incluso 5 veces la cantidad necesaria para reaccionar con cada uno de los grupos hidroxilo en el alcohol polivalente.

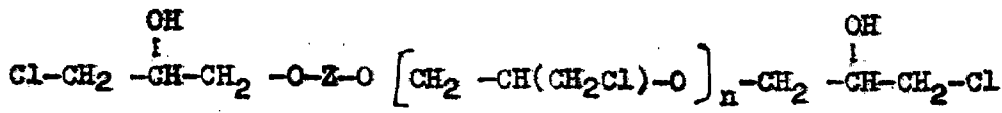
5 La reacción de condensación se realiza con preferencia en condiciones tales que dé como resultado que se utilice aproximadamente la cantidad de epíclorhidrina que es teóricamente necesaria para la eterificación de cada uno de los grupos hidroxilo del compuesto polivalente. En otras palabras, si el compuesto polivalente es divalente, la reacción se lleva a cabo con preferencia  
10 en condiciones tales que aproximadamente 2 moles de epíclorhidrina se consuman por cada mol de compuesto divalente, y si la reacción es con un compuesto trivalente, se realiza con preferencia en condiciones tales que se consuman aproximadamente 3 moles de  
15 epíclorhidrina por cada mol de compuesto polivalente. Esto no es demasiado difícil de controlar, ya que la reacción tiende normalmente a detenerse por sí misma aproximadamente en este punto, aunque en algunos casos, se tropezará con alguna dificultad en detener la reacción antes de que haya reaccionado una cantidad  
20 excesivamente grande de epíclorhidrina. Incluso si se tropieza con esta dificultad, no obstante, no es particularmente perjudicial mientras la cantidad de epíclorhidrina adicional reaccionada no sea más de aproximadamente un mol en exceso del equivalente estequiométrico. En todos los casos, la reacción se lleva a cabo con preferencia en condiciones tales que al menos 2 moles  
25 de epíclorhidrina se consuman por cada mol de compuesto polivalente de la mezcla de reacción, ya que solo por este medio se forma un gran rendimiento de un compuesto capaz de reticular celulosa, y si los ensayos muestran que se está consumiendo en la  
30 reacción menos de esta cantidad de epíclorhidrina, la reacción



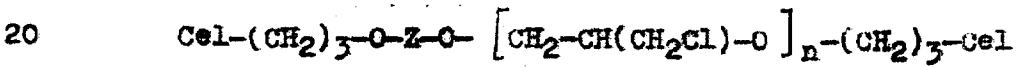
243383

debe conducirse durante un periodo de tiempo mayor o con un catalizador más eficaz, tal como ácido sulfúrico.

Los productos de condensación útiles en el procedimiento de este invento se cree que son poliéteres capaces de ser representados por la fórmula siguiente:



donde n representa un entero de 0 a 1, inclusive, y Z representa un radical divalente de la fórmula  $\text{-(CH}_2\text{)}_x\text{-CH(Y)-CH}_2\text{-}$  donde x representa un entero de 0 a 1 inclusive, e Y representa H, CH<sub>3</sub>, o  $\text{-O-} \left[ \text{CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_2\text{Cl})\text{-O} \right]_m\text{H}$  donde m representa un entero de 0 a 2 inclusive. En el caso de los productos de condensación de glicol etilénico, x será 0, e Y representará hidrógeno. En el caso de un producto de condensación de propilenglicol, x será 0, e Y representará CH<sub>3</sub>. En el caso de un producto de condensación de glicerol, x representará 1, e Y representará  $\text{-O-} \left[ \text{CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_2\text{Cl})\text{-O} \right]_m\text{H}$  y la suma de m y n será no mayor que 2. Se cree que los anteriores productos de condensación reticulan la celulosa en la forma siguiente:



donde Cel representa celulosa y Z y N son como se han definido antes.

El nuevo procedimiento de este invento para formar materiales textiles de secado plano puede realizarse satisfactoriamente con hilos o tejidos que contengan fibras celulósicas naturales, fibras de celulosa regenerada o fibras de celulosa modificada, con un parte de los grupos hidroxilo de las mismas bloqueada por grupos ester o eter. Ejemplos de materiales del último tipo que pueden emplearse incluyen hilos o tejidos compuestos



24 3383

de fibras de acetato de celulosa, butirato de celulosa, etil celulosa o metil celulosa. En general, las fibras celulósicas deben tener un promedio de al menos 1,8 grupos hidroxilo libres por unidad de glucosa, y los materiales celulósicos que tengan un número menor de grupos hidroxilo libres no dan normalmente resultados satisfactorios incluso aunque, en el caso de esteres de celulosa, los grupos ester pudieran ser eliminados teóricamente por hidrólisis durante la reacción de reticulación. Aún cuando el invento puede operar con hilos y tejidos formados de derivados celulósicos como los arriba descritos, encuentra su máxima utilidad con fibras y tejidos formados de celulosa no modificada y, particularmente, con materiales de algodón. Por esta razón y por la razón de que las condiciones satisfactorias del proceso, tanto para celulosa como para derivados de celulosa con los que puede operar el invento, son generalmente las mismas, el invento se describirá con referencia particular a materiales celulósicos no modificados.

Pueden lograrse también resultados satisfactorios, según este invento, con hilos o tejidos particularmente compuestos de materiales distintos de los celulósicos, y esto es particularmente cierto si las fibras no celulósicas tiene algunas propiedades de secado plano por sí mismas. Por ejemplo, las tendencias al secado plano de un hilo hecho de una mezcla de fibras de tereftalato de glicol y fibras de algodón pueden aumentarse fácilmente por el procedimiento de este invento, incluso si el porcentaje de fibras de algodón es tan pequeño como, por ejemplo, 10 %. Incluso cuando las fibras no celulósicas no muestren propiedades de secado plano, los hilos o tejidos que las contienen pueden ser obligados a mostrar propiedades de secado plano por el nuevo procedimiento, si los hilos o los tejidos contienen al me-

243383



nos 40 % en peso de fibras celulósicas.

Los materiales textiles de acuerdo con este invento tienen muchas ventajas, una principal de las cuales es que pueden producirse fácilmente en matices blancos que siguen siendo blancos después de repetidos lavados. De hecho, la reflectividad de un tejido de algodón modificado de acuerdo con este invento, es notablemente mayor, tanto antes como después de numerosos lavados, que la reflectividad de un tejido de algodón no modificado comparable. Otra ventaja del nuevo tejido según este invento es que no hay retención apreciable de cloro cuando el tejido es blanqueado con decolorantes clorados y, de hecho, los tejidos de acuerdo con este invento son más resistentes al deterioro por los decolorantes clorados que los tejidos sin modificar comparables. En otras palabras, la modificación de las fibras celulósicas de acuerdo con este invento protegerá realmente a las mismas del deterioro que ordinariamente resultaría del uso de cantidades excesivas de decolorantes al cloro. Otra ventaja de los tejidos fabricados con arreglo a este invento es que se secan considerablemente más deprisa que los tejidos celulósicos comparables no modificados. Por ejemplo, se ha visto que un tejido de algodón modificado según este invento se seca en general hasta equilibrio 20 a 30 % más rápidamente que una muestra comparable del material de algodón sin modificar. Todavía otra ventaja de los tejidos de acuerdo con este invento, es que carecen por completo del tacto rasposos que es característica de los tejidos tratados con resina y en cambio poseen un tacto excepcionalmente deseable. Todavía otra ventaja de los tejidos fabricados según este invento es que tienen una elevada recuperación de la humedad en comparación con los tejidos de que están formados, de modo que son de tacto más cómodo y absorben fácilmente la transpiración cuando se llevan cerca del cuerpo.

243333

270



recuperación de humedad de un tejido de algodón modificado con arreglo a este invento es normalmente al menos 5 % mayor aproximadamente que la recuperación del algodón sin modificar y en general es del 8 al 12 % mayor que la del tejido de algodón antes de la modificación. Todavía otra ventaja de los tejidos de este invento es su sobresaliente resistencia permanente a la putrefacción. Un tejido de algodón modificado de acuerdo con este invento pierde normalmente no más de un 30 % aproximadamente de su resistencia original en tres semanas cuando se entierra en un suelo húmedo, al paso que el control sin modificar queda completamente destruido en menos de una semana. Todavía otra ventaja de los nuevos tejidos de este invento es su resistencia notable a mancharse por orín y otras causas. Si un tejido de algodón modificado fabricado con arreglo a este invento se sumerge durante 5 minutos en una suspensión de óxido férrico al 0,1 % y luego se enjuaga en agua del grifo, normalmente no hay manchas perceptibles mientras que una muestra comparable del algodón sin modificar queda muy manchada en esta prueba.

Además de las anteriores ventajas, los nuevos tejidos de este invento poseen suficiente resistencia a la formación de arrugas en húmedo, tal que pueden emplearse satisfactoriamente en la fabricación de artículos de vestido que se planchan por sí mismos y que no tienen que secarse en estado mojado como ocurre con los tejidos de secado plano de la técnica anterior. La resistencia a la formación de arrugas en húmedo de un tejido puede determinarse fácilmente cortando una muestra rectangular del tejido de 1 x 4 cm., sumergiendo el tejido en agua a temperatura ambiente durante 5 minutos, secando con un secante para retirar la humedad en exceso, doblando el tejido y colocando la muestra bajo un peso de 500 grs. durante 5 minutos, suspendiendo un extremo de la

24 3383



muestra húmeda en un aparato de ensayo Monsanto para la recuperación de las arrugas, y midiendo luego el grado de recuperación mientras el extremo colgante de la muestra de tejido se retiene en un plano vertical de modo que la gravedad ni ayude ni estorbe la recuperación de la muestra. El ángulo de recuperación de una muestra de tejido de algodón modificado con arreglo a este invento en el ensayo citado es en general de al menos unos 120° y, en condiciones ideales, pueden formarse tejidos de acuerdo con este invento que tienen un ángulo de recuperación de 170° o más, de modo que una arruga en el tejido será eliminada casi por completo, cuando el tejido está húmedo, solamente como resultado de la memoria de configuración del tejido. El ángulo de recuperación de un tejido de algodón no modificado en un ensayo como el arriba descrito, es a veces tan bajo como de 40° o menor e incluso en las condiciones más ventajosas, raramente excede de 110° para arrugas en el sentido de la urdimbre o en el de la trama. En general, un tejido con arreglo a este ensayo debe tener un ángulo de recuperación de arrugas de al menos unos 120° con respecto a las arrugas tanto en el sentido de la urdimbre como de la trama a fin de ser considerado comercialmente satisfactorio como tejido que se plancha por sí mismo.

Como antes hemos dicho, la reticulación o enlace transversal debe efectuarse mientras las fibras celulósicas están hinchadas, de modo que la reacción debe llevarse a cabo en presencia de un agente hinchador, tal como el agua. La cantidad de humedad presente durante la reacción ha resultado ser crítica, pero incluso así, la cantidad de humedad presente puede variarse dentro de amplios límites, dependiendo de las condiciones de la reacción, como explicaremos luego con más detalle en los párrafos que siguen.

243383



Para acomodar el agente hinchador, es necesario que la reacción de enlace transversal se conduzca a una temperatura relativamente baja y para que la reacción se efectúe a bajas temperaturas, es necesario que se emplee un catalizador adecuado. El catalizador preferido para la reacción de reticulación es el hidróxido sódico, aunque otras bases, como son ilustradas por el hidróxido potásico u otras hidróxidos de metal alcalino, materiales que formen hidróxidos alcalinos en solución acuosa como se ilustran por el silicato sódico y el sulfuro sódico, y las bases de amonio cuaternario, tales como hidróxido de trimetilfenilamonio e hidróxido de tetrametilamonio, pueden emplearse también. La cantidad de catalizador empleada es importante en todos los casos, ya que las soluciones acuosas básicas muy concentradas dan como resultado la hidrólisis de grupos epóxido que probablemente deben formarse en el proceso del invento y si la concentración de la base es demasiado grande, ocurrirá hidrólisis en tal medida que no se obtendrá un grado satisfactorio de reticulación. Por esta razón, la cantidad de la base empleada, sobre peso seco y calculada como NaOH, raras veces, si ocurre alguna, constituirá más de un 30 % en peso del agua total presente. En algunos casos, el factor limitador no es la hidrólisis de los grupos epóxido, sino la concentración de la base que puede ser tolerada por la celulosa o el derivado de celulosa del que está hecho el tejido o análogo, y si se está tratando, por ejemplo, fibras de celulosa regenerada, es en general ventajoso retener la concentración de la base por debajo de un 7%. Por otra parte, la cantidad de base empleada, sobre peso seco y calculada como NaOH, debe ser en general al menos de un 3 % aproximadamente del agua presente, ya que las soluciones básicas de menor concentración pueden con frecuencia carecer del afecto catalítico suficiente para dar como resul-

243383



tado el grado deseado de reticulación. La cantidad preferida de base a emplear es en general desde 5 % hasta 15 %, aproximadamente, en peso del agua presente durante la reacción.

5 La cantidad de base empleada, sobre peso seco, afecta también a la cantidad de agua que puede estar presente durante la reacción, por razones distintas del hecho de que se requiere una concentración de base eficaz. Si se intenta llevar a cabo la reacción de reticulación en presencia de una gran cantidad de una solución básica concentrada acuosa, el agente de reticulación no puede, en esencia obtener un íntimo contacto con las moléculas de celulosa, de modo que no se obtiene un grado adecuado de reticulación, y por lo general, el producto numérico de la cantidad de base empleada (sobre peso seco y calculada como NaOH) 10 en función del porcentaje en peso del agua total presente, por la cantidad de agua presente, en función del porcentaje en peso de la celulosa, no debe ser mayor de 4,000 aproximadamente y con preferencia es menor de 3.000 aproximadamente. Por ejemplo, si se emplea una solución de hidróxido sódico al 30 % como catalizador sobre un tejido seco, la cantidad de la solución empleada debe ser tal que el agua total presente es igual a no más de 130 % aproximadamente y, con preferencia, no más del 100 % del peso seco de la celulosa. Cualquiera que sea el peso de la base empleado, es difícil, si no imposible, obtener resultados satisfactorios si el agua total presente es igual a más de 130 % aproximadamente del peso del material textil. Por otra parte, debe estar presente al menos suficiente agua para permitir que la base se distribuya de modo uniforme en todo el hilo o tejido, y para dar la debida concentración eficaz de la base. Estas consideraciones requieren, en general, que esté presente una cantidad 25 de agua igual a por lo menos 15 % a 20 % aproximadamente del pe-

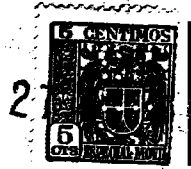
243383



so seco de la celulosa y, con preferencia, la cantidad de agua presente en el hilo o tejido durante la reacción de reticulación es igual a de 30 % a 100 % aproximadamente del peso de la celulosa.

5           La cantidad de hinchamiento de las fibras de celulosa, necesaria para obtener resultados satisfactorios en el procedimiento de este invento no es de gran importancia, ya que en cualquiera condiciones de reacción, de otro modo satisfactorias, se obtiene el hinchamiento adecuado de las fibras celulósicas. En otras  
10 palabras, incluso si se emplea una cantidad mínima de agua necesaria para la distribución uniforme de la base por todo el hilo o tejido, y la concentración mínima de la base necesaria para una reacción satisfactoria, se obtiene un adecuado hinchamiento de las fibras celulósicas. Análogamente, no existe peligro de obtener  
15 demasiada hinchazón de las fibras celulósicas para obtener resultados satisfactorios, e incluso y se emplea una cantidad máxima de agua satisfactoria para la reacción y la concentración máxima de base admisible, no se obtiene un hinchamiento excesivo de las fibras celulósicas para los fines de este invento. La  
20 única consideración importante a este respecto es que la reacción quede sustancialmente terminada antes de que se seque el hilo o tejido.

          La cantidad de agente reticular empleada puede variarse dentro de amplios límites en ciertas condiciones, pero se emplea  
25 con preferencia un peso de agente reticular igual a desde 6 a 30 %, aproximadamente, del peso de las fibras celulósicas. Esto, en general, da como resultado que las fibras celulósicas ganen de un 3 a un 4 % en peso. Si se intenta emplear una cantidad de agente de reticulación apreciablemente fuera de la gama preferida citada, se tropezará frecuentemente con dificultades inespera-  
30



243383

das. Por ejemplo, si se intenta emplear menos de un 5 % aproximadamente del agente de enlace transversal, se encontrará a menudo que se tropieza con reacciones secundarias indeseables e incluso aunque el aumento en peso de las fibras celulósicas puede ser solo ligeramente menor que cuando se emplea una cantidad preferida de agente reticulador, las tendencias al secado plano del tejido terminado pueden disminuir mucho o no existir. En condiciones muy favorables, sin embargo, es posible obtener propiedades de secado plano cuando se emplee solo como un 2 a 3 % en peso del agente reticulador y con un aumento de peso de solo como un 1 % de las fibras celulósicas. Si se intenta aumentar la cantidad del agente reticulador apreciablemente por encima de la gama preferida, se tropieza usualmente con reacciones secundarias objeccionables, no se consigue un aumento de peso correspondiente, el tejido terminado puede no mostrar la misma alta medida de propiedades de secado plano como cuando se emplea una cantidad preferida del agente de reticulación, y el tejido terminado puede, innecesariamente, tener baja resistencia a la tracción. En algunas condiciones, no se conseguirá sustancialmente en absoluto reticulación, y por ejemplo, toda la base presente en el tejido se utilizará para transformar el agente reticulador en una forma adecuada para la reacción. Además, si se intenta añadir base en exceso suficiente para compensar el ácido formado, puede encontrarse que esto requiere aumentar la concentración de la base más allá de límites operables. En condiciones adecuadas, sin embargo, es posible emplear una cantidad del agente reticulador igual a tanto como 100 % aproximadamente del peso de la celulosa.

Los reactivos pueden aplicarse al tejido en cualquier orden o, por medio de una emulsión, los reactivos pueden incluso aplicarse simultáneamente. Si se está tratando un material seco,



243383

es en general ventajoso aplicar primero el agente reticulador y, después de un periodo de tiempo adecuado para permitir que el agente reticulador se distribuya uniformemente en el tejido, aplicar la base en forma de solución acuosa de concentración apropiada. En algunos casos, no obstante, puede resultar más conveniente trabajar con un tejido húmedo y, si el tejido está húmedo, es en general ventajoso aplicar la base y aplicar después el agente reticulador. Esto permite que la base se diluya con el agua del tejido antes de ponerse en contacto con el agente reticulador y no solo resulta una reticulación más uniforme de la celulosa, sino que también se reduce la intensidad de las reacciones secundarias.

Los reactivos pueden aplicarse en cualquier forma adecuada como se ilustra por la impregnación, pulverización, aplicación con cepillo o similares. Si la solución básica ha de aplicarse primero a un tejido húmedo o seco, se obtienen usualmente los mejores resultados sumergiendo el tejido o el hilo en una solución de la base y haciendo pasar luego el material textil a través de rodillos exprimidores para separar el exceso de líquido. Si la base ha de aplicarse después del agente de enlace transversal, es en general ventajoso aplicarla por medio de un rodillo aplicador o, en otras palabras, haciendo pasar el material textil en contacto con una parte de la superficie de un rodillo que tenga otra parte de su superficie en contacto con una reserva de la solución a aplicar. Esto elimina la posibilidad de que un gran porcentaje del agente reticulador pueda ser eliminado del material textil y dá como resultado menos hidrólisis del agente reticulador que sumergiendo el tejido o el hilo en un gran volumen de la solución básica. El agente reticulador, en casi todos los casos, se aplica mejor por medio de un rodillo aplicador, por causa de



243383

la cantidad relativamente pequeña del agente que precisa emplearse y porque este método de aplicación da en general como resultado una mayor uniformidad que la pulverización. Por supuesto, si por alguna razón se desea emplear un gran exceso del agente reticulador, indudablemente que será más conveniente emplear un proceso de impregnación. Si la viscosidad del agente reticulador es tan grande que incluso es difícil aplicarlo, o si la cantidad del agente reticulador a aplicar es tan pequeña que es difícil conseguir una distribución uniforme sobre el material textil, puede añadirse un diluyente inerte, por ejemplo, éter de petróleo y tolueno, para reducir la viscosidad o aumentar el volumen.

Las bases empleadas en el nuevo procedimiento son, en la mayoría de los casos sólidos y se aplican preferiblemente en forma de una solución acuosa de una concentración apropiada para dar como resultado que el tejido tenga un contenido final de humedad deseable. Es posible usar una solución orgánica de la base o una solución de la base disuelta en una mezcla de agua y disolvente orgánico, pero esto raras veces, si lo es una, resulta ventajoso.

La reacción de reticulación puede conducirse a cualquier temperatura adecuada por debajo de unos 110° C, pero por razones de conveniencia, la reacción se lleva a cabo con preferencia a temperatura ambiente o a la temperatura que naturalmente resulta de la reacción. La reacción de reticulación es ligeramente exotérmica y, en la mayoría de los casos, causará una subida gradual de temperatura a medida que avanza la reacción, pero esto no es perjudicial en general y no son en general necesarios medios para retener la temperatura de la reacción a un valor constante. El tiempo requerido para la reacción de reticulación variará algo con la temperatura, el agente reticulador empleado

243303



5 y el orden en el cual se aplican los reactivos, pero incluso a temperaturas bajas, es decir, de 20 a 30<sup>o</sup>, se obtienen normalmente buenas propiedades de secado plano en solo unos 30 minutos a una hora, y la reacción está razonablemente terminada en desde 3 a 6 horas. A 60<sup>o</sup>, como norma, la reacción está razonablemente terminada en 10 minutos o menos. Tiempo de reacción excesivamente largo, por ejemplo de 48 horas o más, pueden emplearse sin pérdida de las propiedades de secado plano, pero puede tropezarse con que la resistencia a la tracción del tejido o del hilo se reduce a un valor innecesariamente bajo con tales periodos de reacción prolongados y, por esta razón, la reacción de reticulación se deja preferiblemente que continúe solo durante el tiempo que sea necesario para obtener máximas propiedades de secado plano.

15 Si se desea acortar el tiempo de reacción conduciendo ésta a una temperatura elevada, esto puede conseguirse fácilmente recogiendo el tejido impregnado con los ingredientes de la reacción sobre un núcleo de arrollado tubular y bombeando luego un fluido calentado, tal como vapor, a través del núcleo. Esto es a veces ventajoso cuando se están tratando longitudes cortas de tejido. Si se tratan longitudes de tejido relativamente largas, la reacción puede conducirse a una temperatura elevada simplemente arrollando una gran longitud de tejido sobre un núcleo pequeño, de modo que el rollo de tejido resultante tenga un diámetro de 30 cm. o más. La reacción de reticulación es suficientemente exotérmica en estas condiciones para calentar todo el rollo de tejido a una temperatura relativamente elevada durante dicho tiempo a medida que avanza la reacción. Controlando el tamaño del rollo con relación al del núcleo, es posible obtener casi cualquier temperatura de reacción deseada.

243383

27



5 La reacción de reticulación tiende a fijar de modo permanente la configuración del tejido o hilo manteniendo aquélla que prevalece durante la reacción. En otras palabras, si se desea un tejido que tenga aspecto plano y planchado después del lavado, es necesario que el tejido sea mantenido en estado plano y ligeramente tensado durante la reacción de reticulación. Esto puede conseguirse conduciendo la reacción mientras el tejido está en un bastidor o enrollándolo en un rollo apretado. Si se desea, el rollo de tejido puede envolverse en una cubierta impermeable, como por ejemplo de papel de aluminio o de plástico de vinilo, tal como plástico de polietileno. Por supuesto, si se desea que el tejido muestre pliegues permanentes o análogos, entonces es necesario que la reacción de reticulación se conduzca mientras el tejido está plisado.

15 Después de la reacción de reticulación, el tejido o el hilo debe lavarse a fondo empleando cualquier detergente adecuado. Esto sirve, no solo para eliminar los reactivos en exceso, sino que también disminuye la lisura en húmedo de tejido y aumenta sus tendencias al secado plano. El último efecto se cree que es debido a la eliminación de productos secundarios de la reacción del tejido.

20 El invento se ilustrará ahora más específicamente por los siguientes ejemplos en los cuales todas las partes son en peso a menos que se diga otra cosa.

25 EJEMPLO I

A 62 partes de etilenglicol, se añaden lentamente, con agitación, 5 partes de ácido sulfúrico concentrado. Se colocan entonces en un reactor adecuado 300 partes de epiclorhidrina y la mezcla de glicol y ácido se añade lentamente con enfriamiento y agi-

243383

27



tación constante. La reacción en estas condiciones es vigorosamente exotérmica y la velocidad de la adición de la mezcla glicol-ácido debe ser tal que la temperatura de la mezcla de reacción se mantenga por debajo de unos 130° C y, con preferencia, por debajo de unos 100°C. Al terminarse la reacción, el producto se enfría y la epíclorhidrina sin reaccionar se elimina por destilación en vacío. El rendimiento es aproximadamente de 320 partes de un líquido incoloro que es inmiscible con agua.

Un trozo de material de algodón húmedo con un peso en seco de aproximadamente 1,23 Kgs. por metro y que contiene aproximadamente 75 % en peso de agua se hace pasar por una caja de impregnación que contiene una cantidad de hidróxido sódico al 25 %. La tela se hace pasar luego a través de un par de rodillos exprimidores para separar la humedad en exceso, y los ensayos en este momento indican que el material contiene aproximadamente 70-80 % de agua y 12 % aproximadamente de hidróxido sódico referidos al peso del algodón seco. Inmediatamente después, el material se hace pasar extendido a lo ancho en contacto con la superficie periférica superior de un rodillo de acero inoxidable, cuya superficie inferior se extiende dentro de un recipiente en el cual está colocado el producto de condensación de etilenglicol y epíclorhidrina preparado como antes se ha dicho. La velocidad del rodillo, con relación a la velocidad lineal de movimiento del tejido, se ajusta de tal modo que aproximadamente 12 % del producto de condensación de etilenglicol y epíclorhidrina (referido al peso seco del tejido) se deposite y el tejido se enrolla luego formando un rollo apretado y se envuelve en una lámina de plástico de polietileno. El rollo de material se deja reposar durante 18 horas y luego se desenrolla y se lava a fondo en agua que contiene 5 % de un agente humectante de sulfato de laurilo (Duponol 80). El material



243383

se seca luego sobre un bastidor y se encuentra que posee propiedades excelentes de planchado espontáneo y que es de un matiz blanco excelente.

5 Este ejemplo representa el procedimiento actualmente preferido y la concentración actualmente preferida de reactivos para el tratamiento de tejidos húmedos. El baño de hidróxido sódico debe ajustarse a intervalos frecuentes para mantener la concentración de la base a un valor aproximadamente uniforme, aunque no es preciso un control excesivamente exacto. También, en algunos casos, se obtienen mejores resultados cuando el tejido se devuelve en ciclo una o más veces a través de la caja de impregnación para aumentar la cantidad de base recogida por el tejido y para dar como resultado una distribución más uniforme de la solución básica dentro del tejido.

15 Aun cuando el ejemplo anterior representa un procedimiento actualmente preferido, se comprenderá que pueden conseguirse resultados sustancialmente iguales y satisfactorios sustituyendo el hidróxido sódico empleado por otras bases, por ejemplo, hidróxido potásico, o sustituyendo etilenglicol empleado por un peso equivalente de glicerina o propilenglicol.

#### EJEMPLO II

25 En un reactor adecuado, se colocan 360 partes de epíclorhidrina, y se añade lentamente una mezcla de 92 partes de glicerina y 12 partes de ácido sulfúrico. La mezcla de reacción se enfría y se agita continuamente para mantener la temperatura dentro de una gama de unos 95 - 100° C hasta que ceda la reacción, y la mezcla de reacción se enfría luego a temperatura ambiente. La epíclorhidrina sin reaccionar se elimina por destilación en vacío para dar unas 470 partes de un producto de reacción líquido viscoso in-

27 08



24333

miscible con agua y que tiene un ligerísimo color amarillo.

Un trozo de material de algodón mercerizado, desapresta-  
do y seco, que pesan unos 1,18 Kgs. por metro, se hace pasar su-  
cesivamente sobre un par de rodillos que tienen un diámetro, en  
5 cada caso, de aproximadamente 10 cm. (En la producción en gran  
escala, se prefieren generalmente rodillos mayores, por ejemplo,  
con un diámetro de 20 a 60 cm.) La tela de algodón se guía de  
modo que esté en contacto con la superficie periférica superior  
de cada uno de los dos rodillos a través de un arco, en cada ca-  
10 so, de aproximadamente 20° y se lleva sobre los rodillos con una  
velocidad lineal de aproximadamente 12 m/min. La superficie peri-  
férica del primer rodillo es con preferencia de acero inoxidable  
y la parte inferior del rodillo puede tocar, abrazando un arco de  
unos 90°, una cantidad del producto de reacción de glicerol y epi-  
15 clorhidrina antes preparado. El rodillo es impulsado de modo que  
su superficie superior se mueva en la misma dirección que la tela,  
y la velocidad de rotación del rodillo se ajusta de modo que se  
deposita sobre la tela aproximadamente 15 % en peso del producto  
de reacción de glicerol y epíclorhidrina. La superficie del se-  
20 gundo rodillo es con preferencia de caucho y la parte inferior del  
rodillo puede tocar, abrazando un arco de unos 90°, una solución  
de hidróxido sódico al 15 %, que contiene 2 % de sulfato 2-etilhe-  
xil sódico como agente humectante. La velocidad de rotación del  
rodillo se ajusta de modo que se deposite sobre la tela aproxima-  
25 damente 70 % en peso de la solución básica. Después de su contac-  
to con el segundo rodillo, el material de algodón se enrolla for-  
mando un rollo apretado, el rollo de material se envuelve en una  
hoja de plástico de polietileno y se guarda a temperatura ambien-  
te durante aproximadamente 12 horas. Luego se desenrolla el mate-  
30 rial y se lava vigorosamente en agua que contenga 0,5 % de un

24 3383

27 DIC



5 agente humectante de sulfato de laurilo (Duponol 80). A continuación, el material se aclara en agua limpia, se exprime y se seca en bastidor. El tejido terminado muestra excelentes propiedades de secado plano, un excelente color blanco y puede blanquearse repetidamente con decolorantes de cloro sin amarillear. La ganancia en peso del tejido, sobre base seca, debida a la reacción con el producto de condensación de glicerol y epíclorhidrina, es aproximadamente de 3 %.

10 Este ejemplo representa un procedimiento actualmente preferido para tratar tejidos secos, salvo que se desea frecuentemente la sustitución por un peso igual de un producto de condensación de glicol y epíclorhidrina por el producto de glicerol y epíclorhidrina empleado en este ejemplo. Puede conseguirse en general una ganancia de peso ligeramente mayor empleando cantidades  
15 algo mayores del agente reticulador y de la base, pero el aumento en las propiedades de secado plano o de la resistencia a los micro-organismos no aumenta proporcionalmente, de modo que parece que el uso de cantidades mayores de agente reticulador no queda justificada desde el punto de vista económico.

20 En lugar de emplear el primer rodillo para la aplicación del agente reticulador, como en el ejemplo anterior, el primer rodillo puede emplearse para la aplicación de la solución de hidróxido sódico y el segundo puede usarse para la aplicación del agente reticulador. Análogamente, en lugar de aplicar los reactivos  
25 por medio de rodillos, pueden pulverizarse sobre el tejido por medio de un pulverizador o aplicarse por medio de un cepillo o pincel flexible o similares. También es posible sustituir por otras soluciones básicas la solución de hidróxido de sodio empleada y se puede, por ejemplo, sustituir con resultados comparables por  
30 una solución de hidróxido potásico al 15 % la solución de hidró-

27 DIC



243383

xido sódico antes empleada.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América el 9 de Agosto de 1957, con el número 677.204, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

#### NOTA

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Certificado de Adición en España, son los siguientes:

12. - Mejoras introducidas en el objeto de la Patente principal No. 235.777 por "Un procedimiento para comunicar propiedades de secado plano a tejidos que contienen fibras celulósicas", con un promedio de por lo menos 1,8 grupos hidroxilo por unidad de glucosa, que comprenden el enlace transversal de dichas fibras celulósicas, en presencia de un catalizador básico acuoso, con un producto de condensación poliéster de epíclorhidrina y un compuesto elegido del grupo consistente en etilenglicol, propilén glicol y glicerina, siendo suficiente la magnitud de dicho enlace transversal para dar como resultado un aumento en peso de 1 % por lo menos por dichas fibras celulósicas.

22. - Mejoras según se reivindican en el punto 1, que comprenden aplicar a dichas fibras celulósicas una cantidad de agua igual a desde 20 a 100 % aproximadamente del peso en seco de las fibras celulósicas, una cantidad de una base, calculada como NaOH anhidro, igual a no menos de 5 % en peso y a no más de 30 % en peso aproximadamente del agua total presente en el tejido, y desde 1 a 100 % en peso de las fibras celulósicas secas, de un

27 D/6



243333

agente de enlace transversal, siendo este agente un producto de condensación de polieter resultante de la reacción de 1 a 4 moles de epíclorhidrina con un mol de un alcohol polivalente elegido del grupo consistente en etilen glicol, propilen glicol y glicerina.

5

3ª. - Mejoras según se reivindican en el punto 2ª, según las cuales dicha base es un miembro elegido de un grupo consistente en hidróxido sódico e hidróxido potásico.

10

4ª. - Mejoras según se reivindica en el punto 3ª, según las cuales dicho producto de condensación es un producto de epíclorhidrina y etilen glicol.

15

5ª. - Mejoras introducidas en el objeto de la Patente principal, para comunicar propiedades de secado a un tejido que contenga no menos de aproximadamente 40 % de fibra de algodón, que comprenden, sacar a dicho tejido una cantidad de agua igual en peso a no más de 100 % del peso de dichas fibras de algodón, una cantidad de solución de hidróxido sódico, eliminar el exceso de humedad de manera que el tejido no contenga más de 100 %, referido al peso de las fibras de algodón, de agua, siendo dicha solución de hidróxido sódico de tal concentración que, después de la eliminación del agua en exceso, dicho tejido contenga una cantidad de hidróxido sódico que, sobre la base del peso seco, es igual a desde aproximadamente 5 a 15 % del peso del agua en el tejido, aplicar al tejido un agente de enlace transversal en una cantidad igual a desde 6 a 30 % en peso de las fibras de algodón y colocar dicho tejido en estado aplanado durante al menos 10 minutos, comprendiendo dicho agente enlace transversal un producto de condensación de epíclorhidrina y etilenglicol representado por la fórmula  $\text{Cl}-\text{CH}_2(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{Cl}$ .

20

25

27 DIC



243383

6a. - Mejoras introducidas en el objeto de la Patente principal número 235.777.

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

5 Esta Memoria consta de veintisiete hojas escritas por una sola cara.

Madrid,

27 DIC. 1958

P. A.

*[Handwritten signature]*  
SECRETARIO DE PATENTES

DG/.