

256724

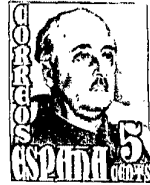
P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA ABLANDAR FIBRAS TOTALMENTE SINTETICAS Y FIBRAS DE ESTERES CELULOSICOS", a favor de la firma suiza, CIBA SOCIETE ANONYME, domiciliada en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimiento para ablandar fibras totalmente sintéticas y fibras de esteres celulósicos, caracterizado porque las fibras de esta naturaleza son tratadas en un baño acuoso que contiene como plastificante un producto reaccional a base de 8 a 30 moles de óxido de etileno y 1 mol de una poliamina de alquileno N-acilada que presenta 2 a 4 átomos de nitrógeno que están separados entre sí por grupos alquileno con 2 a 3 átomos de carbono y en la que por lo menos dos átomos de nitrógeno están acilados por ácidos monocarboxí-



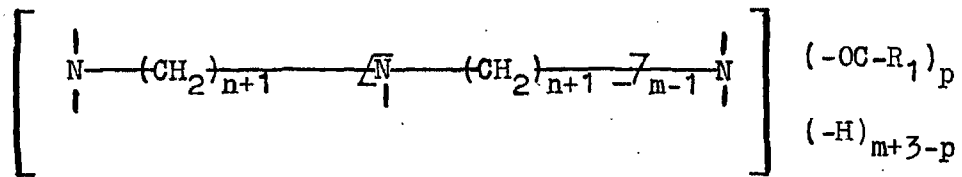
256724

licos alifáticos saturados con 12 a 18 átomos de carbono, y porque a continuación las fibras son secadas.

Como sustancias de partida para la preparación de los productos de reacción de óxido de etileno utilizados según la invención como plastificantes son utilizados, ventajosamente, acilaminocompuestos de fórmula

5.

(1)



en la que los radicales

R_1 son radicales hidrocarburo alifáticos, saturados, con 1 a 17 átomos de carbono,

10.

n el número 1 o 2,

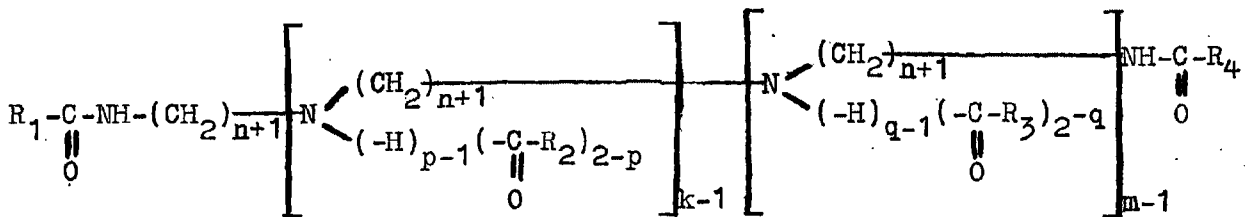
m un número entero de 1 a 3, y

p un número entero de 2 a 4, a cuyo efecto p por lo menos es igual a 2 y, a lo sumo, por 1 mayor que m , y por lo menos 2 radicales $-\text{OC}-\text{R}_1$ contienen cada uno por lo menos 12 a 18 átomos de carbono.

15.

Para la preparación de los productos utilizables como emolientes son apropiados particularmente acilcompuestos de fórmula general

(2)





956724

en la que significan

n, p, q, k y m cada vez el número 1 o 2,

R_1 , R_2 , R_3 y R_4 sendos radicales hidrocarburo alifáticos saturados con 1 a 17 átomos de carbono, a cuyo efecto por lo menos 2 radicales acilo contienen cada vez 12 a 18 átomos de carbono.

5.

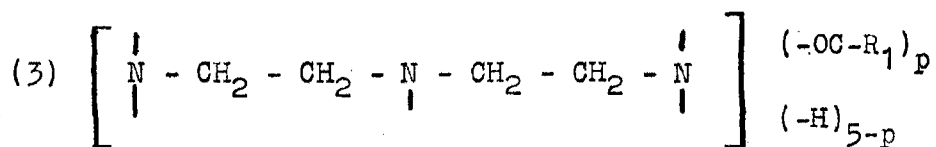
Los acilcompuestos son obtenidos a base de poliaminas de alquileo que presentan 2 a 4 átomos de nitrógeno que están separados uno del otro por a lo menos un grupo

10.

alquileo divalente con 2 a 3 átomos de carbono, preferentemente un grupo etileno. Ejemplos para tales poliaminas de alquileo son etilendiamina, propilendiamina, dietilentriamina o trietilentetramina. Como particularmente valiosos se muestran los productos de reacción de óxido de etileno de los acilcompuestos de la dietilentriamina. Los

15.

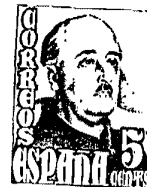
acilcompuestos que se derivan de la dietilentriamina corresponden a la fórmula (3), o particularmente, a la fórmula (4)



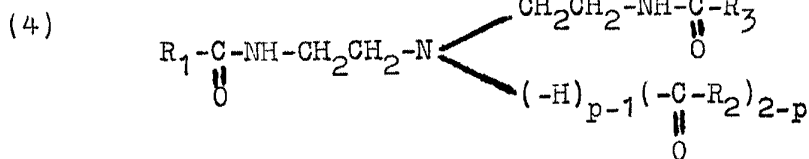
en la que los radicales R_1 son radicales hidrocarburo alifáticos saturados con 1 a 17, preferentemente 11 a 17 átomos de carbono, significando

20.

p un número entero de 2 a 3, y por lo menos 2 radicales acilo $-\text{OC}-\text{R}_1$ conteniendo cada uno 12 a 18 átomos de carbono.



230724



en la que significan

p el número 1 o 2, y

R₁, R₂ y R₃ cada vez un radical hidrocarburo alifático

saturado con 1 a 17 átomos de carbono, a cuyo efec-

5.

to por lo menos 2 radicales acilo presentan cada vez

12 a 18 átomos de carbono.

Los acilcompuestos a utilizar como substancias de
partida, por lo tanto, contienen por lo menos dos radicales
acilo con cada vez 12 a 18 átomos de carbono. Resultan apro-
piados particularmente los acilderivados de la dietilentria-
mina que presentan el mismo número de radicales acilo como
grupos amino. Esto es el caso, cuando p en la fórmula (3)
es igual a 3, y en la fórmula (4) es igual a 1.

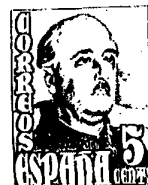
10.

Los radicales acilo de los compuestos de fórmulas
(1), (2), (3) y (4) contienen 2 a 22, preferentemente 2 a
18, o bien 12 a 18 átomos de carbono. Por consiguiente,
pueden derivarse los radicales acilo, por ejemplo de ácidos
grasos saturados, preferentemente no ramificados, de peso
molecular más elevado, como ácido láurico (vg. en forma de
ácido graso del coco), ácido mirístico, ácido palmítico,
ácido aráquico o ácido behénico. Como particularmente ven-
tajosos se muestran por ejemplo los acilcompuestos del áci-
do esteárico, o bien aquellos, cuyos radicales acilo corres-
ponden al llamado ácido esteárico técnico, principalmente.

20.

25.

Si los radicales acilo se derivan de ácidos grasos de bajo
peso molecular, entonces puede entrar en cuenta un radical



256724

acetilo, propionilo, o butirilo.

5. Los acilcompuestos que sirven como sustancias de partida pueden ser preparados de modo de por sí conocido a base de las poliaminas y de los ácidos carboxílicos, eventualmente también de derivados funcionales de estos ácidos, como halogenuros de ácidos, particularmente cloruros de ácidos, o anhídridos de ácidos. Si aparte de los radicales acilo de peso molecular más elevado son introducidos aún radicales acilo de bajo peso molecular, entonces

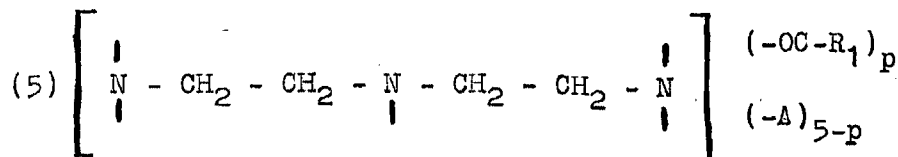
10. es recomendable, incorporarlos de bajo peso molecular en último lugar.

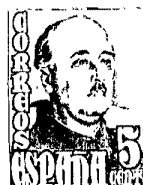
15. La transposición de los acilaminocompuestos con óxido de etileno tiene lugar de modo usual, de por sí conocido, ventajosamente a temperatura aumentada y bajo exclusión de oxígeno atmosférico, convenientemente en presencia de catalizadores apropiados, por ejemplo de menores cantidades de metal alcalino, hidróxido alcalino, carbonato alcalino o acetato alcalino.

20. El número de moles de óxido de etileno que es acumulado al acilaminocompuesto debe mantenerse en límites muy determinados, puesto que de otra manera no son obtenidos productos apropiados como emolientes. Por regla general son acumulados a una molécula del acilaminocompuesto unas 8 a 30, preferentemente unas 15 a 20 moléculas de óxido de etileno.

25.

Como resulta visible de lo que está expuesto antes, constituyen valiosos emolientes particularmente los productos de fórmula





256724

k, r y s cada vez un número entero de 1 a 29, la suma de $k+r+s$ por lo menos 8, y a lo sumo 30, y

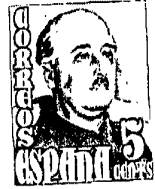
R_1 , R_2 y R_3 cada vez un radical hidrocarburo alifático saturado con 1 a 17 átomos de carbono, a cuyo efecto por lo menos cada vez dos de los radicales acilo contienen 12 a 18 átomos de carbono.

Aquellos derivados de éter poliglicólico que presentan por lo menos un átomo de nitrógeno básico, pueden ser convertidos de modo conocido en sales, por ejemplo en acetatos, o eventualmente en sales de amonio cuaternarias, pudiendo también ser utilizados en esta forma.

Por regla general los productos utilizados según la invención como emolientes, presentan una buena resistencia al calor, y no amarillean, o sólo muy poco, las fibras textiles tratadas. Si llegan a aplicación sobre material teñido, entonces la solidez a la luz de la coloración en general no es perjudicada, o sólo de un modo no esencial.

Los compuestos descritos también se prestan muy bien para su aplicación en baños de inarrugabilidad, a cuyo efecto el material tratado obtiene un acabado inarrugable y simultáneamente un tacto blando.

El procedimiento de la presente solicitud se limita a hacer blandas las fibras totalmente sintéticas y las fibras a base de ésteres celulósicos. Como fibras totalmente sintéticas se indica: fibras de poliacrilonitrilo, de poliésteres, de poliamidas y de poliuretano. Como fibras de ésteres celulósicos se indica fibras de acetato 2 1/2 celulósico y, particularmente fibras de triacetato celulósico. Resultados particularmente buenos son obtenidos con empleo de fibras de poliacrilonitrilo, de poliamida y de triaceta-



256724

to celulósico.

El baño de tratamiento acuoso contiene los emolientes descritos en una cantidad tal que las fibras tratadas con el mismo contienen éste en una cantidad de 0,08 a 1,2 preferentemente 0,1 a 1 o 0,15 a 0,8 por cientos en peso.

5.

Las fibras pueden ser tratadas con los baños acuosos que contienen los emolientes descritos, según los usuales procedimientos de desarrollo, o según el procedimiento de fular-deo.

10.

Para el caso de que las fibras sean tratadas según el procedimiento de desarrollo, los baños contienen 0,1 a 2% del emoliente.

15.

La temperatura de los baños acuosos puede oscilar dentro de amplios límites, por ejemplo entre 20 y 100°. Por regla general las fibras son tratadas a temperaturas de entre 20 y 40°. Después del tratamiento las fibras son secadas, usualmente sin previo enjuagado. El secado puede llevarse a cabo a temperaturas entre 20 y 160°, preferentemente a temperaturas más altas, es decir a temperaturas entre 60 y 120°.

20.

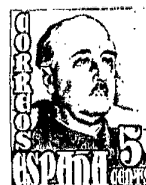
En los ejemplos siguientes, en tanto que no se indique otra cosa, las partes significan partes en peso, los porcentajes tantos por ciento en peso, y las temperaturas están indicadas en grados Celsius.

25.

E J E M P L O 1.

Hilo de triacetato de celulosa es movido con una proporción de baño de 1:30 durante media hora a 40 - 60° en una solución compuesta con agua de 20 grados de dureza alemana que contiene 0,1% del peso de la fibra de uno de los productos de reacción de óxido de etileno (a), (b), o

30.

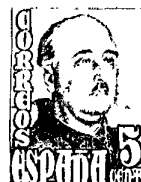


25672

(c), descritos más abajo. Después del centrifugado y secado el hilo así tratado presenta un tacto blando, fluyente.

Productos reaccionales de óxido de etileno

5. (a) Se calienta 103 partes de dietilentriamina en el refrigerante descendente en la corriente de nitrógeno a 140° y se incorpora dentro de 4 horas 540 partes de ácido esteárico técnico. Se sigue agitando durante 4 horas en la corriente de nitrógeno a $160 - 165^{\circ}$. Seguidamente se transpone 1 mol del producto de condensación así obtenido con
10. 25 moles de óxido de etileno a $110 - 130^{\circ}$ en presencia de un aproximadamente 1% de sodio (referido al producto de escilación). El derivado de éter poliglicólico forma una masa blanda que es fácilmente soluble en agua.
15. (b) 92,7 partes de dietilentriamina (1 equivalente molar) y 729 partes de ácido esteárico técnico (3 equivalentes molares) son calentadas en la corriente de nitrógeno a 140° , después de lo cual se agita, primero, durante 3 horas a $140 - 145^{\circ}$ y seguidamente durante ulteriores 4 1/2 horas a $160 - 165^{\circ}$. Simultáneamente se hace pasar continuamente nitrógeno a través del equipo de aparatos. Se obtiene 776 partes
20. de un producto de condensación claro a modo de cera.
25. 60 partes (1 equivalente molar) del producto de transposición así preparado son fundidas en la corriente de nitrógeno, después de lo cual se adiciona 0,15 partes de sodio, introduciendo a $150 - 160^{\circ}$ óxido de etileno como corriente gaseosa finamente dispersada hasta que hayan quedado absorbidas 92 partes (30 equivalentes molares). Así
30. preparado, el producto de oxietilación forma una masa sólida clara que es recogida por agua tibia en una solución opalescente.



724

(c) 92,7 partes (1 equivalente molar) de dietilentriamina y 729 partes (3 equivalentes molares) de ácido esteárico técnico son calentadas en la corriente de nitrógeno a 140° después de lo cual se agita, primero, durante 3 horas a 140 - 145° y, seguidamente, durante ulteriores 4 1/2 horas a 160 - 165°. Simultáneamente es conducido continuamente nitrógeno a través de los aparatos. Se obtiene 776 partes de un producto de condensación claro, a modo de cara.

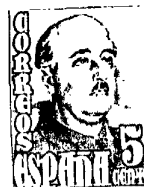
10. 60 partes (1 equivalente molar) del producto de transposición así preparado son fundidas en la corriente de nitrógeno, después de lo cual se añade 0,15 partes de sodio, introduciendo a 150 - 160° óxido de etileno como corriente gaseosa finamente dispersada hasta que hayan quedado absorbidas 45 partes (15 equivalentes molares). El producto de oxietilación forma una masa sólida clara que es recogida por agua caliente formando una solución opalescente.

E J E M P L O 2.

20. 100 partes de hilo al triacetato de celulosa son tratadas durante media hora a 20° en una solución que contiene 0,3 partes del acetato (d) (50% de contenido amínico) descrito a continuación, en 3000 partes de agua destilada, Por este tratamiento se da al hilo un tacto suave.

25. Un efecto similar es logrado mediante tratamiento en el fular con una solución que contiene 2,5 gramos del acetato mencionado por litro de agua.

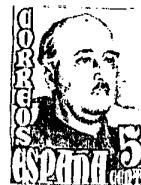
30. (d) El acetato del producto de reacción de óxido de etileno (a) descrito en el ejemplo 1 es obtenido, mezclando 15 partes de producto (a) con 4,4 partes de ácido acético al 20% y 10,6 partes de agua. Se obtiene de este modo



una pasta con un contenido calculado de un 50% de amina.

E J E M P L O 3.

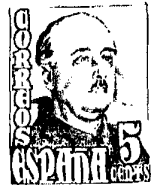
5. 100 partes de un hilo de poliacrilonitrilo son tratadas a 20° durante 20 a 30 minutos con una solución acuosa que contiene 0,15 partes de los productos reaccionales de óxido de etileno (e), (f), (g), o (h) descritos a continuación, en 3000 partes de agua. Las fibras son secadas sin enjuagado a temperaturas de 60 a 80°. Los hilos tratados de este modo presentan un tacto muy suave.
10. Productos reaccionales de óxido de etileno
- (e) Se calienta 103 partes (1 mol) de dietilentriamina a 140° en la corriente de nitrógeno y dentro de 4 horas se añade 540 partes (2 moles) de ácido esteárico técnico en pequeñas porciones. Seguidamente se agita durante ul-
15. teriores 4 horas a 160 - 165°. Durante toda la transposición se hace pasar continuamente nitrógeno a través de los aparatos para excluir en lo posible un teñido.
20. Se calienta 121,4 partes (1 equivalente molar) del producto de condensación así obtenido en el baño maría en ebullición hasta la fusión, haciendo afluir 22,4 partes (1 equivalente molar) de anhídrido acético dentro de una hora. A continuación se agita posteriormente durante 2 horas en baño maría hirviendo. Entonces el producto de transposición es tratado con solución de carbonato sódico diluído, siendo recogido en un disolvente orgánico y
25. luego liberado del disolvente.
30. Se calienta 20 partes (1 equivalente molar) del producto de acilación, así obtenido, a fusión en la corriente de nitrógeno, se añade 0,2 partes de metal sódico y se introduce a 160 - 170° durante tanto tiempo óxido de etile-



256724

no como corriente gaseosa finamente dispersada, hasta que hayan quedado absorbidas 13,5 partes (10 equivalentes molares). El producto de etoxilación forma una masa sólida que en agua tibia es soluble casi claramente.

5. (f) Dietilentriamina es diacilada con arreglo a las indicaciones del ejemplo 1, producto (a), con ácido esteárico técnico, 80 partes (1 equivalente molar) de la diesteardietilentriamina así obtenida (a base de ácido esteárico técnico) son calentadas a fusión en la corriente de
10. nitrógeno, después de lo cual se añade 0,8 partes de sodio y seguidamente se hace reaccionar óxido de etileno como corriente gaseosa finamente dispersada, hasta la absorción de 108 partes (18 equivalentes molares). El producto de condensación, una masa bastante blanda, es soluble en
15. agua.
- (g) Se calienta 243 partes (3 equivalentes molares) de ácido esteárico técnico en la corriente de nitrógeno hasta la fusión y se agrega 43,8 partes (1 equivalente molar) de triilentetramina a la masa fundida caliente de
20. unos 110°. A continuación se calienta durante tres horas a 140 - 145° y después durante 4 1/2 horas a 160 - 165°, bajo agitación. Simultáneamente se hace circular nitrógeno a través de los aparatos.
25. 100 partes (1 equivalente molar) del producto de condensación así obtenido son calentadas en la corriente de nitrógeno a 150°, después de lo cual se introduce óxido de etileno como corriente gaseosa finamente dispersada hasta la absorción de 109,4 partes (22 equivalentes molares). El derivado de éter poliglicólico así obtenido forma
30. una masa cerosa que es soluble en agua.



350124

- (h) 74 partes de propilendiamina (1 mol) y 540 partes (2 moles) de ácido esteárico técnico son calentadas en la corriente de nitrógeno a 140°, después de lo cual se agita, primero durante 3 horas a 140 - 145° y a continuación durante 5. 10. 5. posteriores 4 horas a 160 - 165°. Simultáneamente se hace circular nitrógeno a través de los aparatos. 60 partes (1 equivalente molar) del producto de transposición así preparado son fundidas en la corriente de nitrógeno, después de lo cual se adiciona 0,15 partes de sodio, introduciendo a 150 - 160° óxido de etileno como corriente gaseosa finamente dispersada hasta que se hayan absorbido 70 partes (15 equivalentes molares).

E J E M P L O 4.

15. Las fibras relacionadas en la tabla siguiente son tratadas a una proporción de baño de 1:30 durante 10 a 30 minutos y a una temperatura de entre 30 - 55° en un baño que contiene el producto reaccional de óxido de etileno (c) del ejemplo 1.

20. El porcentaje cuantitativo de este emoliente se refiere al peso de fibra utilizado. Las fibras, a continuación, son secadas a 60 - 80° sin enjuagar.

<u>Fibra</u>	<u>% de emoliente</u>
Poliacrilonitrilo	0,15
poliéster	0,15
25. poliamida	0,15
acetato 2 1/2-celulósico	0,15

250124



en la que significan p un número entero de 1 a 2, k, r y s cada una un número entero de 1 a 29, la suma de k+r+s = por lo menos 8 y a lo sumo 30, y R₁, R₂ y R₃ cada uno un radical hidrocarburo alifático, saturado, con 1 a 17 átomos de carbono, a cuyo efecto por lo menos dos de los radicales acilo contienen cada uno 12 a 18 átomos de carbono.

5.

5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque las fibras contienen el plastificante en una cantidad de 0,08 a 1,2 preferentemente 0,1 a 1,0 por ciento en peso, referido al peso de la fibra.

10.

6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque se trata fibras de poliacrilonitrilo, poliamida, o triacetato celulósico.

15.

7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque las fibras son secadas a temperaturas de 20 - 160°, preferentemente 60 - 120°.

20.

8. Procedimiento para ablandar fibras totalmente sintéticas y fibras de ésteres celulósicos.

Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de 16 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 22 de marzo de 1960.

25.

CIBA SOCIETE ANONYME.

p. a.