



277923

MEMORIA DESCRIPTIVA

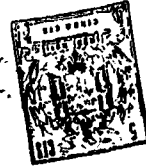
sobre:

Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 264.886, concedida el 22 de febrero de 1961, por " Procedimiento para realizar la reacción de celulosa, en fibras o de otra forma, con formaldehído".

=====  
Solicitante: IIPACO S.A., entidad suiza, residente en:  
25, St. Jakobstrasse, Basilea, Suiza.

=====  
Este invento se refiere a un procedimiento para mejorar las propiedades de materiales textiles de celulosa y, especialmente, a un procedimiento para comunicar a dichos materiales propiedades de gran resistencia al lavado durante

5.



277923

mucho tiempo.

5. La demanda de tejidos resistentes al desgaste por lavado, ha aumentado en grado elevado durante los últimos años. Hablando en general, los tejidos resistentes al lavado, en cuanto a la duración, son los que, después de lavarse y secarse por métodos convencionales, recuperan o retienen el aspecto de planchados, sin someterse a la presión. Un índice de las propiedades de resistencia al desgaste por lavado de un tejido dado, es su "ángulo de recuperación de las arrugas" (CRA), como se define en el ensayo normal D1295 - 53T de la Sociedad Americana de Ensayo de Materiales.

10. En la patente española nº 264.886 de los mismos solicitantes, se ha descrito un procedimiento para hacer reaccionar celulosa con formaldehído que comprende el impregnar la celulosa con formaldehído, agua y un catalizador y el secar a continuación y calentar seguidamente la celulosa impregnada. La mezcla citada de los tres compuestos, tiene un pH de 5 por lo menos; el catalizador es una sal metálica soluble, por lo menos en la proporción de 0,03 molécula-gramo por litro en agua a 20°C y un pH de 5, y es sulfato de cinc o una sal de un metal del grupo II con un ácido monobásico que se ionice en la proporción del 50% como mínimo en una solución acuosa normal a 18°C; la cantidad de catalizador es,

15.

20.

25.

30.



277923

- por lo menos, de 0,003 de molécula-gramo por 100 gr. de celulosa, y la relación molecular de catalizador a formaldehído es de 1:17, como mínimo. Por medio de este procedimiento, es posible
5. el enlace cruzado de la celulosa con un efecto adverso relativamente pequeño sobre sus propiedades físicas, especialmente en resistencia a la tensión, inconveniente que había obstaculizado el empleo en alto grado de los procedimientos al formaldehído anteriores.
- 10.

- Los materiales textiles celulósicos tratados de acuerdo con el procedimiento anterior, han mejorado las propiedades de recuperación con respecto a las arrugas, o sea, lavados y puestas en condiciones de "secarse por goteo o escurrido" en estado no-arrugado, adoptan un aspecto de recién planchados. Sin embargo, excepto en el caso de que la cantidad de formaldehído unida a la fibra sea muy elevada,
15. no pueden obtenerse unas buenas propiedades de recuperación de las arrugas en húmedo, o sea si se lavan y se "secan por centrifugación" de tal modo que lo hagan arrugados, no presentarán el aspecto de haberse planchado. Dado que
20. en muchos domicilios existen secadores mecánicos, es importante que las prendas puedan "secarse por rotación" y presentar la característica de recuperación de las arrugas, en húmedo y en seco.
- 25.

30. Este problema no ha dejado de recono-

277923



- cerse y se han ofrecido distintas soluciones para solucionarlo. Una de estas implica el tratar la celulosa con formaldehído y un ácido energico de tal modo que la reacción se realice mientras el
5. tejido está mojado. Otro procedimiento implica el impregnar el tejido con una solución acuosa de dicloropropanol y luego conservarlo durante un período prolongado en un recipiente cerrado. Estos procedimientos son difíciles de emplear industrialmente, utilizan reactivos costosos y en algunos casos dan lugar a serios deterioros para el material textil.
- 10.

- Desde hace mucho tiempo las propiedades de los textiles se han modificado por la aplicación de agentes de refuerzo l-0 endurecido. Quizá el almidón o fécula sea el más antiguo de estos materiales, pero existen otros muchos. Convencionalmente, estos materiales de refuerzo se han utilizado para efectos temporales que se pierden en gran proporción después de un solo lavado. Se ha sugerido que su permanencia puede mejorarse aplicándolos en presencia de formaldehído. Sin embargo, en estos procedimientos, las condiciones de tratamiento
15. han sido tales que la proporción de formaldehído unido al tejido, era inferior al necesario para una recuperación mejorada con respecto a las arrugas.
- 20.
- 25.

- Se ha comprobado que la recuperación en húmedo con respecto a las arrugas de un tejido,
- 30.



- es una función de la rigidez en seco del mismo, y que aplicando cualquiera de los reforzadores bien conocidos, susceptibles de reaccionar con el formaldehído, o un tejido de celulosa, y
5. aplicándole formaldehído empleando la técnica del procedimiento anterior antes descrito, es posible obtener tejidos que tengan excelentes propiedades de recuperación de las arrugas, en húmedo y en seco, atendiendo así las características de más importancia de los textiles en
10. cuanto a la resistencia al desgaste por lavado.

- Este invento, por tanto, prevé un método para proporcionar propiedades de recuperación o eliminación de las arrugas en húmedo y en seco a los textiles celulósicos, que comprende el impregnar la celulosa con:
- 15.

- (a) agua,
  - (b) formaldehído
20. (c) por lo menos 0,003 de molécula-gramo, por 100 g. de celulosa, de un catalizador constituido por una sal metálica soluble por lo menos en la proporción de 0,03 de molécula-gramo por litro de agua a 20°C, y pH de 5,
25. y constituido por sulfato de cinc o una sal de un metal del Grupo II con un ácido monobásico que se ionice en la proporción de 50% como mínimo en solución acuosa normal a 18°C, y

- (d) por lo menos 0,5 g. por 100 g
30. de celulosa, de un material de refuerzo, polí-

- 6 - 277923



mero y formador de película, susceptible de reaccionar con el formaldehído; la impregnación con formaldehído, catalizador y agua se realiza a un pH de 5 como mínimo, y la relación molecular de catalizador a formaldehído es, por lo menos, 1:17

5. y secando y calentando luego la celulosa impregnada para el enlace cruzado de la celulosa, y para unir a ella el material formador de película.

10. Este invento puede aplicarse a cualquier variedad de textiles celulésicos, tejidos o géneros de punto, los llamados géneros "no-tejidos", o papel. Los tejidos pueden estar constituidos solamente por fibras de celulosa,

15. o parte de fibras de celulosa y parte de fibras de otras clases, por ejemplo fibras de acetato de celulosa (acetato de celulosa soluble en acetona, o triacetato de celulosa), fibras de polímeros sintéticos de cadena lineal,

20. tales como poliamidas por ejemplo nylon 6 o nylon 66, fibras de poliésteres, por ejemplo tereftalato de polietileno, o fibras de polímeros de adición derivados del acrilonitrilo. Con preferencia, cuando se tratan mezclas de composiciones, las fibras celulésicas

25. contienen por lo menos 35% de la mezcla o composición.

Si se desea, la celulosa, antes del tratamiento, puede haberse teñido con cualquiera de muchos tintes comunes, sin efecto perju-

30.



277023

dicial.

5, El formaldehído empleado, puede añadirse a la solución de tratamiento con solución comercial acuosa y normal al 40%. Si se desea pueden utilizarse otros orígenes tal como el paraformaldehído.

10. Por razones que más adelante se explican con mayor detalle, son muy convenientes para el algodón, las soluciones de impregnación de un pH de 6 o superior; por tanto, cuando ha de tratarse algodón, el agente de curado debe ser soluble a este pH. Las sales que permanecen solubles a un pH más elevado, son desde luego más ventajosas. Evidentemente, son indeseables  
15. las sales altamente coloreadas o altamente tóxicas, o que adquirieran estos caracteres durante el procedimiento.

20. Las sales que pueden calificarse de este modo, son en general aquellas en las que el metal es bivalente y pertenece al grupo II de la tabla periódica, y el radical ácido es el de un ácido monobásico enérgico que se ioniza por lo menos al 50% en solución acuosa normal a 18°, tal como los ácidos clorhídrico,  
25. bromhídrico, iodhídrico, nítrico, perclórico y tiocianico. Son de interés elevado las sales de calcio, magnesio, estroncio, bario y cinc. Los ejemplos de sales adecuadas, comprenden cloruro bromuro, ioduro, nitrato y tiocianato  
30. de calcio, nitrato, cloruro, bromuro, perclo-



- rato y ioduro de magnesio; cloruro de cinc y nitrato y cloruros de estroncio, bario y cadmio. Pueden emplearse también el sulfato de cinc. Puede utilizarse la sal anhidra o un hidrato, y también las mezclas de sales. Generalmente prefieren las sales de magnesio por ser menos acídicas (en el sentido clásico) que las sales de cinc y más eficaces (como agentes de curado) que las demás sales citadas. Los haluros de magnesio merecen consideración especial y, de ellos el cloruro magnésico ocupa el primer lugar.
- 5.
- 10.

- El cloruro magnésico, es de valor excepcional en este procedimiento, por distintas razones. Primera, es estable en soluciones con formaldehído, de un pH tan elevado como 9 aproximadamente. Esto permite impregnar incluso el material celulósico mas sensible y secarlo con el mínimo deterioro. Además, el cloruro magnésico tiene un efecto muy pronunciado en el descenso de la presión de vapor del formaldehído, posiblemente como resultado de una formación compleja. Esto tiende a impedir la pérdida de formaldehído durante el curado, aumentando la eficiencia del procedimiento.
- 15.
- 20.

- Los reforzadores que pueden emplearse en este invento, comprenden virtualmente todos los reforzadores o endurecedores empleados en la industria textil, a condición de que sean susceptibles de reacciones con formaldehído.
- 25.
- 30.
- Son, en general, materiales polímeros orgá-



27703

- nicos formadores de películas, dotados de uno o más hidroxilos (-OH) reactivos o grupos amino (-NH<sub>2</sub>) por molécula. Una lista de estos reforzadores, contendría almidón o fécula, derivados de estos, tal como hidroxietil-almidón, carboximetil-almidón, almidones oxidados, almidones hidrolizados y almidones químicamente modificados, tales como almidones acilados, alquilados y dialdehído-almidones. La lista contendría también
5. dextrano, derivados de éster, dextrina gelatina, gomas naturales de distintos tipos tales como goma arábiga, goma tragacanto y goma de algarrobo, caseína, proteína de semilla de soja, albúmina y algina. Son también útiles los reforzadores sintéticos, tales como el alcohol polivinílico, la poliacrilamida, los derivados de celulosa entre ellos los éteres tales como hidroxietil-celulosa, metil-celulosa y carboximetil-celulosa. Pueden usarse también determinados
10. éteres vinílicos, solubles en agua, tales como el éter polivinil-metílico.
15. El modo de aplicación del formaldehído y los reforzadores al tejido, no es especialmente importante a condición de que el reforzador se
20. deposite sobre el tejido antes de perfeccionar la reacción formaldehído-celulosa. Sea cual fuere la técnica empleada para aplicar el formaldehído, el catalizador y el reforzador al tejido, es esencial que por lo menos se deposite sobre
25. éste 0,03 molécula gramo de catalizador por 100 g
- 30.



277923

- de celulosa y, con preferencia, entre alrededor de 0,10 y 0,45 molécula-gramo por 100 g de celulosa. Se deposita formaldehído suficiente, para que después del secado y curado quede unido químicamente
5. a la celulosa entre 0,1 y 3,0% aproximadamente, preferentemente entre 0,4 y 3,0% aproximadamente sobre la base del peso de la celulosa.
- La proporción de reforzador depositado, es normalmente del orden de 0,50 a 10,0% sobre
10. la base del peso de la celulosa.
- Convenientemente, el formaldehído, el catalizador y el reforzador, se aplica por medio de soluciones acuosas. Puede usarse una solución para todos los agentes de tratamiento
15. pero en algunos casos puede ser conveniente aplicar uno o más de los cuerpos formaldehído, catalizador y reforzador, en una solución separada. La solución o soluciones pueden contener disolventes distintos del agua, tales como metanol o etanol, pero han de contener por lo menos el 10% en peso de agua.
20. La concentración de formaldehído en la solución de tratamiento, puede variar en grado considerable, según que se trate celulosa natural o regenerada y también según la
25. estructura del tejido.
- En general, se ha encontrado que la cantidad de catalizador depositada sobre la fibra, y la eficiencia del mismo para hacer
30. reaccionar el formaldehído no unido, con la



- celulosa, son más importantes que la concentración de formaldehído en la solución, a condición de que se halle presente formaldehído suficiente durante el curado, para suministrar la cantidad deseada de formaldehído necesaria para unirse con la celulosa, para las propiedades físicas especiales que se deseen. Un resumen completo de concentraciones recomendadas de formaldehído, abarcaría desde 0,5 a 8,0% aproximadamente, en peso. Se comprenderá que pueden emplearse concentraciones más elevadas, pero no tienen ningún efecto útil. Desde luego, una de las ventajas de esta solicitud es la posibilidad de emplear soluciones de formaldehído relativamente diluidas. Estas soluciones son menos propensas a la pérdida de formaldehído por evaporación, y son más fáciles de manejar, desde el punto de vista de la salud del operario y de su comodidad, que las soluciones más concentradas prescritas en muchos procedimientos anteriores.
- 5.
  - 10.
  - 15.
  - 20.

La concentración de catalizador puede variar considerablemente según la naturaleza del mismo. Normalmente será de entre 0,03 y 0,90 moléculas-gramo/litro aproximadamente, con preferencia entre alrededor de 0,1 y 0,45 moléculas-gramo/litro. Sin embargo, lo que realmente tiene importancia, es la proporción de catalizador depositada sobre la fibra y, para que durante el curado se halle presente la cantidad mínima de formaldehído, la relación

- 25.
- 30.

- 2 JUN 1960

277923



molar de catalizador a formaldehído.

El pH de la solución dependerá del material tratado. La celulosa natural, tal como el algodón, es generalmente más sensible a la degradación ácida y, por tanto, cuando haya de tratarse algodón, ha de utilizarse un pH más elevado que el necesario en el caso de celulosa regenerada. Generalmente, el pH de la solución de tratamiento no ha de ser inferior a 5 para la celulosa regenerada, y no debe ser inferior a 6, para el algodón.

Algunas de las sales antes indicadas, al introducirse en agua con formaldehído, a las concentraciones utilizadas, no proporcionarán los pH de esta proporción. Al utilizarse en este invento, se amortiguan por tanto con preferencia por ejemplo con carbonato sódico, bicarbonato sódico o hidróxido sódico, a un pH de por lo menos 5 y de 6 como mínimo si ha de tratarse algodón.

Aunque el límite superior del pH no es especialmente crítico, algunas de las sales más útiles con este invento, forman precipitados para tipos de pH superiores a 10 por ejemplo.

La temperatura de la solución de tratamiento, no tiene importancia especial. La temperatura ambiente es satisfactoria, aunque pueden utilizarse temperaturas inferiores, para evitar la pérdida de formaldehído.

277923



Normalmente se emplean temperaturas de 15° a 50°C aproximadamente.

5. La concentración de refuerzo, puede variar desde 0,5 a 10% en peso. También en este caso lo importante es la cantidad de reforzador aplicada al tejido más que la concentración en la solución de tratamiento.

10. Las técnicas de manipulación realmente usadas para aplicar la solución o soluciones al tejido, pueden ser cualquiera de las bien conocidas en la técnica, por ejemplo impregnación o rociado. Después de la aplicación del líquido, el tejido se escurre generalmente para eliminar el líquido en exceso y mantener en el tejido entre 120% y 80% del mismo (sobre la base del peso del tejido no impregnado, completamente seco.

15. Después de la impregnación, el material se seca de 30° a 110°C, durante el periodo preciso para reducir el contenido de humedad al 5% en peso, por ejemplo, del material completamente seco, y luego se cura por caldeo a las temperaturas comprendidas entre 110° y 180°C, durante periodos que pueden variar de unos 30 minutos a pocos segundos (por ejemplo 5) .

20. Las temperaturas y el tiempo de curado han de elegirse cuidadosamente, teniendo presente el pH en que se ha realizado el tratamiento, y el catalizador empleado. Así, cuando se ha utilizado un pH de 5, el curado ha de

25.

30.

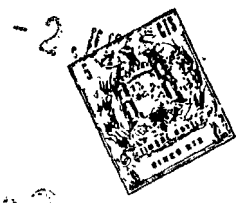


73923

5. realizarse en condiciones suaves entre los límites indicados, o sea, si se utiliza una temperatura elevada, debe usarse un tiempo muy corto, o si se emplea un período largo, la temperatura ha de ser baja, dentro de los márgenes indicados. Si se emplean condiciones de curado más rigurosas, y la impregnación se realizó a un pH reducido, existe el peligro de ablandar el material.

10. Por su naturaleza, la mayoría de los catalizadores son susceptibles de formar hidratos, y dado que este tratamiento implica la aplicación de soluciones acuosas, el catalizador suele depositarse normalmente en forma de hidrato. Con la mayoría de las sales, por  
15. lo menos una parte del agua del hidrato, se desprende durante el curado. Se ha comprobado que durante el desprendimiento de este agua, la reacción celulosa-formaldehído se inhibe o por lo menos se reduce acusadamente. Para evitar esta imbibición o reducción es por tanto  
20. deseable realizar el curado a temperaturas superiores, inferiores o entre los límites en los que el catalizador especial utilizado pierde grandes cantidades de agua de hidratación.

25. Dado que es conveniente llevar a cabo el curado lo más prontamente posible, no se emplean corrientemente temperaturas inferiores a la de deshidratación. Al mismo tiempo, han de evitarse las temperaturas extremadamente  
30. elevadas, por el peligro de deteriorar la ce-



lulos.

277973

- A causa de estos factores, las sales que pueden calentarse a temperaturas intermedias sin evolución o desprendimiento de agua, son extremadamente convenientes como catalizadores, en igualdad de otros factores. Una de
5. las propiedades que hace el cloruro de magnesio especialmente atractivo como catalizador en este procedimiento, es que aunque pierde algo de agua a unos 120°C, existe una zona
10. de temperaturas en la que se desprende relativamente poca agua y el compuesto puede por tanto funcionar eficazmente como catalizador, sin un tiempo de curado prolongado ni una temperatura excesivamente elevada.
15. Las sales de cinc son generalmente más propensas a producir la degradación, que las de magnesio por ejemplo, y cuando el catalizador es un compuesto de cinc ha de ponerse más cuidado en el curado.
20. Al aumentar el pH del tratamiento, pueden usarse condiciones de curado más rigurosas, dentro de los límites indicados, sin afectar adversamente las propiedades del material.
25. Evidentemente las etapas de secado y curado pueden combinarse en un tratamiento único, si se desea.
- Los tejidos tratados de acuerdo con este invento se caracterizan por un tacto más
30. firme que los tejidos sin tratar, y esta



277923

firmeza no es afectada por el lavado. Además tiene propiedades perfeccionadas de resistencia y eliminación de las arrugas tanto en húmedo como en seco, en comparación con los tejidos sin tratar. Normalmente, el ángulo de recuperación o eliminación de las arrugas en húmedo es de 50° a 150° superior y el ángulo de recuperación de las arrugas en seco es de 10° a 70° superior a los del tejido sin tratar. Aunque las propiedades físicas tales como la resistencia a la tensión pueden, en ciertos casos, ser inferiores a las del tejido sin tratar, esta disminución es la que acompaña siempre al enlace cruzado y no se debe a la debilitación o al reblandecimiento de las fibras individuales, como ocurría en los tratamientos anteriores con formaldehído. Las cadenas o ramificaciones de la celulosa, se enlazan cruzadamente como indica la imbibición de agua (que normalmente es del orden de 35 a 60%) y la insolubilidad de la celulosa, después del tratamiento, en el hidróxido cuproamónico.

- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

Este invento se describe con mayor detalle en los ejemplos específicos siguientes:

E j e m p l o - 1:

- 25.
- 30.

277923



durante 5 minutos, se lavaron y se secaron. Las muestras se ensayaron a continuación para la imbibición de agua, contenido de formaldehído y ángulo de eliminación de arrugas, en seco y en húmedo. Los resultados figuran en la tabla I

T A B L A - I.

Muestra	Depósito (% peso tejido)			Mols MgCl 6H <sub>2</sub> O <sup>2</sup> por 10 <sup>2</sup> 0 g de Celulosa	Propiedades del tejido				
	Almidón	MgCl 6H <sub>2</sub> O <sup>2</sup>	HCHO		% HCHO fijado	WI% <sup>1</sup>	GRA <sup>2</sup> seco	(W+F) <sup>2</sup> húmedo	Rigidez
1	0.5	5.5	5.55	0.0271	2.00	40.2	231	261	0.98
2	1.0	5.5	5.55	0.0271	2.20	41.0	227	275	1.05
3	2.5	5.5	5.55	0.0271	1.76	39.9	233	260	1.14
4	-	-	-	-	-	-	195	145	0.50

(Control)

1) WI% = Imbibición agua. Ver Journal of the Society of Dye-ers and Colourists, Oct. 1948 p. 331

2) GRA<sup>2</sup> (W+F) = Angulo eliminación arrugas (urdimbre + trama ). Ver ASTM Designación D1295-53T

10. 3) Rigidez = Longitud doblado deterioro. Ver ASTM Designación D 1388-55T

E j e m p l o - 2.

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1, utilizando distintas proporciones de gelatina, en lugar de almidón. Los resultados figuran en la tabla II



T A B L A - II.

277923

Muestra	Depósito (% peso tejido) Gelatina	MgCl <sub>2</sub> 6H <sub>2</sub> O	HCHO	Mols MgCl <sub>2</sub> 6H <sub>2</sub> O por 100 g de Celulosa	Propiedades del tejido				
					%HCHO fijado	WI% <sup>1</sup>	CRA <sup>2</sup> seco	(W+F) <sup>2</sup> húmedo	Ri- gi- dez
1	1.0	5.5	5.55	0.0271	2.20	39.9	206	271	1.52
2	1.0	5.5	7.40	0.0271	2.60	37.8	243	273	1.35
3	2.5	5.5	5.55	0.0271	1.59	43.1	203	273	1.50

E j e m p l o - 3.

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1, utilizando poliacrilamida. Los resultados figuran en la tabla III.

T A B L A - III

Muestra	Depósito (% peso te- jido) Poliacri- lamida	MgCl <sub>2</sub> 6H <sub>2</sub> O <sup>2</sup>	HCHO	Mols MgCl <sub>2</sub> 6H <sub>2</sub> O <sup>2</sup> por 10 <sup>2</sup> g de Celulosa	Propiedades del tejido				
					%HCHO fijado	WI% <sup>1</sup>	CRA <sup>2</sup> seco	(W+F) <sup>2</sup> húme- do	Ri- gi- dez
1	0.5	4.5	1.85	0.0222	0.72	51.3	175	240	1.23
2	0.5	5.5	5.55	0.0271	2.10	37.8	217	252	1.08
3	1.0	5.5	5.55	0.0271	2.30	39.4	211	274	1.39
4	2.0	4.5	1.85	0.0222	0.92	50.9	164	270	1.81
5	2.0	5.5	5.55	0.0271	1.30	44.0	200	284	1.88
6	4.0	5.5	5.55	0.0271	1.70	48.5	168	289	2.13



Ejemplo - IV 277923

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1, utilizando alcohol polivinílico.

- Los resultados figuran en la tabla IV
5. cuyo estudio pone de relieve que el alcohol polivinílico, por ser algo más flexible y elástico que el almidón, por ejemplo, no proporciona una rigidez tan acusada como éste, ni un ángulo de eliminación de arrugas, en humedo, tan elevado como el
10. almidón primitivamente usado.

T a b l a - IV.

Muestra	Depósito (% peso tejido)			Mols MgCl <sub>2</sub> 6H <sub>2</sub> O <sup>2</sup> por 100 g de ce- lulosa	Propiedades del tejido				
	Alcohol polivini- lico	MgCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	HCHO		% HCHO fijado	WI%	CRA <sup>2</sup> (W+F) seco humedo	Rigidez	
1	2.5	4.5	1.85	0.0222	0.59	52.5	192	217	0.55
2	2.5	5.5	3.70	0.0271	0.93	52.9	200	227	0.55
3	2.5	5.5	5.55	0.0271	1.61	40.9	219	242	0.65
4	2.5	5.5	7.40	0.0271	1.98	36.6	226	261	0.65

Ejemplo - 5.

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1, utilizando dihaldehid-almidón.

Los resultados figuran en la tabla V



Tabla - V.

277023

Muestra	Deposito (% peso tejido)			Mols MgCl <sub>2</sub> 6H <sub>2</sub> O <sup>2</sup> por 100 g de ce- lulosa	Propiedades del tejido				
	Dialde- hido almidón	MgCl <sub>2</sub> 6H <sub>2</sub> O <sup>2</sup>	HCHO		% HCHO fijado	WI% seco	CRA% humado	(WAF)	Rigidez
1	2.5	4.5	1.85	0.0222	0.55	51.0	223	199	0.53
2	2.5	5.5	3.70	0.0271	0.96	44.4	253	200	-
3	2.5	5.5	5.55	0.0271	1.36	41.8	261	217	0.50
4	2.5	5.5	7.40	0.0271	2.33	35.8	277	211	0.50

Ejemplo - VI.

Para demostrar la estabilidad, en el lavado, de los terminados de acuerdo con este invento, muestras de tejido de rayon, sometidas a los mismos, se lavaron con detergente Tide, diez veces en una lavadora doméstica Frigidaire. Se midió la rigidez (longitud de doblado) después de los lavados 1<sup>o</sup>, 5<sup>o</sup> y 10<sup>o</sup> y se comparó con la de antes del lavado. En gracia a la ulterior comparación, se aplicó la misma cantidad de reforzador, sin formaldehído de enlace cruzado. Los resultados figuran en la tabla VI.

Tabla - VI.

Muestra	Aditivo	% de aditivo	WI% (por- cen- taje imbibi- ción agua	% formal- dehído fijado	Longitud doblado deterio- ro después lavado			
					0	1	5	10
1	almidón	1	50.8	0.72	0.90	1.10	1.01	1.17
2	"	1	37.6	1.72	1.23	1.23	1.16	0.96
3	"	1	sin formaldehído.		1.18	0.87	0.86	0.71

277923



4	Gelatina	1	53.8	0.87	0.89	1.43	1.34	1.41
5	"	1	41.6	1.82	1.48	1.49	1.58	1.40
6	"	1	Sin formaldehido	1.12	0.69	0.69	0.69	0.64
7	Poliacrilamida	1	51.0	0.71	1.68	1.62	1.66	1.58
8	"	1	39.5	1.84	1.65	1.65	1.56	1.50
9	"	1	Sin formaldehido	1.51	0.88	0.78	0.78	0.66

**N O T A**

Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento se refiere a una solicitud de patente presentada en Norteamérica con fecha 2 de junio de 1961 n° 114.313, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita lar. Certificado de Adición en España: " MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL N° 264.886, CONCEDIDA EL 22 DE FEBRERO DE 1961, POR " PROCEDIMIENTO PARA REALIZAR LA REACCION DE CELULOSA, EN FIBRAS O DE OTRA FORMA, CON FORMALDEHIDO"; caracterizándose por lo siguiente:



- 1<sup>a</sup>.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal n<sup>o</sup> 264.886, concedida el 22 de febrero de 1961, por " Procedimiento para realizar la reacción de celulosa, en fibras o de otra forma, con formaldehído, caracterizadas por comprender el impregnar la celulosa con: (a) agua; (b) formaldehído; (c) por lo menos 0,003 de molécula-gramo, por 100 g de celulosa, de un catalizador constituido por una sal metálico soluble, como mínimo en la proporción de 0,03 de molécula-gramo por litro, en agua a 20°C, y de un pH de 5 y es sulfato de zinc o una sal de un metal del Grupo II con un ácido monobásico que se ionice en la proporción del 50% como mínimo, en una solución acuosa normal, a 18°C; y (d) por lo menos 0,5 g., por 100 g. de celulosa, de un material de refuerzo, formador de película, polímero, susceptible de reaccionar con formaldehído la impregnación con formaldehído, catalizador y agua, se realiza a un pH de 5 por lo menos, y la relación molecular de catalizador a formaldehído, es, como mínimo, de 1:17 y luego se seca y calienta la celulosa impregnada.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- 2<sup>a</sup>.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizado porque la celulosa textil es una tela tejida, de punto o "no tejida", o papel.
- 3<sup>a</sup>.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 2<sup>a</sup>, caracterizado porque la celulosa es celulosa regenerada.

277923



- 4ª.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 2ª, caracterizado porque la celulosa se halla en forma de algodón.
5. 5ª.- Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones 1ª á 4ª, caracterizado porque el catalizador es una sal de magnesio, calcio, estroncio, bario, cadmio o zinc con un ácido inorgánico.
10. 6ª.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 5ª, caracterizado porque el catalizador es cloruro de magnesio.
15. 7ª.- Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones 1ª á 6ª, caracterizado porque el material reforzador es un polímero sintético, soluble de gran peso molecular.
20. 8ª.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 7ª, caracterizado porque el material reforzador es alcohol polivinílico, un éter polivinílico o poliacrilamida.
25. 9ª.- Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones 1ª á 8ª, caracterizado porque el material reforzador es un producto natural o un derivado del mismo.
30. 10ª.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 9ª, caracterizado porque el material reforzador es almidón o un derivado de éste, dextrano o un derivado del mismo, gelatina, una goma natural, caseína, proteína de soja, albúmina, algina o un éter de celulosa.

277923



5. II<sup>a</sup>.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 264.886, concedida el 22 de febrero de 1961, por " Procedimiento para realizar la reacción de celulosa, en fibras o de otra forma, con formaldehído"; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

Esta memoria consta de veinticuatro hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, - 2 JUN 1962

LIBCO, S.A.

J. GOMEZ ACEBO Y MODET