



P.- 19.796

P. 4009 Sp

25 9814

259814

MEMORIA DESCRIPTIVA  
PARA SOLICITAR  
P A T E N T E D E I N V E N C I O N  
e n  
E S P A Ñ A  
por VEINTE años

a nombre de SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ N.V.  
entidad holandesa, establecida en 30, Carel van Bylandtlaan,  
La Haya, Holanda.

por:

" PROCESO PARA LA PREPARACION DE HEMI-ACETALES  
QUE CONTIENEN OXIDRILLO "

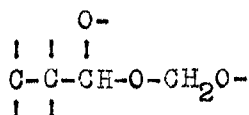
-----

Esta invención se relaciona con una nueva clase de acetales y con su preparación.- Más particularmente, se relaciona con nuevos hemiacetales que contienen oxidrilo, con su preparación y utilización, particularmente para el tratamiento de textiles.

Específicamente, la invención provee nuevos hemiacetales que contienen oxidrilo particularmente útiles, que en muchos casos reaccionan, sorprendentemente como aldehidos,

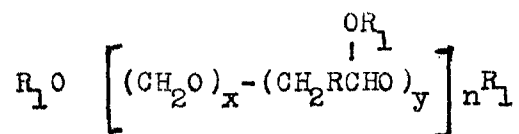


si bien no poseen las desventajas de los aldehidos, tales como el olor fuerte y la alta toxicidad.- Los nuevos productos comprenden los compuestos orgánicos que poseen, por lo menos uno y, preferentemente, dos o más grupos hemiacetal:



y, por lo menos uno y, preferentemente, una pluralidad de grupos OH alcohólicos.

La invención provee especialmente, nuevos hemiacetales que contienen oxidrilos de la fórmula:



en la que R es un radical de alquileo, x es un entero de 1 a 5, y es un entero de 1 a 5, y n es un entero de por lo menos 2 y, preferentemente, de 2 ó 3.- Por lo menos una de las R<sub>1</sub> es hidrógeno y las demás podrán ser grupos de hidrógeno o de alquilo o, en algunos casos, dos de los -OR<sub>1</sub> podrán ser eliminados, juntándose los radicales restantes mediante un átomo de oxígeno para formar, digamos, un grupo carbonilo o un anillo cíclico.

La invención provee, además, un proceso para preparar los hemiacetales que contienen oxidrilos, arriba descritos, que comprende hacer reaccionar por ejemplo, formaldehido con un aldehido disimilar, tal cómo, por ejemplo, acroleína, en una relación molar de 1:1 por lo menos, en presencia de un material que contiene OH- y en un medio ácido.

La invención provee especialmente un proceso para la utilización de los productos de condensación arriba

2592.4



descriptos para el tratamiento de materiales fibrosos, tales como por ejemplo, telas fabricadas con fibras textiles, papel, cuero y semejantes.- Este proceso comprende la impregnación del material fibroso con un medio acuoso que contiene los productos de condensación arriba descriptos y un catalizador ácido, calentando luego el material tratado.

Los tejidos celulósicos, tales como el algodón y el rayón, acusan una elasticidad relativamente pobre, esto es, se ajan y arrugan fácilmente al ser presionados, o al ser sometidos a una fuerza física localizada.- Además, muchos de éstos materiales acusan una deficiente estabilidad dimensional, como lo demuestra su pobre resistencia al encogido.- Con el fin de obviar éstos inconvenientes constituye una práctica corriente tratar el tejido con una resina, tal como una resina de urea o de melamina-formaldehído, que subsiguientemente podría ser insolubilizada dentro de las fibras que constituyen el tejido. Los resultados logrados con éstos materiales no han sido del todo satisfactorios, particularmente cuando se trata de productos de color blanco. En muchos casos, los materiales imparten propiedades retentivas del cloro que originan la descoloración al ser expuestos al calor. Además, en muchos casos, se reúnen grandes cantidades de resina para lograr la propiedad antiarrugable deseada. Esto hace que el tratamiento resulte antieconómico y, en muchos casos también, afecta el tacto y carácter del tejido. Además, muchos de los tejidos tratados con las resinas conocidas, tienden a perder su resistencia, rompiéndose fácilmente y, además, acusan una resistencia al lavado pobre, esto es, la resina es fácilmente eliminada del tejido luego de unos pocos lavados con agua y jabón.



Problemas similares han surgido en la preparación de productos de papel. El papel común, al ser mojado, pierde su resistencia y se rompe fácilmente. A fin de obviar este inconveniente, constituye una práctica corriente tratar el

5 papel con resinas que contienen nitrógeno, tal como con una resina de urea- o de melamina-formaldehído, que subsiguientemente puede ser curada a fin de que forme una resina insoluble. Si bien con éste método se ha logrado una cierta mejora en la resistencia que ofrece el papel mojado, no

10 brinda un producto que tenga las propiedades exigidas para muchas aplicaciones comerciales. Por ejemplo, la fuerza en mojado impartida por éste método, a menudo no es tan resistente como cabría esperar. Además, la mejora acusada por la resistencia en mojado, sólo es transitoria, perdiéndose rápidamente luego de cortos periodos de exposición al agua.-

15 Este defecto constituye un serio inconveniente, ya que impide el uso continuado del papel, o su uso para aplicaciones tales como para envolturas o recipientes de alimentos, etc. Además, el papel así tratado, por lo general pierde su tacto habitual, se torna quebradizo y pierde algo de su absor-

20 bencia. Además, el papel así tratado también acusa una resistencia deficiente a los ácidos y/o álcalis, no pudiendo utilizarse cuando debe establecer contacto con tales productos químicos.

25 Además, surgen otros problemas en vinculación con otros materiales fibrosos, tales como el cuero y semejantes. Tratándose del cuero, es sumamente conveniente dar con materiales que le impartan un efecto permanente de curtido, y no un efecto que se pierda luego de ser expuesto a la acción

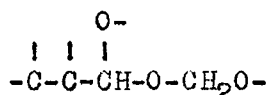
30 de ácidos o álcalis húmedos.



25004

Los nuevos hemiacetales que contienen oxidrilos preparados de la acroleína, poseen la tri-funcionalidad de la acroleína, si bien no poseen sus desventajas, tal como el olor fuerte. Los nuevos acetales son particularmente eficientes para tratar materiales fibrosos, como agentes para impartir resistencia al papel en mojado, para la preparación de telas no tejidas, como agentes de ligazón cruzada para los materiales que contienen oxidrilos, como el almidón. Pueden ser condensados con fenoles, formando nuevos materiales fenólicos, pueden ser usados para insolubilizar caseína y otros materiales albuminosos y pueden reaccionar con aminas para formar materiales resinosos útiles.

Ahora se ha descubierto que éstos y otros objetivos de la presente invención pueden ser logrados por los nuevos hemiacetales que contienen oxidrilos, que poseen, por lo menos, uno y preferentemente dos o más grupos hemiacetal



y, por lo menos, uno y preferentemente una pluralidad de grupos OH alcohólicos. Se halló que los nuevos hemiacetales que contienen oxidrilo arriba descritos, poseen muchas propiedades valiosas que los hacen que resulten particularmente útiles y preciados en la industria. Por ejemplo, se halló que éstos nuevos materiales reaccionan, sorprendentemente en muchos casos, como aldehidos, si bien no acusan las desventajas de los aldehidos, tal como el olor fuerte y la alta toxicidad. Se halló que los nuevos materiales resultan particularmente preciados para tratar materiales fibrosos, ya que imparten a los mismos propiedades mejoradas. Los tejidos de

253014



5 fibras textiles tratados con los materiales nuevos acusan una resistencia al arrugado considerablemente aumentada, tanto en seco como en mojado. Además, ésta mejora se logra mediante el empleo de sólo cantidades muy pequeñas de los nuevos hemi-acetales que contienen oxidrilo y sin originar la pérdida de otras propiedades deseadas, tales como tacto, resistencia y otras. Otra ventaja más reside en el hecho de que el tejido tratado acusa propiedades anti-retentivas del cloro, pudiendo ser sometido al blanqueo y a la acción del calor sin que se origine ninguna descoloración.

10 Los tejidos de lana tratados con la solución acuosa de los nuevos productos de condensación, acusan una resistencia mejorada al encogido y al apelmazamiento. Los nuevos productos resultan también útiles para impartir una resistencia mejorada al deshilachado, al formado de bolitas, impartiendo además propiedades mejoradas de toma de color a los tejidos de tipo sintético, tales como a los tejidos de nylon y de dacrón, etc.

20 Los nuevos hemi-acetales también acusan particular valor para el tratamiento de otros materiales fibrosos tales como el papel, cuero y semejantes.- Son particularmente eficientes como agentes para que aumenten la resistencia al mojar-se al papel sulfito y papel madera y como agentes de curtido para el cuero de vaca, de becerro, de cabra y semejantes. También son útiles para la preparación de telas no tejidas, elaboradas con materiales sintéticos y naturales.

25 Los hemi-acetales motivo de la presente invención resultan también útiles como agentes insolubilizantes para el almidón, tal como el almidón de cereales, maíz, arroz, trigo, raíces, papa, tapioca y demás almidones semejantes y como

30

250314



agentes insolubilizantes para la caseína y otros materiales albumináceos.- Son también útiles como agentes de ligazón cruzada para los materiales que contienen oxidrilos, tales como los derivados de la celulosa, éteres y ésteres de celulosa  
5 tales como la celulosa de etilo y de metilo, acetato y propionato de celulosa, y como agentes de ligazón cruzada para los polímeros que contienen oxidrilo, cómo el alcohol polivinílico, copolímeros hidrolizados de acetato de vinilo y alfa-olefinas, alcoholes polialifáticos y semejantes.

10 Los nuevos hemiacetales pueden también ser usados para producir materiales resinosos, mediante la reacción con alcoholes polihídricos, tales como pentaeritritol, di- y polipentaeritritoles, haciendo reaccionar luego el producto resultante con poliisocianatos, tales como, por ejemplo, diisocianato de tolueno, diisocianato de dureno, diisocianato de benceno y semejantes.  
15

Los nuevos hemiacetales también resultan útiles en la preparación de nuevos derivados fenólicos, mediante la condensación con fenoles.- Dichos materiales podrán ser hechos reaccionar subsiguientemente con epiclorohidrina, en presencia de un cáustico, para formar nuevas resinas epoxi.  
20

Los hemiacetales de la presente invención pueden ser usados para el tratamiento de la madera, como agentes fijadores del tejido, como fluidos para el embalsamado y como agentes para los trabajos patológicos de la medicina y como intermediarios para la preparación de fungicidas e insecticidas y como intermediarios para la preparación de los derivados solubles en aceite, utilizados en las composiciones de aceites lubricantes y combustibles.  
25

30 Los nuevos hemiacetales que contienen oxidrilos

259814

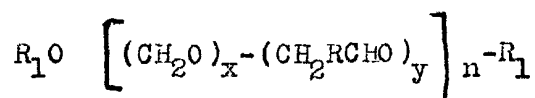


de la presente invención, comprenden aquellos compuestos orgánicos que poseen, por lo menos, uno y preferentemente dos o más grupos hemiacetales



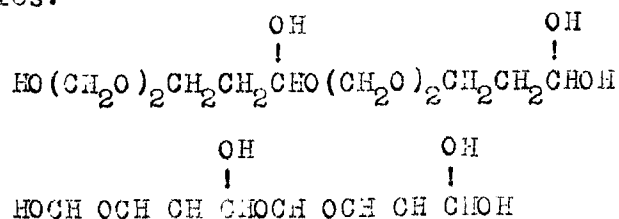
y, por lo menos, uno y preferentemente una pluralidad de grupos OH alcohólicos. La cadena principal que contiene el grupo o grupos arriba citados podrá ser una cadena abierta o cíclica y podrá contener substancialmente átomos de carbono y/o átomos de oxígeno, alifáticos o cicloalifáticos. El largo de la molécula dependerá del material seleccionado.

El hemiacetal preferido que contiene oxidrilo, motivo de la presente invención, incluye aquellos de la fórmula:



en la que R es un radical de alquileo, x es un entero de 1 a 5, y es un entero de 1 a 5 y n es un entero de por lo menos 2 y, preferentemente, 2 ó 3. Por lo menos un R<sub>1</sub> es hidrógeno y los demás son hidrógeno o alquilo o, en algunos casos, dos de los -OR<sub>1</sub> pueden ser eliminados, juntándose los radicales restantes a través de un átomo de oxígeno para formar, digamos, un grupo carbonilo o un anillo cíclico.

Entre otros, constituyen ejemplos de los nuevos hemiacetales:

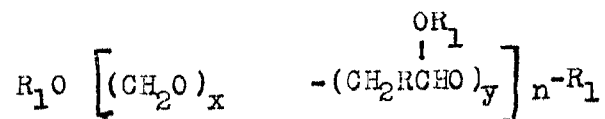




# 259814



Prefiérense especialmente aquellos que tienen la fórmula:



5 en la que x es 1 hasta 3, y es 1 hasta 3, n es por lo menos 2 y preferentemente a ó 3. R es un grupo alquileo conteniendo de 1 hasta 3 átomos de carbono y R<sub>1</sub> es hidrógeno o alquilo.

Los nuevos productos motivo de la presente invención se preparan haciendo reaccionar por ejemplo formaldehido con un aldehido disimilar bajo condiciones ácidas, constituyen aldehidos preferidos para hacer reaccionar con formaldehido, los polialdehidos alifáticos, tal como el glutaraldehido, hidroxidipaldehido, succinaldehido y semejantes y aquellos

15 aldehidos que tienen unido a los mismos o que tienen un átomo de carbono alfa o beta en el grupo  $\begin{matrix} H \\ | \\ C=O \end{matrix}$ , un grupo funcional como OH, -NHR (donde R es un radical alquílico), -NH<sub>2</sub> ó -SH, ó una ligadura alifática no saturada de carbono a carbono. Entre otros, representan ejemplos de éstos, el 2-hidroxipropionaldehido, 3-hidroxipropionaldehido, 2-hidroxibutiraldehido, 3-hidroxibutiraldehido, 3-mercaptopropionaldehido, 3-aminopentanal, 2-mercaptohexanal, 2-aminododecanal, 3-hidroxiciclohexanal, acroleína, metacroleína, crotonaldehido, alfafenilacroleína, alfa-ciclohexil-acroleína, 2-pentenal, 3

20 -hexenal, 2-decenal, 2-ciclohexenal y 2-hidroxí-3-mercaptotetradecanal.

Constituyen miembros preferidos del citado grupo de aldehidos los monoaldehidos alifáticos y cicloalifáticos alfa-hidroxi substituídos, los monoaldehidos alifáticos y cicloalifáticos alfa-amino substituídos, los monoaldehidos ali-

30

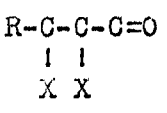
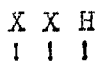


252814

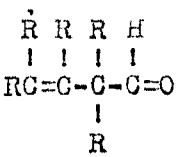
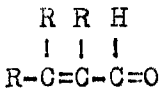
fáticos y cicloalifáticos alfa-mercapto substituidos, los monoaldehidos alifáticos y cicloalifáticos alfa, beta-etilénicamente no saturados, los monoaldehidos alifáticos y cicloalifáticos beta-hidroxi substituidos, los monoaldehidos alifáticos y cicloalifáticos beta-amino substituidos, los monoaldehidos alifáticos y cicloalifáticos alfa-mercapto substituidos, y los monoaldehidos alifáticos y cicloalifáticos gamma-etilénicamente no saturados, no excediente de 14 el número total de átomos de carbono en cada caso. También prefieren los arriba citados alcanales, cicloalcanales y alquenas y cicloalquenas substituidos, que contienen hasta 12 átomos de carbono.

Los miembros preferidos se hallan representados por la siguiente fórmula:

15



20



25

donde por lo menos una y, preferentemente, 1 ó 2 X son un grupo OH, SH, ó NH<sub>2</sub>, ó un grupo amino alquil-substituido y las demás X que no se hallan así ocupadas son (o es) un R. R es un miembro del grupo que consiste de un átomo de hidrógeno y radicales de hidrocarburos y, preferentemente, de radicales alifáticos y cicloalifáticos de hidrocarburos que

30



contienen hasta 12 átomos de carbono.

Merecen especial consideración los aldehidos etilénicamente no saturados, principalmente debido a las sobresalientes propiedades que acusan los productos resultantes en el tratamiento de tejidos textiles. Estos incluyen, entre otros, los monoaldehidos alfa, beta, etilénicamente no saturados y los monoaldehidos beta, gama, etilénicamente no saturados, tales como la acroleína, metacroleína, croton-aldehido, alfa-ciclohexilacroleína y semejantes.-

El segundo reactante de aldehido a ser empleado en la preparación de los nuevos productos de condensación de la presente invención, incluye los aldehidos disimilares que tienen el grupo o los grupos aldehido como único grupo funcional. Entre otros, constituyen ejemplos de éstos los mono- y poli-aldehidos no substituídos, el formaldehido y los materiales que producen formaldehido, tal como formalina, paraformaldehido, trioxano, metilal y semejantes, acetaldehido, butiraldehido, pentanal, hexanal, octanal, dodecanal, ciclohexanal, 2,4-dimetilciclohexanal, glioxal, succinaldehido, glutaraldehido, 1,8-octadecenal, benzaldehido, adipaldehido, 3,5-dietilhexanal y semejantes.

Se hallan incluidos entre los miembros preferidos de éste grupo, el formaldehido y el material que produce el formaldehido, los monoaldehidos alifáticos y cicloalifáticos saturados y los di- y tri-aldehidos alifáticos y cicloalifáticos saturados que contienen no más de 12 átomos de carbono.

El formaldehido merece especial consideración debido, particularmente, a la superioridad de los productos preparados con el mismo para el tratamiento de los textiles

259814



celulósicos. Los aldehidos etilénicamente no saturados utilizados en el proceso, son los aldehidos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos alfa-, beta- y mono- etilénicamente no saturados, tales como la acroleína, metacroleína, crotonaldehido  
5 alfafenilacroleína, alfa-ciclohexilacroleína, 2-pentenal y semejantes, y las mezclas de los mismos.

El formaldehido podrá ser empleado en cualquiera de sus formas para la elaboración de los nuevos productos. Esto incluye, por ejemplo, la formalina, para-formaldehido,  
10 trioxano y metilal.

La cantidad del aldehido disimilar y del formaldehido a ser empleado, variará dentro de determinados límites. Por ejemplo, el aldehido disimilar y el formaldehido podrá ser combinado en relaciones molares que varían, digamos, de  
15 8:1 a 1:8. Obtienen resultados particularmente sobresalientes cuando el aldehido y el formaldehido están combinados en relaciones molares que varían de 4:1 a 1:4 y, más preferentemente, en relaciones molares que varían de 1:1 a 1:2.

La reacción entre los citados reactantes de aldehidos llévase a cabo preferiblemente en un medio ácido. Prefiérese que el medio de reacción tenga un pH de entre 0,5 a 6, y aún más preferentemente, entre 0,5 a 3. Expresado en normalidad de 0,05N a 1N.  
20

El medio ácido puede lograrse mediante el agregado de una diversidad de materiales ácidos o acidulantes, tales como, por ejemplo, ácido sulfúrico, ácido oxálico, ácidos alcano sulfónicos, ácido fosfórico, fosfatos de amina, haluros metálicos ácidos, tales como cloruro de cinc, cloruro de magnesio, cloruro estánico, cloruro de aluminio, nitrato de cinc, arcillas ácidas, etc. La concentración de los á-  
25  
30



259814

cidos empleados y la cantidad agregada, dependerá del ingrediente seleccionado en particular y de la acidez deseada. Por lo general prefiérese utilizar ácidos moderadamente fuertes, tal como el ácido sulfúrico, en concentraciones que oscilan  
5 alrededor de 20 % a 98 % por peso. Constituyen concentraciones ventajosas las que oscilan de 20 a 60%.

Quando el producto es para ser usado para el tratamiento de telas, a veces prefiérese utilizar como catalizador las sales que actúan como ácidos, tales como el cloruro de magnesio y el nitrato de cinc. En éste caso, el catalizador puede  
10 ser retenido en el producto y utilizado como catalizador para la subsiguiente reacción con la tela.

La reacción es llevada a cabo en presencia de un medio líquido que contenga grupos OH tales como agua y alcoholes alifáticos, cicloalifáticos y heterocíclicos. El empleo  
15 de agua es particularmente conveniente ya que el producto de la reacción puede entonces ser utilizado directamente en el medio de reacción para el tratamiento de los textiles, en la forma que a continuación se menciona. Si se desea, otros diluyentes tales como etanol, isobutanol, tetrahidrofuran y semejantes y mezclas de los mismos, también podrán ser empleados.  
20 dos.

Las temperaturas empleadas podrán variar dentro de un amplio margen. Como la reacción es exotérmica, por lo  
25 general conviene emplear un medio de refrigeración a fin de mantener la temperatura dentro del margen deseado. Las temperaturas preferidas oscilan entre alrededor de 0°C. a 80° C y más preferentemente, las temperaturas oscilan desde 10° C a 50° C. Si se desea, pueden utilizarse presiones superatmosféricas, atmosféricas o subatmosféricas.  
30

259814



Una vez que la reacción ha sido completada, dicha mezcla de reacción es luego neutralizada mediante el agregado de materiales básicos convenientes, separando luego preferentemente cualquier exceso de reactantes por medios tales como la destilación, la extracción con solventes convenientes, tales como éter de petróleo, cloroformo y semejantes.

Los nuevos productos de condensación preparados por medio del proceso de la presente invención son líquidos substancialmente inodoros e incoloros que van desde los fluidos hasta los líquidos viscosos y hasta los semi-sólidos. Son solubles en agua y en emulsiones son compatibles con varios aceites, resinas y semejantes.- El análisis químico demostró que los productos contenía oxidrilos y carbonilos. El análisis espectroscópico indicó que poseían una estructura hemiacetálica.

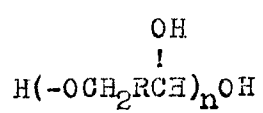
Dependiendo ello del método de preparación, los productos también pueden ser usados tal cual o bien podrán ser sometidos a subsiguientes procesos.- Si los productos han sido preparados en un medio conveniente, tal como agua, y con catalizadores tales como cloruro de magnesio o nitrato de cinc, el producto podrá ser utilizado directamente en aplicaciones tales como el tratamiento de telas, de cueros y del papel. Si se han utilizado ácidos fuertes que pudieran resultar perjudiciales o insatisfactorios, para las subsiguientes aplicaciones, el medio de reacción podrá ser neutralizado con materiales básicos antes de la subsiguiente utilización.

Podrán también emplearse otros procedimientos a fin de favorecer la producción de los materiales cíclicos

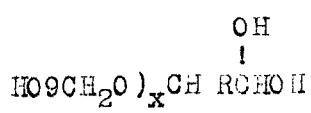


en detrimento de los productos lineales. Así, mediante el empleo de la extracción con éter seguido por la separación azentrópica del agua con benceno hasta que se ha separado substancialmente toda el agua, resulta posible aumentar considerablemente la formación de las estructuras hemiacetales cíclicas, como se demostrará arriba.

Los productos preparados por medio de los citados métodos también podrán poseer pequeñas cantidades de otros materiales que, para la mayoría de los usos, no resultarán perjudiciales y, en muchos casos, aumentarán su eficacia. En consecuencia, podrá haber pequeñas cantidades de materiales que tienen una estructura similar a aquellos anteriormente citados, donde x es 0 ó n es 1. Por ejemplo, cuando x es 0, los compuestos que caen dentro de la fórmula arriba citada podrán tener la estructura:



y cuando n es 1, tendrán la estructura:



Los compuestos también suelen tener una estructura cíclica tal como:

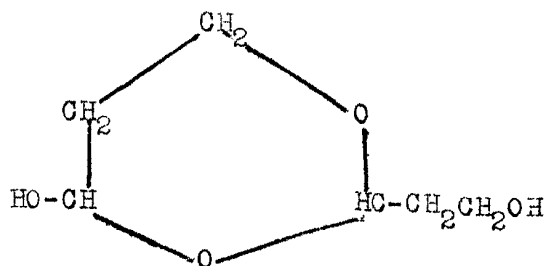
25

30

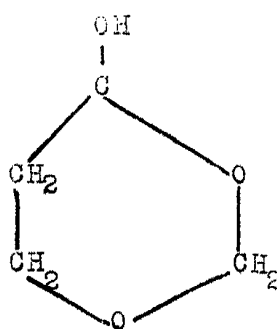
259.



5



10



Si no se desea, estos compuestos podrán ser separados por  
medios convenientes, tales como por extracción, destilación  
y semejantes. Para el tratamiento de las telas, no hay nece-  
sidad de separar tales materiales, ya que su presencia impar-  
te ventajas.

Los nuevos hemiacetales hidroxil terminados produ-  
cidos por medio del citado procedimiento, por lo general, se-  
rán líquidos fluidos substancialmente incoloros.- Sus pesos  
moleculares variarán de alrededor de 150 a 250. Los produc-  
tos son estables en medios no ácidos y no alcalinos, descom-  
poniéndose al serles aplicado calor. Debido a éstas caracte-  
rísticas, préfiérese mantener el material en solución tal  
cual se produce, tal como se expresa arriba, pequeñas canti-  
dades de otros tipos de acetales, particularmente de aque-  
llos de peso molecular inferior, por lo general, serán forma-  
dos juntamente con los deseados hemiacetales hidroxil termi-  
nados. Se halló que para la mayor parte de los usos y, parti-

45084



cularmente para ser usados en tratamientos aplicados a materiales fibrosos, estas impurezas adicionales no tienen ningún efecto sobre la utilidad de los nuevos productos.

5 Los nuevos productos podrán ser usados para una diversidad de importantes aplicaciones. Como se expresará, podrán ser usados en la preparación de composiciones acuosas de aplicación superficial o en composiciones de impregnación o bien podrán ser entrecruzados para formar moldes y semejantes.

10 Sin embargo, los productos resultan particularmente, útiles para el tratamiento de materiales fibrosos, tales como tejidos textiles, hilados, hebras, sogas, papel, cuero y semejantes, para mejorar muchas de sus buenas propiedades, o para operaciones de barnizado o de altorrelieve, para éstas aplicaciones los productos podrán ser usados en su forma previa a la extracción (como se muestra en los ejemplos), o después de sometidos a la extracción. Preferentemente se les emplea en un medio acuoso y en combinación con agentes ácidos de curado. No obstante, podrán utilizarse  
15 otros medios tales como solventes o mezclas de agua y solventes, como así también otros tipos de agentes de curado. Entre los solventes convenientes están incluidos, entre otros, el alcohol etílico, alcohol butílico, alcohol isopropílico, acetona, dioxano, diacetona, alcohol, ésteres, éteres y ésteres de éter de glicol y glicerol, dicloruro de etileno, benceno, tolueno y semejantes, y mezclas de los mismos.

25 En algunos casos podrá resultar conveniente emplear los nuevos productos en una emulsión o suspensión acuosa. Inclúyense entre los agentes emulsificantes convenientes los  
30 agentes iónicos y no iónicos, tales como, por ejemplo, el mo-

250814

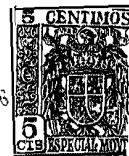


no-oleato de polioxietileno de sorbitán, el triolato de polioxietileno de sorbitán, triestearato de sorbitán, monolaurato de sorbitán, éteres de polioxietileno, alquifenoles, carboximetilcelulosa, almidón, goma arábiga, sulfonatos de arilo y de aril alquilo, tal como sulfonato de cetilo, sulfonato de oleilo, aceites minerales sulfonados y semejantes, y mezclas de los mismos. Los agentes emulsificantes por lo general se emplean en cantidades que varían de 1,0 % a 10 % por peso y, más preferentemente, de 1 % a 5 % por peso.

La cantidad del producto empleado en el medio acuoso para el tratamiento de los materiales fibrosos podrá variar dentro de un margen considerable, dependiendo principalmente de la cantidad de producto a ser depositado sobre el material fibroso, lo que a su vez dependerá del número de aplicaciones y de la absorción permitida por aplicación. Cuando la solución es aplicada una sola vez, con una absorción del 90 % a 100 % por peso del tejido seco, por lo general será suficiente una concentración que oscila entre alrededor de 0,5 % a 25 % por peso. Las concentraciones preferidas oscilan desde alrededor de 1,5 % a 4% y, particularmente, 2%. Si sólo se permite una absorción menor del 80 %, la concentración podrá, en algunos casos, ser tan elevada como 30 % a 50 %.

El agente de curado empleado podrá ser cualquier material catalítico ácido, tal como los ácidos orgánicos o inorgánicos, tal como, por ejemplo, ácido oxálico, ácido láctico, ácido succínico, ácido acético, ácido maleico, ácido fosfórico, ácido bórico, ácido sulfónico, ácido perclórico, ácido persulfúrico, ácido p-toluenosulfónico, ácido sulfúrico y las sales metálicas tales como el fluoborato de cinc,

259814



flucborato de cobre, persulfato de cinc, arsonito cúprico,  
clorato cúprico, cromato cúprico, dicromato cúprico, fluosili-  
cato cúprico, nitrato cúprico, nitrato de cinc, sulfato cú-  
prico, cloroestannato de cobalto, fluoborato cobáltico, fluo-  
5 silicato cobáltico, sulfito cobáltico, sulfato crómico, ni-  
trato cómico, borato de plomo, clorato de plomo, fosfato de  
plomo, clorato de bario, fosfato de bario, fluosilicato de  
magnesio, dicloruro de magnesio, perclorato de magnesio, ni-  
trato de magnesio, fluoborato de magnesio, sulfato de magne-  
10 sio, sulfato de manganeso, fluoborato de manganeso, arsenoa-  
to de cadmio, borato de cadmio, perclorato de cadmio, fosfa-  
to de cadmio, arsenato de aluminio, clorato de aluminio, ni-  
trato de aluminio, fluoborato de aluminio, fosfato de níquel,  
selenato de níquel, sulfato de níquel, sulfato de plata, ni-  
15 trato de plata, tiosulfato de plata, fluoborato estánico, clo-  
rato de estroncio, sulfato de titanio, sulfato de vanadio,  
clorato de cinc, fluosilicato de cinc, permanganato de cinc,  
fosfato de cinc, sulfato de cinc, sulfato de circonio, fosfa-  
to de aluminio, sulfato de aluminio, nitrato de vanadio,  
20 sulfato de vanadio, fluoborato de vanadio, selenato de vana-  
dio, fosfato de bismuto, fosfato férrico, pirofosfato férrico,  
sulfato férrico, sulfito férrico, perclorato ferroso,  
arsenato de mercurio, cromato de mercurio, sulfato de mercu-  
rio, clorato mercurioso, fluoroborato de mercurio, fluoborato  
25 de níquel, arsenato de níquel y semejantes, y mezclas de  
los mismos.

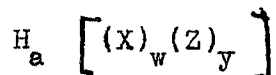
Constituyen agentes de curado particularmente pre-  
feridos, los ácidos orgánicos e inorgánicos del grupo que  
consiste de los ácidos orgánicos mono- y di-carboxílicos que  
30 contienen, hasta 10 átomos de carbono, los ácidos inorgáni-

259814



cos que contienen, por lo menos, un elemento del grupo que consiste de átomos de halógeno, oxígeno, azufre, nitrógeno y fósforo, y las sales metálicas de los metales que tienen un peso atómico entre 10 y 240, y los ácidos de la fórmula:

5



en la que X es un no-metal que tiene un peso atómico arriba de 2, Z es un elemento que tiende a ganar de 1 a 2 electrones en su órbita externa, w es un entero, y es un entero mayor de 1, y a es igual a la valencia del radical  $(X)_w(Z)_y$ .

La cantidad de agente de curado a ser utilizada variará ampliamente, dependiendo ello del producto seleccionado del método de curado, etc. Por lo general, la cantidad utilizada variará de alrededor de 0,1 % a 15 %, basado en el peso del producto de condensación. Las sales metálicas y los complejos  $BF_3$  preferentemente se emplean en cantidades que varían de desde alrededor de 0,1 % a 8 % y los ácidos orgánicos e inorgánicos preferentemente se emplean en cantidades que varían de 0,1% a 10% por peso del producto.

La solución empleada para tratar el material fibroso también podrá contener plastificadores para mejorar su flexibilidad, si bien éstos no debieran estar presentes en tales proporciones como para hacer que los materiales terminados sean blandos o pegajosos a las temperaturas y humedades a que pudieran verse expuestos. Sin embargo, se halló que las substancias empleadas en la presente invención dan productos que son suficientemente flexibles para la mayoría de los fines, sin necesidad de incorporar plastificadores. Entre los plastificadores que pueden ser usados de acuerdo con la presente invención, cabe mencionar los derivados orgánicos e



inorgánicos de los fenoles, por ejemplo, difenol propano y  
fosfato de trifenilo y de tricresilo, sulfonamidas, sulfonari-  
lidas, ftalatos de alquilo, por ejemplo, ftalato dietílico y  
ftalatos glicólicos, tartarato dietílico, derivados de los  
5 alcoholes polihídricos, por ejemplo, mono-, di- y tri-aceti-  
na y los productos obtenidos por medio de la condensación de  
los alcoholes polihídricos entre sí o con aldehidos o queto-  
nas.- Las composiciones también podrán contener resinas na-  
turales, a saber, laca, resina y otras resinas naturales y  
10 sintéticas o resinas semi-sintéticas, a saber, goma éster,  
resinas alquídicas polihidroxi-polibásicas, resinas de feno-  
laldehido y de urea-aldehido.

Los nuevos productos también pueden ser usados en  
combinación con poliepóxidos, tales como por ejemplo, éteres  
15 de glicidilo de alcoholes polihídricos o fenoles.

Los agentes ablandadores de fibras textiles, y  
particularmente aquellos del tipo catiónico como el sulfato  
de metil y estearomidoetil dietil metil amonio cuaternario,  
sulfato de trimetil amonio metil de monoestearil metafenileno  
20 diamina, monoacetato de 5-Di 1-(2-palmitamidoetil) urea, clor-  
hidrato de palmitil amina, y semejantes, y mezclas de los  
mismos, también podrán ser agregados en varias proporciones  
a fin de mejorar el tacto de las telas tratadas. Representan  
otros ejemplos de materiales convenientes los polietilenos,  
25 acrílicos, sílicas y semejantes.

La aplicación de la solución que contiene el produc-  
to al material fibroso podrá realizarse en cualquier forma  
conveniente, dependiendo el método seleccionado de los re-  
sultados buscados. Si se desea aplicar la solución a una sola  
30 superficie del material, como por ejemplo, cuando se desea



2572/11

tratar solamente el revés de un tejido cuya cara es de seda natural o artificial y cuyo revés es de algodón, la aplicación podrá efectuarse por rocío en forma de un líquido o de un gas, o bien por medio de rodillos, o bien la composición  
5 podrá ser distribuida sobre la superficie por medio de una espátula. Sin embargo, cuando se desea revestir ambas superficies del material, o cuando el material debe ser totalmente impregnado, el material podrá ser simplemente sumergido en la solución o bien hecho pasar entre cilindros del tipo  
10 clásico. Las soluciones también pueden ser aplicadas localmente al material, por ejemplo, por medio de cilindros de estampado o bien por medio de matrices.

La cantidad del producto a ser depositada sobre el material fibroso puede variar dentro de un margen amplio,  
15 dependiendo ello de la propiedad o de las propiedades a ser impartidas y del uso que se dará al material terminado. Si el material tratado es una tela que ha de tener un tacto suave, tal como la tela destinada a la confección de vestidos, camisas, etc., la cantidad de productos depositados por lo  
20 general variará de 1 % a 20 % por peso de la tela. Si se requieren materiales más firmes, tales como para calzados, cortinados, etc., podrán depositarse cantidades de resinas aún mayores, tales como del orden del 25 % al 50 % por peso. Si el material es papel y la propiedad a ser impartida es resistencia en mojado, la cantidad de material depositada podrá  
25 variar de alrededor de 0,1 % a 15 % por peso. Al determinar la cantidad del producto a depositarse, debiera tenerse presente, por supuesto, que la presencia del producto, en unos pocos casos, origina una ligera disminución de la fuerza de  
30 rotura del material y que la cantidad depositada debiera es-

259814



tar equilibrada entre las propiedades deseadas y la fuerza de rotura deseada.

Si en una sola aplicación no se logra depositar la cantidad deseada del producto, la solución podrá ser aplicada otra vez, o tantas como se desee, a fin de que la cantidad del producto de condensación aplicado alcance el nivel deseado.

Una vez que se aplicó la cantidad deseada de solución, el material tratado preferentemente es secado durante un periodo corto, a fin de extraerle algo o todo el líquido disperso, tal como agua o alcohol y semejante. Esto, por lo general, se efectúa exponiendo el material mojado a la acción de gas caliente, a temperaturas que oscilan entre 50° C. a 80° C. El periodo del secado dependerá considerablemente de la cantidad que haya sido absorbida durante la aplicación de la solución y de la concentración del producto de condensación. En la mayoría de los casos, periodos de secado desde 5 a 30 minutos debieran ser suficientes.

El material seco es luego expuesto a temperaturas relativamente elevadas a fin de acelerar el curado. Las temperaturas empleadas para éste fin por lo general oscilan entre 100° C. a 200° C. y, más preferentemente, de 100° C. a 150° C. A éstos márgenes preferidos de temperatura, el curado por lo general puede lograrse entre 3 a 10 minutos. Las exposiciones menores a los 3 minutos, a saber, de 1 minuto, posiblemente podrán ser empleadas en los tratamientos comerciales continuos.

Luego del curado, resulta deseable, en la mayoría de los casos, lavar el material tratado a fin de eliminar cualquier rastro de materiales solubles. Un lavado con per-



borato resulta particularmente deseable.

El proceso arriba descrito podrá ser usado para el tratamiento de cualquier material fibroso. Esto incluye materiales textiles, tales como telas tejidas, telas no tejidas, hilados, cordones, piolín, papel, cuero, películas, hilos y semejantes.- Estos materiales podrán ser preparados con materiales naturales o sintéticos, tales como algodón, hilo, seda natural y artificial, tal como la seda que se obtiene del acetato de celulosa o de otros ésteres orgánicos, o éteres de celulosa, rayones, yute, cáñamo, fibras animales, tales como lana, pelo y semejantes, como así también a materiales sintéticos que incluyen, entre otros, a aquellos preparados con acrilonitrilo (Orlon 100 % polímero de acrilonitrilo), polímeros de cianuro de vinilideno, poliamidas (Nylon-super poliamida), poliamidas de poliésteres, ésteres de celulosa y éteres, y polímeros preparados de la proteína del maíz y formaldehído (Zein). Al igual que en los citados polímeros de adición, incluyéanse entre éstos a los homopolímeros como así también los copolímeros y terpolímeros, tales como por ejemplo, Acrilan (25 % acrilonitrilo y 15 % acetato de vinilo), Dynel (60 % cloruro de vinilo y 40 % acrilonitrilo) y Saran (85 % cloruro de vinilideno y 15 % cloruro de vinilo). Otras fibras sintéticas incluyen aquellas preparadas con polietilenos y polipropilenos, poliuretanos (Perlurán), fibras minerales (Fiberglas), y materiales algínicos como el rayón algínico.

Los papeles empleados en el proceso de la presente invención incluyen esos papeles elaborados de madera, algodón, hilo, cáñamo, yute, mora, paja, caña bambú, fibras de cañas o mezclas de los mismos, por medio de cualesquiera de

250814



los procedimientos conocidos, tal como los procesos que emplean sulfato, soda y sulfito.

5 El cuero empleado preferentemente es cuero de vaca, becerro o demás cueros corrientemente empleados para la elaboración de productos de cuero.

10 Los materiales fibrosos tratados podrán ser incoloros o bien teñidos, estampados u coloreados en el tono deseado. También es posible someter primeramente al material incoloro al proceso motivo de la presente invención y luego aplicar el color o el pigmento deseado o cualquier otro material colorante.

15 Los materiales tratados de acuerdo al proceso arriba descrito, poseen muchas propiedades mejoradas. Como se expresará, los materiales textiles acusan una resistencia mejorada en mojado como así también una mejor resistencia a la abrasión, y al doblado. El cuero evidencia mejor resistencia a la pérdida de las propiedades del curtido.

20 El producto tratado en la forma citada puede ser utilizado para cualesquiera de las aplicaciones clásicas, tales como para la fabricación de vestidos, colgaduras, tapizados, telas para la fabricación de calzado, alfombras, tapados, camisas, uniformes, zapatos, tohallas, cuerdas, papel utilizado en la construcción, papel de envolver, recipientes y semejantes. En muchos casos, el uso a que se le destinará  
25 determinará la cantidad del producto de condensación a ser aplicado. En consecuencia, una menor cantidad del producto será utilizada cuando el material ha de ser usado para la fabricación de productos blandos, tales como vestidos, camisas, etc., que cuando se requiere un producto duro y resistente,  
30 tal como para alfombras, colgaduras, telas para la fabrica-

259814



ción de calzado y semejante.

A fin de ilustrar la manera como el invento puede ser llevado a la práctica, consígnanse los siguientes ejemplos. Sin embargo, queda sobrentendido que estos sólo se citan con carácter ilustrativo y que la invención no debe ser considerada como limitada a ninguno de los materiales o condiciones específicos aquí citados.

Los valores de inarrugabilidad consignados en los ejemplos se dan como siendo la suma de la trama y la urdimbre término medio y los valores de resistencia a la rotura fueron determinados por el Método Trapezoidal ASTM D-39-49. Todos los ensayos fueron llevados a cabo a una humedad relativa de 50 % y a 25,6° C.

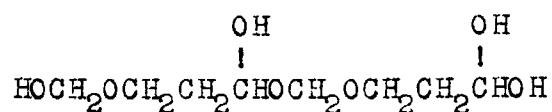
Los valores de inarrugabilidad en seco fueron determinados sobre tela secada a 121,1° C. Los valores de inarrugabilidad en mojado, fueron determinados sumergiendo la tela en agua durante 30 minutos y luego sometiénola a presión antes de practicar el ensayo.

#### ENSAYO I

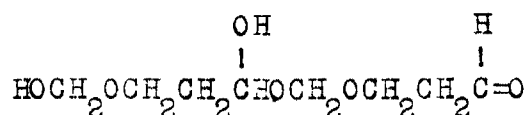
A una solución de 1 mol de formaldehído en 11 partes de ácido sulfúrico al 50%, agregóse 1 mol de acroleína recientemente destilada. La mezcla acusaba una normalidad de alrededor de 0,76. Se permitió que la temperatura aumentase hasta alrededor de 35-40° C. La mezcla fué enfriada y mantenida a temperatura ambiente durante alrededor de doce horas. La mezcla fué luego neutralizada con hidróxido de sodio y luego filtrada. Al practicar al producto resultante análisis al infrarrojo, peso molecular, de los grupos funcionales y la determinación de carbono y de hidrógeno, indica-



ron que la solución contenía hemiacetales que contienen oxidrilos de la fórmula:

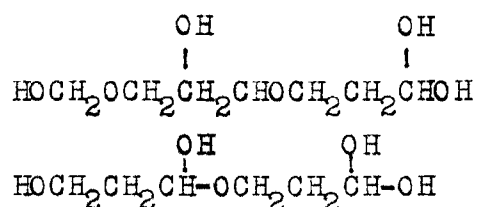


5



Hallábanse presentes también pequeñas cantidades de cada uno de los siguientes:

10



Esta solución fué combinada con agua, formando una solución que tenía 2 % de sólidos. Agregóse 3 % de una solución acuosa de dicloruro de magnesio al 50 % y la mezcla combinada fué utilizada para embeber tela de algodón. La tela impregnada fué luego secada a 121,1° C. durante 5 minutos y curada a 148,9° C. durante 5 minutos. El producto terminado fué lavado con perborato de sodio y enjuagado tres veces en agua caliente, estirado hasta la debida dimensión y secado a 121,1° C. El material acusó una recuperación al arrugado en seco, de 250 (urdimbre - trama) reteniendo 76% de la resistencia original. El ensayo de cortado arrojó un valor de 79 % de reflectancia (81 % antes del ensayo), en comparación con 80 % (82% antes del ensayo-) del testigo.

El citado proceso de embebimiento fué repetido empleando soluciones que tenían 4, 5, 6, 8, 9 y 10 % de sólidos. Obyuviéronse resultados concordantes.

#### EJEMPLO II

-----

30

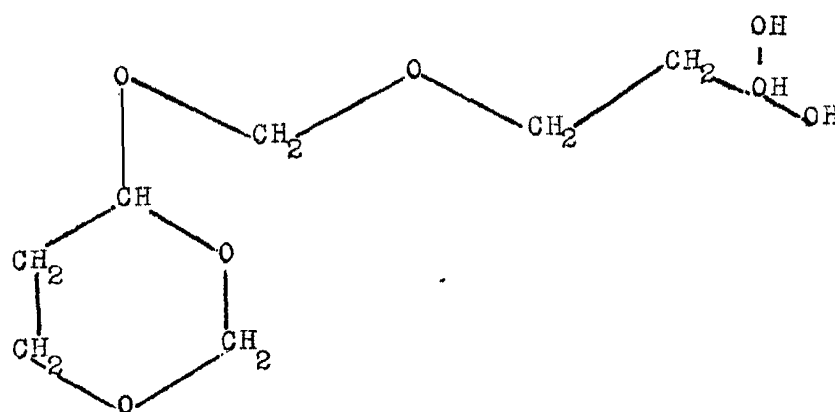
A una solución de 1 mol de formaldehído (formalina)

259814



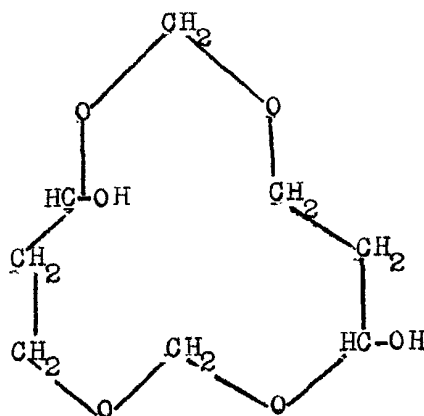
en 11 partes de ácido sulfúrico al 50%, fué agregado 1 mol  
de acoleína de destilación reciente. La mezcla tenía una nor-  
malidad de alrededor de 0,76. La temperatura de la mezcla fué  
mantenida por debajo de los 35° C. La mezcla fué mantenida a  
5 una temperatura inferior durante varias horas. Agregóse luego  
una solución saturada de sulfato de sodio para neutralizar el  
ácido, extrayéndose la mezcla con éter. El éter fué separado  
en vacío, siendo seguido por la destilación azeotrópica con  
benceno. El producto resultante era un líquido fluido, claro.  
10 El producto del análisis al infrarrojo, peso molecular de  
grupos funcionales y las determinaciones de carbono e hidró-  
geno indicaron que el líquido contenía una mezcla de un hemi-  
acetal hidroxiterminado de la fórmula:

15



20

y



25

30



25 3314

5 partes del hemi-acetal hydroxi-terminado líquido, preparado en la forma citada, fueron combinadas con agua formando una solución al 5 %, agregándose como catalizador 10 partes de una solución acuosa al 10% de nitrato de cinc.

5 Embebióse con la citada solución una tela de algodón blanqueada, por medio de un rodillo triple Butterworth. La tela luego de haber sido impregnada, acusó una absorción de 80%. La tela impregnada fué luego secada a 121,1 C. durante 5 minutos y curada a 148,9<sup>o</sup> C., durante 5 minutos. El producto terminado fué luego lavado con una solución de perborato de sodio, enjuagado tres veces en agua caliente y luego estirado hasta la dimensión deseada y secado a 121,1<sup>o</sup> C. La tela tratada en ésta forma tenía el mismo aspecto, tacto y caracter que antes de aplicado el tratamiento, poseyendo excelente

10 resistencia al encogido y al arrugado en mojado y en seco, y excelente resistencia al secado. El material acusó un valor MCRA seco (urdimbre - trama) de 243 comparado con un valor de 162 para el testigo (sin tratar). De acuerdo con el Ensayo de Cortado AATCC, la tela acusó una reluctancia de 79% (81% antes del ensayo), comparado con 80 % (82 % antes del

20 ensayo) de la tela sin tratar. La excelente resistencia al lavado queda demostrada por el hecho de que la tela tratada en la forma arriba descripta, podría lavarse 20 ó más veces sin que acusase ningún cambio material en los altos valores de inarrugabilidad.

25

EJEMPLO III  
-----

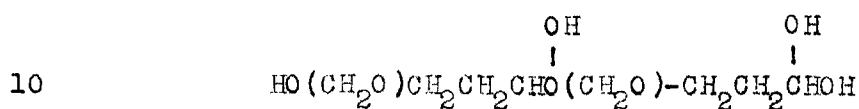
A una solución de 4 moles de formaldehido (300 ml) (Formalina) en 22 partes de ácido sulfúrico al 50%, agregó-

30 se 1 mol de acroleína de reciente destilación. La mezcla te-

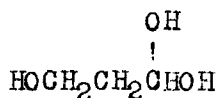


257314

nía una normalidad de 0,78. La temperatura de la mezcla fué mantenida por debajo de 35° C. durante 24 horas. La solución fué luego saturada con sulfato de sodio y la mezcla extraída con éter. El éter fué separado en vacío dando un líquido fluido claro. El análisis al infrarrojo, peso molecular, de grupos funcionales y la determinación de carbono e hidrógeno indicaban que el líquido contenía una cantidad predominante del hemiacetal hidroxiterminado de la fórmula;



También hallábanse presentes cantidades menores de cada uno de los siguientes:



#### EJEMPLO IV

Este ejemplo ilustra la preparación de un hemiacetal Hydroxiterminado de gliceraldehído y formaldehído, utilizando ácido sulfúrico como catalizador.

A una solución de 1 mol de formaldehído (formalina) en 20 partes de ácido sulfúrico al 50 %, agregóse 150 ml. de una solución anhidra conteniendo 1 mol de gliceraldehído. La mezcla tenía una normalidad de alrededor de 0,8. La temperatura de la mezcla fué mantenida debajo de 35° C. Durante 36 horas. Una solución saturada de sulfato de sodio fué luego agregada para neutralizar el ácido, extrayéndose la mezcla con éter. El éter fué extraído en vacío, dando un

253314



hemi-acetal hydroxi-terminado, en forma de un líquido fluido claro.

El citado producto fué aplicado a una tela en la misma forma que en el Ejemplo I. El producto resultante acusó una resistencia mejorada al arrugado.

EJEMPLO V

Este ejemplo ilustra la preparación de un hemiacetal que termina en hidróxido, de hidropirán hidrolizado y formaldehído, empleando como catalizador ácido sulfúrico.

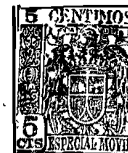
A una solución de 1 mol de formaldehído (formalina) en 20 partes de ácido sulfúrico al 50 %, agregóse 100 mol, de una solución conteniendo 1 mol de dihidropirán hidrolizado. La mezcla tenía una normalidad de alrededor de 1,0. La temperatura de la mezcla fué mantenida debajo de los 35° C. durante 29 horas. La solución fué luego saturada con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , extrayéndose la mezcla con éter. El éter fué separado en vacío, dando un hemiacetal que termina en hidróxido en forma de un líquido fluido claro.

El citado producto fué aplicado a una tela en la forma descripta en el Ejemplo I. El producto resultante acusó propiedades mejoradas de resistencia al arrugado y al encogido.

EJEMPLO VI

Este ejemplo ilustra la preparación de un hemiacetal que termina en un hidroxil del glutaraldehído y formaldehído, empleando ácido sulfúrico como catalizador.

A una solución de 1 mol de formaldehído (formalina) en 20 partes de ácido sulfúrico al 50% agregóse 1 mol de glu-



259814

taraldehido acuoso al 25%.

La mezcla tenía una normalidad de 0,4. La temperatura de la mezcla fué mantenida por debajo de 35° C. durante 48 horas.

Una solución saturada de sulfato de sodio fué luego agregada para neutralizar el ácido, extrayéndose la mezcla con  
5 éter. El éter fué separado en vacío dando un hemiacetal terminado en hidróxido en forma de un líquido fluido, claro.

El citado producto fué aplicado a una tela en la forma descripta en el Ejemplo I. El producto resultante acu-  
10 só una resistencia mejorada al arrugado.

EJEMPLO VII  
-----

Repitióse el Ejemplo I con la excepción de que se empleó hidroxilacetaldehído en vez de acroleína. Obtuvieron-  
15 se productos cuyos resultados sobre las telas fueron concordantes.

EJEMPLO VIII  
-----

Repitiéronse los Ejemplos I a VI, con la excepción de que el ácido sulfúrico fué reemplazado por cada uno de los siguientes: ácido fosfórico, ácido nítrico y amino fosfato de hidrógeno. Obtuvieronse resultados concordantes.

EJEMPLO IX  
-----

Este ejemplo ilustra la preparación de un producto de condensación de la acroleína y el formaldehído empleando ácido sulfúrico como catalizador, y los resultados excepcionales que se lograron utilizando el producto de condensación como agente de anti-arrugado para las telas de algodón.

30 A una suspensión de 3,7 moles de formaldehído (pa-

259814



raformaldehído en 150 partes de ácido sulfúrico al 30 %, agregóse 1 mol de acroleína de reciente destilación, la mezcla tenía una normalidad de alrededor de 0,8 ó un pH de alrededor de 1. La temperatura aumentó de 14° C. a 40° C.- La  
5 mezcla fué enfriada y luego mantenida a temperatura ambiente durante 12 horas. La mezcla fué filtrada y el filtrado claro fué neutralizado con óxido de calcio. El producto fué luego extraído con éter o con cloroformo, dando un producto  
10 los siguientes resultados analíticos: % C = 44,0; % H = 8,2 valor OH 12./100 g. = 0,981; valor de carbonilo = 1,749 12/100 g.-

5 partes del producto de reacción preparado en la forma citada fueron combinadas con agua, formando una solución al 5 %, y 5 partes de una solución acuosa al 50 % de cloruro de magnesio fueron agregadas como catalizador.  
15

Impregnóse una tela de algodón estampado con la solución arriba descripta, por medio de un rodillo triple "Butterwoerh". La tela, luego de ser mojada, acusó una absorción del 80%. La tela impregnada fué luego secada a 121,1° C. durante 5 minutos y curada a 148,9° C. durante 5 minutos. El producto terminado fué luego lavado con una solución de perborato de sodio, enjuagado tres veces con agua caliente para extraer cualquier rastro de materiales solubles y luego  
20 llevado a su dimensión original y secado a 121,1° C.  
25

La tela tratada en la forma citada tenía el mismo aspecto, tacto y carácter que antes del tratamiento, acusando excelente resistencia al encogido y resistencia al arrugado, tanto en mojado como en seco, y una excelente resistencia  
30 el cortado. El material acusó un valor MCRA en seco (urdim-



253013

bre y trama) de 243, comparado con uno de 162 acusado por el testigo (sin tratar). De acuerdo con el ensayo de cortado, AATCC, la tela acusó una reflectancia de 79 % (81 % antes del ensayo), comparada con un valor de 80% (82 % antes del ensayo) de la tela sin tratar,

La excelente resistencia al lavado queda demostrada por el hecho de que la tela tratada en la forma arriba descripta podía ser lavada más de 20 veces sin que acusase ningún cambio material en sus valores de antiarrugabilidad.

La retención de cloro de la tela quedó demostrada de la siguiente manera: Colocóse tela de algodón durante 10 minutos en una solución de hipoclorito, conteniendo 0,4 % de cloro, empleando una relación baño/tela de 30-1 y manteniéndolo a 60,0° C. La tela fué luego lavada seis veces durante 5 minutos a una temperatura de 37,8° C. y secada lo más lentamente posible. Colocóse una plancha con una temperatura de 204,4° C. sobre la tela durante 30 segundos. Examinóse luego la tela para determinar el grado de decoloración y degradación. Un color oscuro indica un principio de carbonización, debido a la retención del cloro. Hallóse que la tela tratada de acuerdo con el proceso arriba descripto, tenía substancialmente el mismo color que antes del tratamiento, mientras que una tela similar, tratada con resina de urea-formaldehído, acusó una considerable decoloración.

-----  
EJEMPLO X  
-----

Repitióse el tratamiento arriba descripto, con la excepción de que el catalizador empleado fueron 10 partes de una solución acuosa al 10 % de nitrato de cinc. En éste caso, la tela acusó un valor MCRA de 237.



2571

EJEMPLO XI  
-----

A una suspensión de un mol de formaldehído (para-  
formaldehído) en 150 partes de ácido sulfúrico al 30 %  
5 agregóse 1 mol de acroleína recién destilada. La temperatura  
aumentó de 21° C. a 44° C.- La mezcla fué enfriada, man-  
teniéndose la temperatura a la del ambiente durante 12 ho-  
ras por medio de refrigeración. La mezcla fué neutralizada  
con hidróxido de sodio y luego filtrada.

10 El citado producto, sin efectuarse extracción al-  
guna como en los anteriores ejemplos, fué combinado con agua  
formando una solución con 2 % de sólidos. 3 por ciento de  
una solución acuosa de dicloruro de magnesio al 50 % fué  
agregada, y la mezcla combinada fué utilizada para remojar  
15 tela de algodón como en el anterior ejemplo. Ta tela im-  
pregnada fué luego secada a 121,1° C. durante 5 minutos y  
curada a 148,9° C. durante 5 minutos.- El producto termina-  
do fué lavado con perborato de sodio y enjugado como en  
el anterior ejemplo. La tela tratada en ésta forma tenía  
20 el mismo aspecto y tacto que antes del tratamiento, pero  
acusó excelentes propiedades de antiarrugabilidad y de resis-  
tencia al encogido, tanto en mojado como en seco. El material  
acusó una recuperación al arrugamiento, en seco, de 250 ( ur-  
dimbre :- trama) y retuvo el 76 % de la fuerza original. El  
25 ensayo de cortado acusó un valor de 79 % de reflectancia (81%  
antes del ensayo), en comparación con 80 % (82 % antes del en-  
sayo), acusado por el testigo.

El proceso arriba citado fué repetido utilizando so-  
luciones con 4, 5, 6, 8, 9 y 10 % de sólidos, arrojando resul-  
30 tados concordantes.

253314



EJEMPLO XII

A una suspensión de 1 mol de formaldehído (formali-  
na) en 150 partes de ácido sulfúrico al 30 %, agregáronse 2  
moles de acroleína recién destilada (normalidad alrededor de  
5 0,8 ó pH alrededor de 1). La temperatura aumentó a 35° C., man-  
teniéndosela a la del ambiente durante 14 horas por medio de  
la refrigeración. La mezcla fué filtrada y el filtrado claro  
fué neutralizado con óxido de calcio.- El producto fué luego  
extraído con éter y cloroformo, dando un producto blanco,  
10 fluido, no volátil, soluble en agua, que poseía un grupo OH  
libre y las siguientes cifras analíticas: % C = 52,7; % H =  
27,8; valor OH = 0,45 12./100 k.; valor de carbonilo = 0,82  
12./100 g.-

5 partes del producto de reacción preparado en la  
15 forma arriba citada fueron combinadas con agua, formando una  
solución al 5 %, y 10 partes de una solución acuosa de nitra-  
to de cinc al 10%, fué agregada como catalizador.

Mojóse tela de algodón blanqueada, estampada, con  
la citada solución como en el Ejemplo X, secándose luego la  
20 tela impregnada, curándose y lavándose como en el Ejemplo IX.

La tela tratada en la forma citada tenía el mismo  
aspecto, tacto y carácter que antes de haber sido tratada,  
acusando excelente resistencia al encogido y arrugado, como  
así también excelente resistencia al cortado. El material  
25 acusó un valor MCRA de 244, en comparación con un valor de  
162 acusado por el testigo. La tela tratada también acusó  
propiedades de retención de cloro, como pudo evidenciarse  
por los resultados del ensayo descrito en el Ejemplo IX.

EJEMPLO XIII

30 Obtuviéronse resultados similares a los del Ejem-

259814



plo XII reemplazando en el baño el nitrato de cinc utilizado en el Ejemplo XII por cada uno de los siguientes catalizadores: cloruro de magnesio, fluoborato de cinc, perclorato de magnesio y sulfato de magnesio.

5

EJEMPLO XIV  
-----

A una suspensión de 1 mol de formaldehido (formalina) en 150 partes de ácido sulfúrico al 30 % agregáronse 2 moles de acroleína recientemente destilada. La temperatura subió a 38° C. manteniéndosela a la del ambiente durante 16 horas por medio de la refrigeración. La mezcla fué luego neutralizada con hidróxido de sodio y filtrada.

El citado producto, sin ser extraído como en el Ejemplo arriba citado, fué combinado con agua formando una solución con 2 % de sólidos. 5 % de una solución acuosa de nitrato de cinc al 10 % fué luego agregado como catalizador. Mojóse tela de algodón blanqueada, estampada, con la citada solución como en el ejemplo IX, secando, curando y lavando la tela impregnada como en el citado ejemplo. La tela tratada acusó una recuperación al arrugado, en seco, de 260 (urdimbre + trama). El ensayo de cortado acusó 78 % de reflectancia (81 % antes del ensayo), comparado con 80 % (82 % antes del ensayo), acusado por el testigo.

Obtuvieronse resultados concordantes al aplicarse el citado proceso, empleando como catalizador dicloruro de magnesio. En éste caso el producto acusó una resistencia al arrugado de 240, reteniendo el 80 % de la fuerza original.

EJEMPLO XV  
-----

A una suspensión de 4 moles de formaldehido en



150 partes de ácido sulfúrico al 50 %, agregóse 1 mol de acroleína. La temperatura aumentó a 40° C. manteniéndosela a ese nivel por medio de refrigeración, durante alrededor de 18 horas. La mezcla fué filtrada y el filtrado claro fué neutralizado con hidróxido de sodio y saturado con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. El producto fué filtrado y extraído con éter, secado y lavado, dando un jarabe soluble en agua, de color blanco y no volátil, con un grupo OH libre.

10 partes del producto de reacción preparado en la forma citada, fueron combinadas con agua, formando una solución al 10 %, agregándose como catalizador 5 partes de fluoborato de cinc.

Mojóse con la citada solución una tela de algodón blanqueada y estampada, en la forma descrita en el Ejemplo IX, secando luego la tela impregnada, curándola y lavándola como en el Ejemplo IX.

La tela tratada en la forma citada acusó el mismo aspecto, tacto y carácter que antes de haber sido tratada, al igual que una buena resistencia al encogido y al arrugado.-

#### EJEMPLO XVI

-----

Una solución con 5% del producto de condensación preparado como en el Ejemplo IX, conteniendo como catalizador 5 % de nitrato de cinc fué utilizada para impregnar telas de gabardina de rayón. La tela impregnada fué secada a 60° C. y curada a 148,9° C. durante 5 minutos. La tela de rayón así tratada acusó suavidad, mejorada resistencia al arrugado, buena resistencia al lavado y excelente resistencia al encogido.

EJEMPLO XVII  
-----

Este Ejemplo ilustra el empleo del producto de condensación ilustrado en el Ejemplo XII, para el tratamiento de telas de lana, a fin de impartirles resistencia al encogido.

5

Una solución de 5 % del producto de condensación preparado como en el Ejemplo XII, conteniendo como catalizador 5 % de cloruro de magnesio, fué utilizada para impregnar un tejido de lana, utilizando un rodillo triple. La tela impregnada fué secada a 60° C. y curada durante 15 minutos a 160° C. La tela de lana así tratada acusó igual aspecto que antes de haber sido tratada, buena fuerza y resistencia mejorada al encogido.

10

EJEMPLO XVIII  
-----

15

Este Ejemplo ilustra el empleo del producto de condensación citado en el Ejemplo IX para el tratamiento del papel.

Trozos de papel madera, sin blanquear, fueron tratados con una solución al 10 % del producto de condensación preparado como en el Ejemplo IX, conteniendo como catalizador 5 % de nitrato de cinc. Los papeles fueron impregnados por medio de los rodillos citados en el Ejemplo IX. Los papeles tratados fueron secados y calentados durante 5 minutos a 148,9° C. Los papeles resultantes acusaron el mismo tacto y apariencia que antes del tratamiento, una excelente elasticidad, buena resistencia al doblado, buena absorbencia y elevadas fuerzas tensibles y resistencia a reventarse, en mojado

20

25

EJEMPLO XIX  
-----

30

Este Ejemplo ilustra el empleo del producto de



250

condensación para tratar el papel, en la etapa del mezclado

Pulpa sin blanquear de papel madera fué mezclada en una mezcladora en la forma usual, convirtiéndola en una suspensión acuosa al 6 %. Una parte de la solución acuosa del producto de condensación citado en el Ejemplo IX, conteniendo 5 % de nitrato de cinc, fué agregado a la suspensión de pulpa de papel, a fin de formar una solución con un 3 % de resina, basado sobre el peso de la pulpa. Esta suspensión fué luego convertida en planchas de papel, secándolas durante unos pocos minutos a 60° C. La plancha seca fué luego calentada durante 5 minutos a 148,9° C. La plancha resultante parecía ser papel normal, pero acusó buena elasticidad, buena resistencia al doblado, buena adsorbencia y buena fuerza, en mojado.

Lograronse resultados concordantes reemplazando el catalizador de nitrato de cinc por cada uno de los siguientes: cloruro de magnesio, fluoborato de cinc, perclorato de magnesio y sulfato de cinc.

EJEMPLO XX

20

Pedazos de cuero deshidratado con acetona, que constituirían alrededor de 15 partes, fueron colocados en una solución al 5 % del producto de condensación preparado de acuerdo con el Ejemplo IX, utilizándose nitrato de cinc como agente de curado. El cuero que se hallaba en contacto con ésta solución fué agitado suavemente a temperatura ambiente. El cuero fué luego sacado de la solución, secado y calentado a fin de curar el producto de condensación. El cuero acusó buena resistencia a la acción de los ácidos y álcalis.-

30



257.12.1

EJEMPLO XXI  
-----

5 A una suspensión de 1 mol de formaldehído (formalina) en 150 partes de ácido sulfúrico al 30 %, agregóse 1 mol de aldol (2-hidroxibutiraldehído). La temperatura aumentó hasta alrededor de 40° C. La mezcla fué enfriada y mantenida a la temperatura ambiente durante 12 horas por medio de la refrigeración. La mezcla fué neutralizada con óxido de calcio y el producto fué filtrado.

10 La citada solución que contenía el producto de condensación del formaldehído y del 2-hidroxibutiraldehído, fué luego aplicado a tela de algodón, blanca, como en el Ejemplo XI. Obtuvieronse resultados concordantes.

EJEMPLO XXII  
-----

15 A una suspensión de 1 mol de glutaraldehído en 150 partes de ácido sulfúrico al 30 %, agregóse 1 mol de acroleína recientemente destilada. La temperatura aumentó a alrededor de 30° C., enfriándose luego la mezcla hasta la temperatura ambiente, manteniéndosela a ése nivel durante alrededor de 16 horas. La mezcla resultante fué luego neutralizada con óxido de calcio, filtrándose el producto.

20 La citada solución que contenía el producto de la condensación del glutaraldehído y de la acroleína fué luego aplicada a una tela de algodón blanca, como en el Ejemplo XI. Obtuvieronse resultados concordantes.

25 EJEMPLO XXIII  
-----

30 A una suspensión de 1 mol de formaldehído (formalina) en 150 partes de ácido sulfúrico al 30 %, agregóse 1 mol de 3-aminopropionaldehído. La temperatura aumentó a alrededor de 50° C., enfriándose la mezcla a la temperatura ambien-

258014



te, manteniéndola a ése nivel durante 12 horas. La mezcla re-  
sultante fué luego neutralizada y filtrada.

La citada solución que contenía el producto de la  
condensación del formaldehído y del 3-aminopropionaldehído,  
5 fué luego aplicado a tela de algodón blanca, como en el Ejem-  
plo XI. Los resultados obtenidos fueron concordantes.

Obtiénense productos de condensación afines, reem-  
plazando el 3-aminopropionaldehído por cantidades molares  
iguales de cada uno de los siguientes:

10 2-aminobutiraldehído, 3-mercaptobutiraldehído, 3-mercaptopen-  
tanal y crotonaldehído.

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en  
E.U.A. el 24 de Julio de 1959, bajo el N° 829211 y 22 de Ene-  
ro de 1960, N° 3988, se acoge a los beneficios del artículo  
15 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

20

#### N O T A

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

1.- Proceso para preparar uno o más nuevos com-  
puestos para ser empleados en el tratamiento de materiales  
fibrosos, caracterizado porque un aldehído que tiene ligado  
30 al átomo de carbono alfa o beta respecto del grupo -C=O,

259814



un grupo funcional que contiene ya sea oxígeno, nitrógeno o azufre o que tiene una ligadura no saturada de carbono con cualquiera de dichos átomos alfa o beta y, un aldehído disímilar que contiene al  $\overset{\text{H}}{\text{C}}=\text{O}$  como único grupo reactivo, son hechos reaccionar bajo condiciones ácidas.

2.- Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el aldehído definido bajo (1) es un miembro del grupo que consiste de glutaraldehído, hidroxiadipaldehído, succinaldehído y de aldehídos que tienen ligado a un átomo de carbono alfa o beta con relación al grupo  $\overset{\text{H}}{\text{C}}=\text{O}$ , un grupo OH, -NHR (donde R es un grupo alquilo), -NHR<sub>2</sub>, y SH, o una ligadura alifática de carbono a carbono no saturada.

3.- Proceso de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque el aldehído definido bajo (1) es un aldehído alfa o beta, etilénicamente no saturado.

4.- Proceso de acuerdo con la reivindicación 3, caracterizado porque el aldehído alfa o beta, etilénicamente no saturado, es acroleína.

5.- Proceso de acuerdo con cualesquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el aldehído disímilar es formaldehído.

6.- Proceso de acuerdo con cualesquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la acroleína es hecha reaccionar con formaldehído en una relación molar de 8:1 a 1:8, preferiblemente, de 4:1 a 1:4.

7.- Proceso de acuerdo con la reivindicación 6, caracterizado porque la relación molar es entre 1:1 a 1:2.

8.- Proceso de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque el aldehído de (1) es monoaldehído hidroxilado substituído.

259814



5 9.- Proceso de acuerdo con cualesquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque la reacción es llevada a cabo en presencia de uno o más materiales que contienen OH, seleccionados del grupo que consiste de agua y alcoholes.

10 10.- Proceso de acuerdo con cualesquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque la reacción es llevada a cabo en un medio líquido, preferentemente un medio acuoso.

11.- Proceso de acuerdo con cualesquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque la reacción es llevada a cabo a una temperatura de 0°C. a 80°C.

15 12.- Proceso de acuerdo con la reivindicación 11, caracterizado porque la temperatura es entre 10°C. y 50°C.

13.- Proceso de acuerdo con cualesquiera de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque la reacción es llevada a cabo en un medio que tiene un pH entre 0,5 y 6.

20 14.- Proceso de acuerdo con la reivindicación 13, caracterizado porque el medio de reacción tiene un pH entre 0,5 y 3.

25 15.- Proceso de acuerdo con cualesquiera de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado porque la reacción es llevada a cabo en presencia de ácido sulfúrico.

30 16.- Proceso para preparar nuevos compuestos convenientes para ser usados para el tratamiento de materiales fibrosos, caracterizado porque se prepara una composición que comprende uno o más de los compuestos preparados por un proceso de acuerdo con cualquiera de los pun-



tos anteriores.

5 17.- Proceso para el tratamiento de material fibroso a fin de mejorar sus propiedades, caracterizado porque el material fibroso es tratado con uno o más compuestos preparados por medio de un proceso de acuerdo con cualesquiera de las reivindicaciones 1 a 15.

10 18.- Un proceso de acuerdo con la reivindicación 17, caracterizado porque el tratamiento es efectuado por medio de la impregnación con un medio acuoso que contiene un catalizador ácido, seguido de calentamiento para lograr el curado.

15 19.- Proceso de acuerdo con la reivindicación 17 ó 18, caracterizado porque las telas elaboradas con fibras textiles son tratadas, a fin de impartirles resistencia al arrugado y al encogido, por medio de impregnación, con un medio acuoso que contiene un catalizador ácido, calentandolas seguidamente para lograr el curado.

20 20.- Proceso de acuerdo con la reivindicación 19, caracterizado porque la tela textil es un material celulósico.

21.- Proceso de acuerdo con la reivindicación 19, caracterizado porque la tela textil, es una tela de lana.

22.- Proceso de acuerdo con la reivindicación 19, caracterizado porque la tela textil es una tela de rayón.

25 23.- Proceso de acuerdo con la reivindicación 19, caracterizado porque la tela textil es una tela de algodón.

30 24.- Proceso de acuerdo con la reivindicación 17 ó 18, caracterizado porque el material fibroso a ser tratado es cuero.

259814



25.- Proceso de acuerdo con la reivindicación 17 ó 18, caracterizado porque el material fibroso a ser tratado es papel.

5 26.- Proceso de acuerdo con cualesquiera de las reivindicaciones 17 a 25, caracterizado porque el catalizador ácido es un catalizador de una sal metálica.

27.- Proceso de acuerdo con la reivindicación 26, caracterizado porque la sal metálica es un nitrato de metal pesado.

10 28.- Proceso de acuerdo con la reivindicación 26, caracterizado porque la sal metálica es nitrato de cinc.

29.- Proceso de acuerdo con la reivindicación 26, caracterizado porque la sal metálica es una sal de magnesio.

15 30.- Proceso de acuerdo con cualesquiera de las reivindicaciones 18 a 29, caracterizado porque el curado es efectuado a una temperatura dentro del margen de los 100 - 200° C., preferentemente entre 100 - 150° C.

20 31.- Proceso para la fabricación de artículos formados, caracterizado porque en dicha fabricación utilizase un proceso de acuerdo con cualesquiera de las reivindicaciones 17 a 30.

32.- PROCESO PARA LA PREPARACION DE HEMI-ACETALES QUE CONTIENEN OXIDRILLO.

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

259814



Esta Memoria consta de cuarenta y ocho hojas escritas por una sola de sus caras.

Madrid,

P. A.

Arce de G.