

312835



PATENTE DE INVENCION

Your Case No. 20.277.

Memoria Descriptiva

sobre

"PROCEDIMIENTO PARA EL TRATAMIENTO DE TEXTILES
CELULOSICOS CON NUEVOS AMINOPLASTOS".

Solicitante: AMERICAN CYANAMID COMPANY, entidad norteamericana,
residente en Berdan Avenue Township of Wayne, Es-
tado de New Jersey, EE. UU. de A.

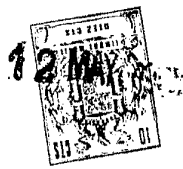
=====

Esta invención se relaciona con una nueva
clase de aminoplastos, con su procedimiento de pre-
paración y con su uso como agentes inarrugables en
los materiales textiles celulósicos. Más particular-
5. mente, se relaciona con compuestos de poli(metilolami-



do) que contienen cuando menos un grupo carboxi, con su procedimiento de preparación, con su uso en materiales textiles celulósicos y con los materiales textiles celulósicos tratados de esta manera.

5. Muchos acabados textiles se han descrito anteriormente como siendo "resistentes al arrugamiento", de "cuidado mínimo", de "escurrirse-secarse", de "lavar-y-usar" y otros términos semejantes. El tipo aminoplasto de reactivos o resinas, es decir, las poli(N-metilol)amidas, son bien conocidas y se emplean extensamente en la preparación de dichos acabados. Estos aminoplastos, conocidos para usarse a fin de lograr dichos acabados, producen propiedades inarrugables excelentes, pero algunas veces el acabado no es durable a las lavadas con ácido o las telas tratadas, sufren una pérdida en la resistencia a la tracción, cuando se exponen al cloro, por ejemplo de los blanqueados de hipoclorito de sodio seguidos del prensado de la plancha caliente o planchado.
10. Esta pérdida en la resistencia a la tracción, es particularmente seria después de que la tela se ha lavado en lavanderías comerciales que se emplean una operación de acidulado de ácido. Se han sugerido varios materiales y procedimientos anteriormente, para disminuir la pérdida de resistencia debido a la retención de cloro, pero ningunos hasta la fecha han demostrado ser enteramente satisfactorios.
- 15.
- 20.
- 25.



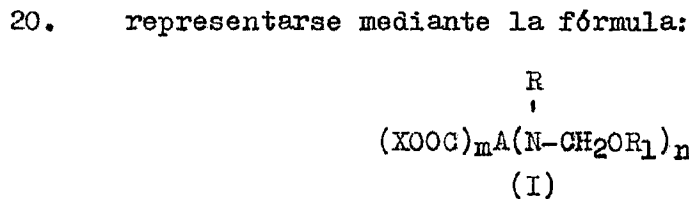
Consecuentemente, un objeto de la presente invención es proporcionar una nueva clase de compuestos y un procedimiento para emplear los mismos en los materiales textiles celulósicos, mediante los cuales el material

5. tratado de esta manera está caracterizado por un alto orden de resistencia al arrugamiento y recuperación al arrugamiento, cuyo acabado es durable a las lavadas con ácido y cuyo acabado da por resultado un material que está caracterizado por pérdida relativamente pequeña

10. en la resistencia a la tracción debido al blanqueado de cloro, cuando se plancha en caliente, o se somete al socarramiento subsecuente al blanqueado de cloro o se somete a los acidulados de ácido y a los tratamientos semejantes.

15. Estos y otros objetos y ventajas de la presente invención se harán más evidentes a partir de la descripción detallada de la misma que se da a conocer a continuación.

De conformidad con la presente invención, se proporciona una clase novedosa de compuestos que pueden representarse mediante la fórmula:



en donde A es el residuo de una amida orgánica carboxilada; X se selecciona del grupo que consiste de hidrógeno, alquilo y un átomo o grupo formador de sal monovalente; R se selecciona del grupo que consiste de hidrógeno, alquilo ó -CH₂OR₁; R₁ se selecciona del grupo

25.

12235



que consiste de hidrógeno y de alquilo inferior; m es un valor positivo de aproximadamente 0.2 y mayor, aún cuando de preferencia es de por lo menos 1; n es normalmente cuando menos 2, pero puede ser 1 cuando R es

5. $-CH_2 OR_1$; N es nitrógeno del tipo de amida; y $m + n$ es igual a la valencia de A.

Como se ha anotado anteriormente, m es un valor positivo de aproximadamente 0.2 y mayor, aún cuando de preferencia es un valor de cuando menos 1. Se apreciará que siendo el valor mínimo para m aproximadamente de 0.2 y superior, es un valor promedio que puede obtenerse, por ejemplo, mezclando un compuesto en donde m es cero. Evidentemente, el valor de 0.2 podría también referirse a un valor analítico promedio para

10. los grupos $(XOOC-)$, para cualquier producción determinada del lote de producto.

Como se ha anotado anteriormente, la invención se relaciona además con el procedimiento para aplicar los compuestos de la fórmula anterior a los materiales textiles celulósicos y a los materiales textiles tratados de esta manera.

15. 20.

Con respecto a la Fórmula I anterior, el radical A, puede variarse ampliamente. De esta manera, puede ser un radical policarbonilo que tiene como un

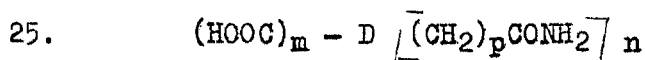
25. núcleo un grupo de átomos, ya sea de cadena recta o cíclicos, ya sea homogéneos o heterogéneos, y ya sea alifáticos o aromáticos. Los ejemplos de dichos grupos



de átomos son los radicales trivalentes derivados de los alcanos, tales como etano, propano, butano y otros semejantes. Los alcanos cíclicos tales como los ciclohexanos; los hidrocarburos aromáticos, tales como benceno, tolueno y otros semejantes. En segundo término, el radical A puede ser el núcleo de una triazina ó de pirimidina.

Los átomos de nitrógeno en los compuestos de la Fórmula I, son el tipo de amida, es decir, a los cuales puede hacerse referencia como los compuestos del tipo A, que son parte de un grupo carboxamida (carbamoilo). De esta manera, $-CO-N <$, ó pueden ser de la clase a que se hace referencia como del tipo B, en donde el átomo de nitrógeno es parte de los agrupamientos, tales como $-N=C-N <$. Los tipos de carboxamida son las amidas de los ácidos carboxílicos, e incluyen no sólomente las amidas del tipo acetamida, sino que también urea, ureas cíclicas, urones, triazonas, y otras semejantes. El segundo tipo, ó el tipo B, están representadas mediante las aminotriazinas y las aminopirimidinas.

Por lo general, los compuestos del tipo A discutidos en lo que antecede, pueden caracterizarse mediante la fórmula:

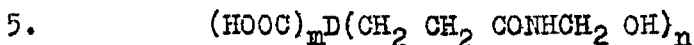


en donde p es 0 ó un número entero pequeño, siempre y cuando los radicales $\bar{ } \bar{ }$ estén fijados a los diferentes



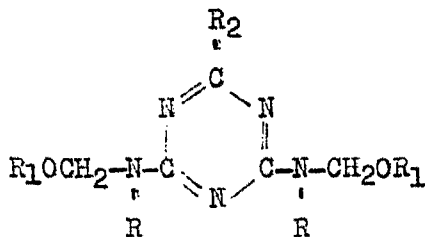
átomos de D cuando p es 0.

Los compuestos del tipo A preferido pueden ser representados mediante la fórmula



en donde D, como en el caso anterior, es un núcleo que tiene una valencia de cuando menos 3, tal como un nitrógeno o un residuo de hidrocarburo de cadena corta, y m y n son como se ha identificado anteriormente.

10. Con respecto a los compuestos del tipo B de la presente invención, los compuestos preferidos pueden ser representados mediante la fórmula



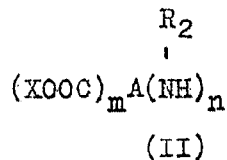
en donde R se selecciona del grupo que consiste de hidrógeno, alquilo, carboxialquilo y $-\text{CH}_2 \text{OR}_1$; R_1 se

15. selecciona del grupo que consiste de hidrógeno y alquilo; y R_2 se selecciona del grupo que consiste de hidrógeno, alquilo, carboxialquilo y $\text{N}-\text{CH}_2 \text{OR}_1$ siempre y cuando la molécula contenga por lo menos un grupo carboxi.

20. Los compuestos de la fórmula general que am-



paran los compuestos de ambos tipo A y tipo B de esta invención y en donde R₁ es hidrógeno, pueden prepararse haciendo reaccionar una amida de la fórmula



5. en donde R₂ se selecciona del grupo que consiste de hidrógeno y alquilo, con formaldehído bajo condiciones ácidas, neutras o alcalinas, de preferencia bajo condiciones alcalinas.

10. Los compuestos de metilol de la Fórmula I ó los condensados de formaldehído de las amidas dadas a conocer en la Fórmula II anterior, pueden alquilarse haciéndose reaccionar con un alcohol y de preferencia los alcoholes alifáticos inferiores, tales como metanol, etanol, propanol, butanol y semejantes en presencia de un ácido. De esta manera, pueden prepararse los compuestos de la Fórmula I en donde R₁ es alquilo.

15. Los compuestos de la fórmula II que producirán los productos del tipo A incluyen las monocarboxi-dicarboxamidas, dicarboxi-dicarboxamidas, monocarboxi-tricarboxamidas, y otros productos semejantes.

20. Las monocarboxi-dicarboxamidas alifáticas, no cíclicas, representativas, incluyen el ácido 2,3-



dicarbamoilpropiónico (mediante carbamoilo se quiere dar a entender $-\text{CO}-\text{NH}_2$), el ácido 2,4-dicarbamoil-2-metilbutírico, el ácido 2,3-dicarbamoil-3-metil-4-fenilbutírico, el ácido 4,4-dicarbamoilbutírico, el

5. ácido 2,4-dicarbamoil-2-metilvalérico, el ácido 2,4-dicarbamoil-2-etilhexanóico, el ácido 2,3-dicarbamoil-3-feniloctanóico, la diamida del ácido cítrico, la - diamida del ácido tricarbálico y otros semejantes.

Las dicarboxi-dicarboxamidas alifáticas no

10. cíclicas representativas, incluyen el ácido 2,3-dicarbamoil-succínico, ácido 2,3-dicarbamoil-2-metilsuccínico, ácido 2,4-dicarbamoil-3-metil-glutárico, ácido 2,3-dicarbamoil-3,4-dimetilglutárico, ácido 2,4-dicarbamoil-3-pentilglutárico, ácido 4,4-dicarbamoil-pimélico, ácido 2, 3-dicarbamoilmaléico, ácido

15. bis(carbamoilmetil)malónico, ácido bis (2-carbamoiletíl)malónico, ácido bis(4-carbamoilbutil)malónico, y otros semejantes.

Las monocarboxitricarboxamidas alifáticas no

20. cíclicas representativas incluyen el ácido 2,4,4-tricarbamoilbutenóico, ácido 2,5,5-tricarbamoil-2-pentenoico, ácido 2,2-bis(2-carbamoiletíl)malonámico, y otros semejantes.

Las carboxamidas alifáticas no cíclicas representativas que contienen nitrógeno en el núcleo incluyen ácido N-carbamoilmetil-N-(2-carbamoiletíl)-3-aminopropiónico, ácido 3-bis [(2-carbamoiletíl)-amino]

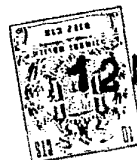


- propiónico, ácido 2- [bis(2-carbamoiletíl)amino] pro-
piónico, ácido 2- [bis(2-carbamoiletíl)amino] -suc-
cínico, ácido 2,2-diureidoacético, ácido 2- [bis(2-
carbamoiletíl)amino] butírico, ácido 2- [bis-(2-car-
bamoiletíl)amino] -3-metilbutírico, ácido N,N-bis(2-
5. carbamoiletíl)fumarámico, ácido N,N-bis(2-carbamoil-
etil)-glutámico, N,N-bis(carbamoiletíl)glicina, N,N-
bis(carbamoiletíl)glicina, N-(1,1-dicarbamoiletíl)
glicina, ácido N,N-bis(2-carbamoiletíl)maleámico, áci-
do N,N-bis(2-carbamoiletíl)succinámico, ácido 5- [bis
10. (2-carbamoiletíl)amino] valérico, y otros semejantes.

- Las carboxamidas cíclicas alifáticas repre-
sentativas incluyen 4-carboximetil-5-metil-2-imida-
zolidinona, 4-(3-carboxipropil)-5-metil-2-imidazoli-
15. dinona, 4-carboxi-2-imidazolidinona, 4,5-dicarboxi-2-
imidazolidinona, 4-(6-carboxihexil)-2-imidazolidinona,
4-(17-carboxiheptadecil)-5-metil-2-imidazolidinona,
4-carboxitrimetilenourea, 4,5-dicarboxitrimetilenourea,
y otros semejantes.

20. Las carboxamidas aromáticas representati-
vas incluyen ácido 1,2-dicarbamoil-4,5-bencenodicar-
boxílico, ácido tricarbamoilbencenotricarboxílico,
ácido 2,5-dicarbamoiltereftálico, y otros semejantes.

- Los compuestos de la fórmula II que propor-
25. cionan productos del tipo B incluyen las triazinas y
las pirimidinas; todos los siguientes compuestos del
tipo B, o sus ésteres son conocidos.



Las triazinas representativas incluyen 2-carboximetiltio-4,6-diamino-s-triazina, 2-(1-carboxietilamino)-4,5-diamino-s-triazina, 2-(3-carboxipropilamino)-4,6-diamino-s-triazina, 2-(2-carboxifenilamino)-4,6-diamino-s-triazina, 2-(2-carboxifenil)-4,6-diamino-s-triazina, 2-(1-carboxipropiltio)4,6-diamino-s-triazina, 2-(1-carboxietiltio)-4,6-diamino-s-triazina, 2-carboximetil-4,6-diamino-s-triazina, 2-carboximetil-4,6-diamino-s-triazina, 2-(2-carboxietil)-4,6-diamino-s-triazina, 2-(8-carboxioctil)-4,6-diamino-s-triazina, y otros semejantes.

Las pirimidinas representativas incluyen 4-(carboximetiltio)-2,6-diaminopirimidina, 5-(p-carboxifeniloxi)-2,6-diaminopirimidina, 4-(2-carboxietiltio)-2,6-diaminopirimidina, 5-carboximetil-6-metil-2,4-diaminopirimidina, 4-carboxi-2,6-diaminopirimidina y otras semejantes.

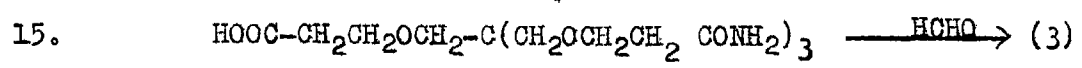
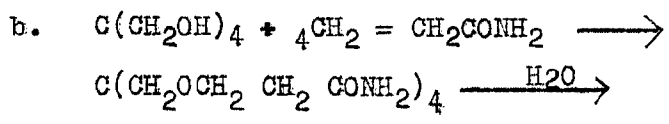
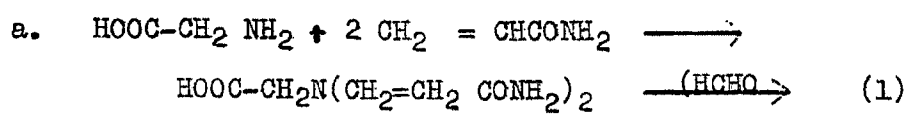
Según se ha anotado en lo que antecede, una clase de compuestos particularmente preferida que queda dentro del alcance de la fórmula I, son aquellos que contienen grupos de propionamida N-metilolados, es decir grupos -CH₂ - CH₂-CO-NH-CH₂ OH, y, desde luego, uno ó más grupos carboxi. Típicos de dichos compuestos son

- (1) HOOC-CH₂-N(CH₂CH₂CONHCH₂ OH)₂
 - (2) (alquilOOC)₂C(CH₂CH₂CONHCH₂OH)₂
 - 25. (3) HOOC-CH₂CH₂-O-CH₂-C(CH₂-O-CH₂CH₂CONHCH₂OH)₂
 - (4) (alquilOOC)₂-C-CH₂ CH₂ CONHCH₂ OH
- $$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ | \\ (\text{alquilOOC})_2\text{-C-CH}_2 \text{ CH}_2 \text{ CONHCH}_2 \text{ OH} \end{array}$$



Hay disponibles dos métodos generales para hacer las amidas que se usan en la preparación de los compuestos de (1) y (4). En el primer método, los compuestos apropiados que contienen hidrógenos reactivos se hacen reaccionar con las acrilamidas. Si el compuesto original que tiene los hidrógenos reactivos no contiene un grupo carboxi, uno o más de los grupos carbamoilo entonces se hidrolizan en un grupo carboxi. Este procedimiento se muestra para compuestos del tipo re-

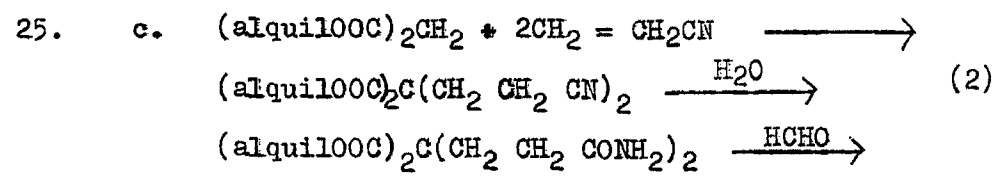
- 5.
- 10.



El segundo procedimiento, un compuesto apropiado que contiene los hidrógenos reactivos se hace reaccionar con acrilonitrilo. Los grupos nitrilo entonces se hidrolizan en sus grupos carbamoilo, y, si es necesario, uno o más se hidrolizan adicionalmente en un grupo carboxi.

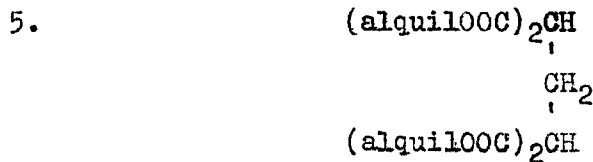
- 20.

Este procedimiento se muestra para los compuestos de la fórmula (2) que se da a conocer en lo que antecede.

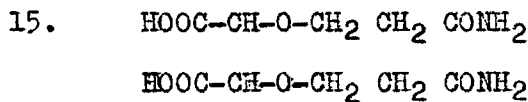
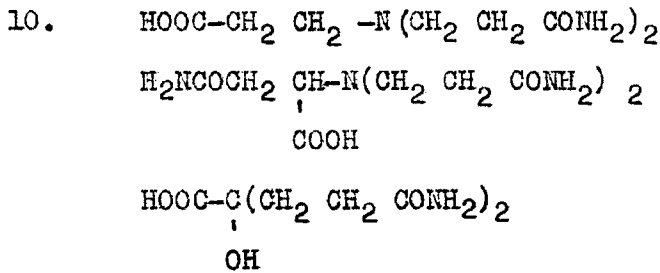




Los compuestos de la fórmula (4) dada a conocer en lo que antecede pueden prepararse de manera semejante a aquella usada para preparar aquellos de (2), el material de partida teniendo la fórmula general



Otros compuestos de carboxi que contienen grupos de propionamida se tipifican mediante las siguientes fórmulas:



Como se ha indicado en lo que antecede, las amidas pueden metilolarse de conformidad con los procedimientos estandar y en soluciones acuosas empleando formaldehído y de preferencia un reactivo alcalino, tal como por ejemplo hidróxido de sodio o de potasio.

No es necesario aislar los productos de esta invención antes de la aplicación a los materiales textiles y pueden aplicarse a dichos materiales a partir de soluciones acuosas que tienen un pH comprendido entre 3 y 6 y de preferencia entre 4 y 4.5 empleando catalizadores de curación estandar que actúan con ácido

25.



a temperaturas elevadas para fijar el acabado en el material.

- Los compuestos de esta invención pueden aplicarse a un material textil celulósico y, de preferen-
5. cia a una tela de algodón mediante cualesquiera de las técnicas bien conocidas, tales como por ejemplo, rociadura, sumersión, inmersión, impregnación y otros semejantes en tales cantidades como para aplicar entre 1 y aproximadamente 25 por ciento y, en algunos
10. casos mayores cantidades de la composición de esta invención, basados en el peso seco de la tela. Dentro de ciertos límites, la cantidad del reactivo aplicada, depende del tipo específico de la tela que se está tratando. De esta manera, al tratar una tela que consis-
15. te de fibras de algodón, la concentración de 1 hasta aproximadamente 25 por ciento y, de preferencia entre 3 y 10 por ciento de sólidos de resina basados en el peso seco de la tela, son las cantidades que se utilizan.
20. Normalmente la composición resinosa se aplica a un catalizador de curación o a un acelerador. El catalizador utilizado puede estar exento de ácido, de sales ácidas de sales de alcanolamina, de sales de metal y otras semejantes. La concentración del catalizador empleado puede variar de aproximadamente 0.1
25. hasta aproximadamente 25 por ciento o mayor, basado en el peso del reactivo, dependiendo del tipo de ca-



- talizador específico empleado. De esta manera, por ejemplo, puede emplearse entre aproximadamente 0.1 y aproximadamente 10 por ciento de un ácido libre, tal como ácido fosfórico, tartárico, oxálico o semejantes,
5. mientras que en el caso de cloruro de amonio se usan cantidades entre 0.5 y aproximadamente 10 por ciento. En el caso de las sales de amina incluyendo las sales de alcanolamina, tales como el clorhidrato de dietanolamina, son muy útiles de aproximadamente 1.0 hasta
10. aproximadamente 10 por ciento, mientras que con respecto a las sales tales como el cloruro de magnesio, cloruro de zinc, nitrato de zinc y cloruro de aluminio, se emplean satisfactoriamente cantidades comprendidas entre aproximadamente 5 y 25 por ciento. En todos los
15. casos, la concentración del catalizador está basado en el peso de los sólidos de resina empleados.

- Siguiendo la aplicación del reactivo y del catalizador de curación a la tela textil, el material se somete a operaciones de secado y de curación para
20. efectuar las propiedades de control de encogimiento y de resistencia al arrugamiento. La operación de secado y de curación puede llevarse a cabo en una sola etapa o en etapas separadas. Las temperaturas a las cuales son efectivas las operaciones de secado y de curación
25. varían ampliamente y son influenciadas hasta cierto grado mediante el tipo del catalizador empleado. Normalmente, la escala de temperatura se amplía desde aproximada-

312037



mente 82°C., hasta aproximadamente 232°C. y aún más elevada. Hablando en términos generales, el tiempo de la operación de secado y/o de curación es inversamente proporcional a la temperatura empleada y desde luego es influenciado por si se emplean etapas separadas o combinadas de secado y de curación.

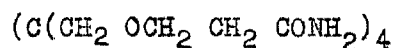
Generalmente, cuando el secado y la curación se llevan a cabo en una operación combinada, puede emplearse un tiempo desde aproximadamente 1 minuto hasta aproximadamente 10 minutos, a temperaturas de aproximadamente 232°C., hasta 121°C., respectivamente. Cuando la tela se ha secado preliminarmente a la curación, se han utilizado satisfactoriamente tiempos de curación dentro del orden de 5 minutos, hasta aproximadamente un cuarto de minuto a una temperatura comprendida entre 121°C., a 232°C, respectivamente.

A fin de ilustrar la presente invención, se proporcionan los siguientes ejemplos principalmente a modo de ilustración. Ningunos detalles o enumeraciones específicas contenidos en los mismos deben interpretarse como limitaciones en la presente invención con la excepción de como aparecen en las cláusulas anexas. Todas las partes y porcentajes son en peso a no ser que se indique claramente lo contrario.

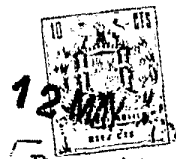
25.

EJEMPLO 1

TETRAKIS (2-CARBAMOILETOXIMETIL)METANO



3425



(A) Tetra(2-carbamoilettoximetil)metano [Patente

de los Estados Unidos Número 2, 359,708; hidrólisis de tetrakis (2-cianoetoximetil)metano] se purifica mediante recristalización de metanol y luego de dimetilformamida

5. para proporcionar cristales que funden a temperatura de 158° a 160°C.

Análisis:

Calculado para C₁₇H₃₂N₄O₈: C, 48.5; H, 7.6; N, 13.3; O, 30.5

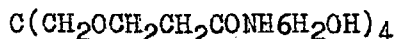
Encontrado: C, 47.2; H, 7.7; N, 13.3; O, 31.0

10. (B) A una mezcla de 800 partes de butanol terciario, 230 partes (1.7 moles) de pentaeritritol y 108 partes de hidróxido de tetraetilamonio acuoso al 25 por ciento a temperatura de 40° a 45° C., se añaden 720 partes (10.1 moles) de acrilamida. Después de un período de
15. reacción de 2 horas a temperatura de 45° a 50° C., el producto precipitado se separa por filtración y se lava con acetona. Cuando se recristaliza de dimetilformamida, el tetrakis(2-carbamoilettoximetil)metano funde a temperatura de aproximadamente 155° a 158° C.

20.

EJEMPLO 2

TETRAKIS [2-(N-METILOLCARBAMOIL)ETOXIMETIL] METANO



El pH de una mezcla de reacción que comprende
25. 119 partes de formalina al 44 por ciento (1.74 moles de formaldehído), 120 partes de agua y 150 partes (0.36 moles) de tetrakis (2-carbamoiletoxi)metano [producto del Ejemplo 1 (A)], a temperatura de 50° C., se ajusta a



10.0 añadiendo aproximadamente 4.5 partes de hidróxido de sodio acuoso al 50 por ciento. Después de 45 minutos, el análisis para el formaldehído sin reaccionar indica que han reaccionado 3.92 moles de formaldehído por mol de amida. El pH entonces se ajusta con ácido nítrico hasta aproximadamente 7.5.

El análisis mostró que el producto final contenía 0.15 moles de $-COOH$ por mol de la amida usada.

EJEMPLO 3

10. El producto de la solución del Ejemplo 2 se aplica a percal de algodón de 80 x 80 a un nivel de sólidos del 5 por ciento (sobre el peso de la tela). La aplicación se hace mediante un procedimiento de impregnación estandar a partir de un baño de impregnación acuosa de un pH de 4.0 que contiene 12 por ciento de cloruro de magnesio basado en los sólidos de resina. La tela tratada se seca a temperatura de 107°C., durante 1 minuto y luego se calienta a temperatura de 177°C., durante 1.5 minutos. La tela se lava a continuación usando agua caliente que contiene 1 por ciento de carbonato de sodio y 0.5 por ciento de un agente surfactante no iónico (el producto de condensación de nonilfenol y aproximadamente 9.5 moles de óxido de etileno) y se seca a temperatura de 107°C.

La recuperación al arrugamiento (urdimbre total más trama) de las telas tratadas y no tratadas,

312333



se mide en grados mediante el Método de la Prueba Tentativa 66-1959T de la Asociación Americana de Químicos y Coloristas Textiles.

5. La pérdida de la resistencia a la tracción debido a la retención de cloro seguida de socarramiento se mide mediante el Método de Pruebas Estandar - 92-1962 de la Asociación Americana de Químicos y Coloristas Textiles.

10. La pérdida de la resistencia debido a la retención de cloro, se repite después de que las telas se someten a una operación de depuración de ácido para simular las lavadas comerciales repetidas, en donde se emplean acidulaciones de ácido. En la operación de depuración la tela se sumerge durante 20 minutos en agua, a temperatura de 49° C., que contiene 5 por ciento de urea y 0.5 por ciento de ácido fosfórico. Las telas entonces se enjuagan en agua a temperatura de 27° C., en una solución de carbonato de sodio acuoso al 0.1 por ciento a temperatura de 27° C.,
15. y en agua nuevamente, y finalmente se secan planchándose.
- 20.

Los resultados se muestran en el Cuadro I.

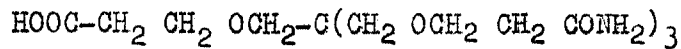
CUADRO I



	Recupera- ción al g rrugamiento	Resistencia a la tracción		Socarramiento de cloro		
		Inicial Kgs.	Socarra- miento Kgs.	Antes de depuración de ácido	Después de depu- ración de ácido	Inicial Kgs.
5. No trata- da	189 ^g	25.42	24.52		25.88	25.42
Tratada	255 ^g	14.98	0		16.34	0

10. EJEMPLO 4

(2-CARBOXIETOXIMETIL)-TRIS(2-CARBAMOILETOXIMETIL)METANO

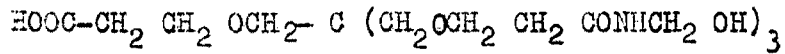


15. A una solución caliente de 210 partes (0.5 moles) de tetrakis (2-carbamoiletoximetil)metano [producto del Ejemplo 1 (B)] en 300 partes de agua, se añaden aproximadamente 120 partes de hidróxido de sodio acuoso de concentración de 5 Normal. La mezcla de reacción entonces se destila al vacío mientras que se recoge el destilado. Se agrega agua adicional a la mezcla de reacción, según se requiera. La destilación se continúa hasta que el análisis de la mezcla de reacción indica la presencia de la cantidad teórica (0.5 moles) del compuesto de carboxi. La titulación del destilado demuestra la presencia de 0.5 moles de amoniaco. La mezcla de reacción se usa en el Ejemplo 5.

25. EJEMPLO 5

(2-CARBOXIETOXIMETIL)-TRIS [2-(N-METILOLCARBAMOIL)-ETOXIMETIL] METANO

312835



5. La solución del producto del Ejemplo 4, que contiene 0.5 moles de (2-carboxietoximetil)-tris(2-carbamoilettoximetil)metano, y 136 partes de formalina al 44 por ciento (2.0 moles de formaldehído) se hacen reaccionar a temperatura de 25° a 35° C., durante tres horas. El pH entonces se ajusta hasta aproximadamente 3.0 con ácido clorhídrico.

EJEMPLO 6

10. La solución del producto del Ejemplo 5 se aplica a un percal de algodón de 80 x 80 a un nivel de sólidos de 5 por ciento (sobre base de la tela) mediante el procedimiento del Ejemplo 3, con la excepción de la curación del acabado que en este Ejemplo se hace a temperatura de 177° C., durante 1 minuto. La tela tratada se prueba, mediante los procedimientos del Ejemplo 3. Los resultados se muestran en el Cuadro II.

		<u>CUADRO II</u>				
20.	Tela	Recuperación al arrugamiento	Resistencia a la tracción		Socarramiento de Cloro	
			Antes de la depuración de ácido		Después de depuración de ácido	
			Inicial Kgs.	Socarramiento, Kgs.	Inicial Kgs.	Socarramiento, Kgs.
25.	No tratada	196°	24.97	24.06	26.33	25.42
	Tratada	260°	10.90	13.17	13.62	12.71

Estos resultados deben compararse con aque-



llos obtenidos en el Ejemplo 3, para demostrar el efecto benéfico de que haya un grupo de carboxi presente.

EJEMPLO 7

5. METILOLACION DE TETRAKIS (2-CARBAMOILETOXIMETIL)-
METANO CRUDO

- Una mezcla que comprende 100 partes de tetrakis-(2-carbamoilettoximetil)metano crudo (obtenido mediante el procedimiento de la Patente de los Estados Unidos número 2,359,708, es decir, se omite la etapa de recristalización del Ejemplo 1 (A), 79 partes de formalina al 44 por ciento y 80 partes de agua se ajustan a temperatura de 48° a 50° C., y un pH de 10 añadiendo 3.8 partes de hidróxido de sodio acuoso
10. al 50 por ciento. Después de aproximadamente 1.5 horas el análisis para el formaldehído sin reaccionar indica que han reaccionado 3.7 moles de formaldehído por mol de amida. El pH entonces se ajusta hasta 7.0 con ácido nítrico. El análisis indica la presencia
15. de grupos de carboxi equivalentes a 0.27 moles de (2-carboxietoximetil)-tris [2-(N-metilolcarbamoil)-etoximetil] metano por mol de amida. (En otras palabras, 27 por ciento del compuesto de tetramido original, se ha convertido en triamida de mono-carboxi-
20. metilolada del Ejemplo 5).
- 25.

EJEMPLO 8

La solución del producto del Ejemplo 7 se



aplica a percal de algodón de 80 x 80 a un nivel del 5 por ciento (en peso de la tela), mediante el procedimiento del Ejemplo 6. La tela tratada se prueba mediante el procedimiento del Ejemplo 3. Los resultados se muestran en el Cuadro III.

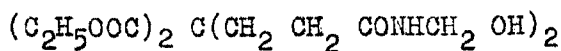
CUADRO III

10.	Tela	Recuperación al arrugamiento	Resistencia a la tracción		Socarramiento de Cloro	
			Antes de depuración de ácido	Después de depuración de ácido	Después de depuración de ácido	Después de depuración de ácido
			Inicial, Kgs.	Socarramiento, Kgs.	Inicial, Kgs.	Socarramiento, Kgs.
	No tratada	196 ^o	24.97	24.06	26.33	25.42
15.	Tratada	236 ^o	14.53	11.80	14.53	18.16

Estos resultados deben compararse con aquellos de los Ejemplos 3 y 6. Se demuestra que no es necesario que haya el equivalente de un mol del grupo carboxi, por mol del agente de entrelazamiento, a fin de obtener el efecto del grupo carboxi. En otras palabras, un agente de entrelazamiento sin un grupo carboxi puede mezclarse con un agente de entrelazamiento semejante, que contiene un grupo carboxi.

EJEMPLO 9

25. BIS(2-METILOLCARBAMOILETIL)MALONATO DE DIETILO



A una mezcla de reacción que contiene 272



- partes (0.9 moles) de bis(2-carbamoiiletil)malonato de dietilo [Diario de Química Orgánica 20, 1702 (1955)] , 150 partes de agua y 200 partes de formalina al 44 por ciento (2.94 moles de formaldehído), a una temperatura de 40° C., se añaden 38 partes de hidróxido de sodio acuoso al 50 por ciento a través de un período de aproximadamente una hora. El análisis para el formaldehído sin reaccionar indica que han reaccionado aproximadamente 1.8 moles de formaldehída
5. con la amida. El pH de la solución resultantes, se ajusta a 4.0 con ácido clorhídrico. El contenido de sólidos es aproximadamente del 50 por ciento.
- 10.

EJEMPLO 10

- La solución del producto del Ejemplo 9 se
15. aplica a popelina de algodón blanca a dos niveles de aplicación. También se aplica para comparación un acabado textil aminoplasto de melamina-formaldehído-etilencoures-formaldehído.
- A. El producto de 5 por ciento de sólidos (en peso de
20. la tela) del Ejemplo 9.
- B. El producto de 2.5 por ciento de sólidos (en peso de la tela) del Ejemplo 9.
- C. El aminoplasto comercial de 5.0 por ciento de sólidos (en peso de la tela).
25. Los acabados se aplican de baños acuosos de un pH de 4 que contiene 12 por ciento de cloruro de magnesio, basado en los sólidos de resina, mediante

312835



procedimientos de impregnación estandar. Las telas tratadas se secan a temperatura de 107° C., durante 1.5 minutos y luego se calientan a temperatura de 177° C., durante 1.5 minutos.

5. La recuperación al arrugamiento (urdimbre total más trama) y la pérdida de la resistencia a la tracción de la tela debido a la retención del cloro después de la depuración del ácido, se miden según se describen en el Ejemplo 3. Los resultados se muestran en el Cuadro IV.
- 10.

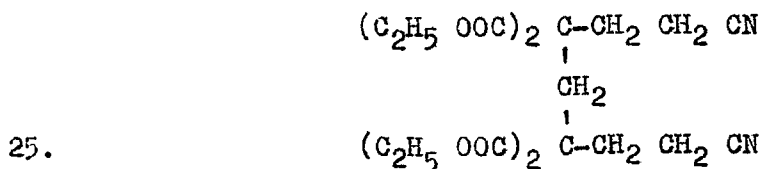
CUADRO IV

15.	Tratamiento de la tela	Recuperación al Arrugamiento, grados		Resistencia a la tracción- socarramiento de cloro		
		inicial	Acido depurado	Inicial Kgs.	Socarramiento, Kgs.	% de pérdida
	A	243°	242°	23.15	22.25	2
	B	220°	218°	24.06	24.06	0
	C	264°	223°	24.06	8.17	67

20.

EJEMPLO II

1,7-DICIANO-3,3,5,5-HEPTANOTETRACARBOXILATO DE TETRAETILO



A una mezcla que comprende 332 partes (1.0 mol) de 1,1,3,3-propanotetracarboxilato de tetraetilo

79235

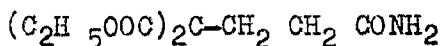
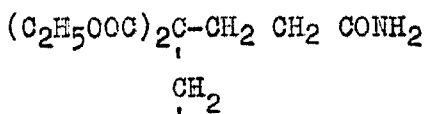


- (referencia: Diario de la Sociedad Química 1931, página 673), 300 partes de dioxano y aproximadamente 20 partes de solución metanólica al 35 por ciento de hidróxido de tetrametilamonio, se añaden a temperatura
5. de 18° a 30° C., 135 partes de acrilonitrilo a través de un período de aproximadamente 45 minutos. Se agregan cantidades adicionales de la solución de hidróxido de tetrametilamonio, 10 partes después de 15 minutos y 5 partes después de 40 minutos del comienzo de la
10. adición de acrilonitrilo. Después de dejarse reposar durante varias horas, la capa superior (orgánica) se separa, se trata con aproximadamente 1.2 partes de ácido clorhídrico concentrado y se vacía en una mezcla de hielo y de agua. La mezcla luego se extrae con
15. cloroformo y el extracto de cloroformo se elimina mediante destilación al vacío hasta una temperatura final de aproximadamente 90° C., a una presión equivalente a 2 milímetros de mercurio. El residuo se solidifica cuando se enfría y se deja reposar. El producto, separado por filtración y lavado con metanol,
20. funde a temperatura de 66.2 a 66.7° C.
- Calculado para $C_{21}H_{30}N_2O_8$: C, 57.5; H, 6.85; N, 6.40; O, 29.2
- Encontrado: C, 57.5; H, 6.90; N, 6.47; O, 29.0
- 25.

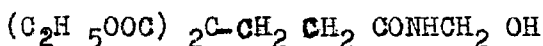
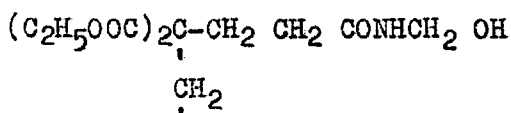
EJEMPLO 12

1,7-DICARBAMOIL-3,3,5,5-HEPTANOTETRACARBOXILATO DE TETRAETILO

312855



5. A 300 partes de ácido sulfúrico al 85 por ciento se añaden 200 partes de 1,7-diciano-3,3,5,5-heptano-tetracarboxilato de tetraetilo (el producto del Ejemplo 11), a través de un período de 23 minutos, a una temperatura de 30° a 50° C. Después de 3 horas a temperatura de 50° C., la mezcla de reacción se vacía en una mezcla de hielo y de agua, y se añaden aproximadamente 380 partes de hidróxido de sodio acuoso al 50 por ciento para neutralizar el ácido. El producto se separa extrayéndose con una mezcla de acetona y cloroformo, evaporando la solución resultante, hasta que se forman cristales y filtrando los cristales. El producto, después de recristalización de metanol, funde a temperatura de 129° a 130° C.
10. Calculado para C₂₁H₃₄N₂O₁₀: C, 53.0; H, 7.2; N, 5.90
Encontrado: C, 52.9; H, 7.2; N, 5.93
15. EJEMPLO 13
20. 1,7-(N-METILOLCARBAMOIL)-3,3,5,5-HEPTANOTETRACARBOXILATO DE TETRAETILO



25. A una mezcla de 120 partes de agua, 142 partes (0.3 moles) de 1,7-dicarbamoil-3,3,5,5-heptanodicarboxilato de tetraetilo (el producto del Ejemplo 12),

312035



y 61.5 partes de formalina al 44 por ciento (0.9 moles de formaldehído), se añaden 9 partes de hidróxido de sodio acuoso al 50 por ciento a través de un período de 1.5 horas, mientras que se mantiene una temperatura de 45° a 50° C. El análisis para el formaldehído sin reaccionar indica que han reaccionado dos moles de formaldehído por mol de amida.

EJEMPLO 14

La solución del producto del Ejemplo 13, se aplica a percal de algodón de 80 x 80 a un nivel de sólidos de 7.4 por ciento (en peso de la tela). La aplicación se hace mediante procedimientos de impregnación normales, a partir de un baño de impregnación acuoso que contiene 12 por ciento de cloruro de magnesio basado en la cantidad de resina, que tiene un pH de 4.0. La tela se seca y se calienta a temperatura de 177° C., durante 1.5 minutos.

La recuperación al arrugamiento (urdimbre total más trama) y la pérdida de la resistencia a la tracción, debida a la retención del cloro después de la depuración del ácido de las telas tratadas y no tratadas, se miden según se describen en el Ejemplo 3. Los resultados se muestran a continuación en el Cuadro V.

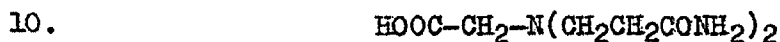
CUADRO V



	Recuperación al arrugamiento.	Resistencia a la Tracción	Socarramien- de cloro
Tela		Inicial, Kgs.	Socarramien- to Kgs.
5. Tratada	261º	13.17	13.17
No trata da	184º	26.33	21.34

EJEMPLO 15

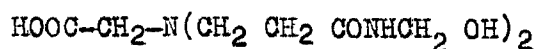
N,N,-BIS(CARBAMOILETIL)GLICINA



15. A una solución de 107 partes (1.43 moles) de glicina y aproximadamente 56 partes (1.4 moles) de hidróxido de sodio en 450 partes de agua, se añaden 213 partes (3.0 moles) de acrilamida a través de aproximadamente 15 minutos a una temperatura de 35º a 40º C. Después la mezcla de reacción se calienta a temperatura de 40º C., durante más o menos 3 horas y se enfría hasta temperatura de 20º C., y se añaden 23 partes del ácido clorhídrico (1.4 moles de ácido

20. real), para proporcionar un pH entre 3.0 y 3.5. Un producto cristalino, separado por filtración y lavado con metanol y agua, asciende hasta aproximadamente 216 partes (rendimiento del 69 por ciento).

EJEMPLO 16



A una solución de 174 partes (0.8 moles) de



N,N-bis(carbamoietyl)glicina (el producto del Ejemplo 15), en 120 partes de agua y 120 partes de formalina al 44 por ciento (1.76 moles de formaldehído) se añaden aproximadamente 78 partes de hidróxido de sodio acuoso al 50 por ciento, a través de aproximadamente 1 hora a una temperatura de 30° a 40° C., para obtener un pH de aproximadamente 10.9. Después de 2 horas a temperatura de 40° C., el análisis para el formaldehído se hace reaccionar e indica que han reaccionado aproximadamente 1.6 moles de formaldehído con la amida. Después de enfriarse el pH de la mezcla de reacción se ajusta hasta 5.0 con ácido clorhídrico.

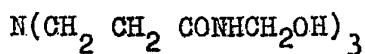
EJEMPLO 17

(A) La solución del producto del Ejemplo 16, se aplica a percal de algodón de 80 x 80 a un nivel de sólidos de 5.0 por ciento (en peso de la tela). La aplicación se hace mediante procedimientos de impregnación normales, a partir de un baño de impregnación acuoso que contiene 12 por ciento de cloruro de magnesio, basado en el peso de la resina, que tiene un pH de 4. La tela se seca y luego se cura a temperatura de 177° C., durante 1.5 minutos.

Para comparación, se aplican asimismo los siguientes acabados a la misma tela, a un nivel del 5 por ciento, usando el mismo procedimiento.

(B) Nitrioltri (N-metilolpropionamida) de la fórmula

512835



El baño de impregnación contenía 12 por ciento de cloruro de magnesio basado en la cantidad de resina usada y tenía un pH de 4.0.

5. (C) Un acabado de aminoplasto de resina de melamina-formaldehído-uron, 12 por ciento de cloruro de magnesio, basado en el peso de la resina.

La recuperación al arrugamiento (urdimbrea total más trama), y la pérdida de la resistencia a la tracción, debida a la retención del cloro de las telas tratadas se miden, según se describe en el Ejemplo 3.

10. Antes de determinar la pérdida de la resistencia debida a la retención del cloro, las telas se someten a 5 lavadas de una duración de 5 minutos en soluciones acuosas al 0.05 por ciento de fluoruro de silicio de zinc, planchando en caliente la tela durante 30 segundos, después de cada lavada, con la excepción de la lavada final que se sigue mediante un enjuague de agua a temperatura de 23° C., y planchado en caliente.

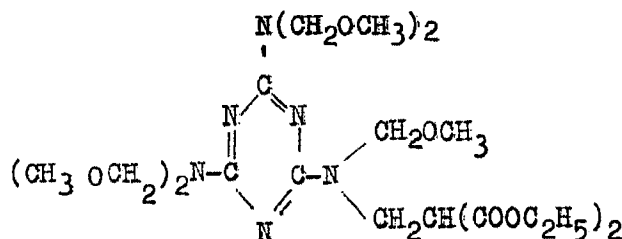
20. Los resultados se muestran en el Cuadro VI.

<u>CUADRO VI</u>			
25. <u>Tratamiento de la tela</u>	<u>Recuperación al arrugamiento (porcentaje)</u>	<u>Resistencia a la tracción Inicial, Kgs.</u>	<u>Socarramiento de cloro Socarramiento, Kgs.</u>
A	241	15.89	10.44
B	267	13.62	7.72
C	262	18.61	8.63



EJEMPLO 18

N-(2-DICARBOETOXIETIL)-N,N', N', N'', N'''-PENTAKIS
(METOXIMETIL)-2,4,6-TRIAMINO-s-TRIAZINA



5. A una solución de 25 partes (0.156 moles) de dietilmalonato de 90 partes de tetrahidrofurano, se añaden 3.56 partes (0.155 moles) de sodio. Cuando ha reaccionado completamente el sodio se añade una solución de 44 partes (0.116 moles) de N-clorometil-N, N', N'', N''', N'''-pentakis-metoximetil)-2,4,6-triamino-s-triazina, en 100 partes de cloroformo. La mezcla de reacción alcalina se neutraliza en dióxido de carbono. Los solventes se evaporan y el residuo se disuelve en éter. La solución de éter se lava con agua, se seca y se evapora hasta sequedad. Se aplica un equivalente de vacío de aproximadamente 0.1 milímetro de mercurio para eliminar cualesquiera materiales volátiles. El producto asciende a 52 partes (86 por ciento del teórico).

Calculado para C₂₁H₃₈N₆O₉: C, 48.5; H, 7.33; N, 16.2
 Encontrado: C, 48.3; H, 7.12; N, 16.4

20. EJEMPLO 19



(A) Se aplica el producto del Ejemplo 18, a percal de algodón de 80 x 80 a un nivel de sólidos del 5 por ciento (en peso de la tela). La aplicación se hace mediante procedimientos de impregnación normales, a partir de un baño de impregnación de isopropanol/agua aproximadamente de 30/70 que contiene 12 por ciento de cloruro de magnesio, basado en los sólidos de la resina.

(B) Se hace una aplicación semejante con N,N,N',N',N'',N''-hexakis(metoximetil)-2,4,6-triamino-s-triazina, para comparación.

Las telas se secan a temperatura de 107° C., durante 2 minutos y luego se calienta a temperatura de 177° C., durante 1.5 minutos.

La recuperación al arrugamiento (urdimbre total más trama) y la pérdida de la resistencia a la tracción debida a la retención del cloro de las telas, se miden según se describe en el Ejemplo 3.

Antes de determinarse la pérdida de la resistencia debida a la retención del cloro, las telas se someten a cinco lavadas, según se describe en el Ejemplo 17.

Los resultados se muestran en el Cuadro VII.

25.

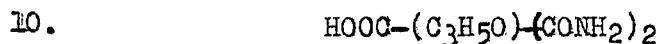
CUADRO VII



Tratamiento de la tela	Recuperación al arrugamiento	Resistencia a la tracción Inicial, Kgs.	Socarramiento de cloro - Socarramiento Kgs.
5. A	244%	11.80	9.53
B	257%	16.34	4.99
Sin tratar	171%	24.06	25.42

EJEMPLO 20

ACIDO CITRAMICO



A una solución de 114 partes (0.6 moles) de citramida en 400 partes de agua, se añade una solución de 4.8 partes de NaOH en 24 partes de agua. La mezcla resultante se destila al vacío durante 50 minutos a una temperatura de 57° C. Al residuo de esta destilación (315 partes), se añaden 108 partes de formaldehído al 37 por ciento. La solución resultante se calienta a temperatura de 38° a 48° C., durante 100 minutos, durante cuyo tiempo el pH se mantiene a 7.8- 9.1 mediante una adición incremental de un total de 6.7 partes de NaOH al 50 por ciento. Se añaden entonces 37 partes de solución de formaldehído al 37 por ciento y la mezcla se mantiene a temperatura de 40° a 42° C., durante 135 minutos, mientras que el pH se mantiene a 8.5 a través de la adición de 3 partes de NaOH al 50 por ciento. El pH de la mezcla entonces se reduce hasta 4 a través de la adición de 11 partes de 37 por ciento



de HCl.

5. Un análisis de la mezcla final se muestra que han reaccionado 2.6 moles de formaldehído por mol de citramida de partida y que hay presentes 0.475 moles de grupos -COOH por mol de citramida de partida.

EJEMPLO 21

10. La solución del producto del Ejemplo 20 se aplica a percal de algodón de 80 x 80 a un nivel de sólidos de 5.0 por ciento (en peso de la tela). La aplicación se hace mediante procedimientos de impregnación normales, a partir de un baño de impregnación acuosa que contiene 12 por ciento de cloruro de magnesio en la cantidad de resina, y teniendo un pH de 3.8. La tela impregnada se seca durante 1 minuto a 15. temperatura de 107° C., y se cura a temperatura de 177° C., durante 1 minuto. La tela luego se lava mediante tratamiento para eliminar las sales solubles y se seca.

20. La recuperación al arrugamiento (urdimbre total más trama), y la pérdida de la resistencia a la tracción debida a la retención de cloro para la tela tratada antes y después de la depuración del ácido se compara con aquella de la tela no tratada y con la tela tratada con un acabado de triazona comercial típico. 25. Las pruebas se llevan a cabo de la manera descrita en el Ejemplo 3.

Los resultados se muestran en el Cuadro VIII.



	<u>Recuperación al Arrugamiento</u>		<u>Resistencia a la Tracción de la tela clorada</u>				
	<u>Antes de la depuración de ácido</u>	<u>Después de la depuración de ácido</u>	<u>Antes de la depuración de ácido</u>		<u>Después de la depuración de ácido</u>		
			<u>No socarrada</u>	<u>Socarrada</u>	<u>No socarrada</u>	<u>Socarrada</u>	
5.	Tratada	242	250	32	32	35	32
10.	No tratada	179	170	53	45	49	48
	Tratada con triazona	245	217	35	34	37	27

15. Debe observarse que la operación de depuración de ácido no ocasiona pérdida en la recuperación al arrugamiento de la tela tratada con el producto de este ejemplo, en contraste con la alta pérdida que sufre la tela con acabado de triazona. Además, la pérdida en la resistencia debida al blanqueado y al socarramiento es mucho mayor para el acabado de triazona que para el acabado de ácido citrámico metilolado.

N O T A

25. 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 fun-

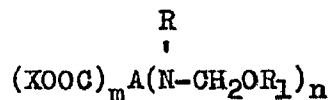
312037 120000



damental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Norteamérica con fecha y número siguientes: 7 de julio de 1964, Ser.No.380.915, acogiéndose por lo tanto

- 5. to 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 Patente de Invención por 20 años en España sobre: "PROCEDIMIENTO PARA EL TRATAMIENTO DE TEXTILES CELULOSICOS CON NUEVOS AMINOPLASTOS"; caracterizándose por lo siguiente:

- 15. 1ª.-"Procedimiento para el tratamiento de textiles celulósicos con nuevos aminoplastos" para impartirles resistencia al arrugamiento, caracterizado porque dichos textiles se tratan con un compuesto de fórmula general



- 20. donde A es el residuo de una amida orgánica carboxilada; X se selecciona del grupo que consiste de hidrógeno, alquilo y un átomo o grupo formador de sal monovalente; R se selecciona del grupo que consiste de hidrógeno, alquilo y CH₂OR₁; R₁ se selecciona del grupo que consiste de hidrógeno y alquilo inferior;
- 25. m es un valor positivo mayor de aproximadamente 0.2, n es normalmente por lo menos 2, pero puede ser 1 cuando R es CH₂OR₁; N es nitrógeno, del tipo de amida;

312835

- 37 -

12



y $M \cdot n$ es igual a la valencia de A y a continuación dicho compuesto se cura en el material en presencia de un catalizador y mediante la aplicación de calor.

- 2^a.- Procedimiento, según la reivindicación
5. 1^a, caracterizado porque los aminoplastos se aplican partiendo de soluciones acuosas que tienen un pH comprendido entre 3 y 6, preferentemente entre 4 y 4,5, empleándose catalizadores de curación que actúan con el ácido a temperaturas elevadas para fijar el acabado en el material.
- 10.

3^a.- Procedimiento, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque los aminoplastos se aplican en cantidades entre 1 y 25 % referido al peso de la tela.

15. 4^a.- Procedimiento, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la concentración del catalizador puede variar entre 0,1 hasta aproximadamente 25 % basado en el peso del reactivo.

20. 5^a.- Procedimiento, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la operación de secado y curación se efectúa a temperaturas entre 82 y 232°C.

25. 6^a.- "Procedimiento para el tratamiento de textiles celulósicos con nuevos aminoplastos"; tal y como queda descrito substancialmente en la

35



presente Memoria.

Esta Memoria consta de 38 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 10 MAY. 1935

AMERICAN CYANAMID COMPANY

A. GOMEZ ACEBO Y MORALES