



313006

PATENTE DE INVENCION

Le A 8800-Sp.

*Memoria Descriptiva*  
*sobre*

"Procedimiento para la producción de aprestos textiles, resistentes a los disolventes".

- - - - -

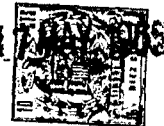
*Solicitante:* FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en Leverkusen-Bayerwerk, Alemania.

- - - - -

La invención se refiere a un procedimiento para la producción de aprestos textiles resistentes a los disolventes con ayuda de polimerizados que contienen radicales reactivos.

5.

313006



El empleo de las soluciones de poliacrilato para el apresto de textiles ya es conocido. Los aprestos obtenidos con estos polimerizados tienen sin embargo la desventaja de no ser estables a los disolventes. Además tienen fácilmente un tacto pegajoso.

5.

La pegajosidad de los aprestos se puede reducir empleando poliacrilatos de molecularidad extremadamente elevada, lo que sin embargo tiene como consecuencia que la viscosidad de las soluciones de polimerizado suba tanto, que solo las soluciones muy diluidas sean aptas para aplicación, con lo que el procedimiento resulta antieconómico.

10.

15.

La pegajosidad de estos polimerizados se puede reducir copolimerizándolos con otros monómeros, tal como nitrilo acrílico. De esta manera sin embargo se endurece el tacto originalmente suave de los aprestos de poliacrilato, por lo que tales polimerizados mixtos no se pueden emplear para la obtención de aprestos extremadamente suaves.

20.

25.

Por otra parte es posible, siempre que se pueda consentir una cierta pegajosidad, emplear para los aprestos de textiles, soluciones de elevado porcentaje de acrilato polibutílico o acrilato polietílico de peso molecular relativamente bajo. Aquí se presenta sin embargo una así llamada penetración del material a aprestar, es decir, que éste no se

30.

313006<sup>1</sup>



qu<sup>1</sup>eda sobre la fibra sino que la impregna amplia-  
mente, con lo que se presenta una variación del  
color del tejido así como una rigidez del tex-  
til aprestado. La idoneidad de los polimeriza-  
5. dos como material de apresto para textiles, se  
determina decisivamente por la adhesión sobre -  
el tejido. Esta se determina a su vez por la -  
capacidad de penetración del material de apres-  
to en la estructura del tejido. La adhesión en-  
10. tre el textil y el apresto debe ser lo mas bue-  
na posible.

Para mejorar la solidez o resis-  
tencia a los disolventes de los aprestos de po-  
liacrilato ya se han empleado polimerizados mix-  
15. tos que contienen radicales reactivos de éste -  
res acrílicos, preferentemente en combinación -  
con medios de reticulación que son capaces de  
reaccionar con los radicales reactivos de los -  
polimerizados bajo formación de productos reti-  
20. culados. Por ejemplo se han empleado polimeri-  
zados mixtos de ésteres acrílicos y amida N-me-  
tilolacrílico o bién de sus ésteres o éteres, -  
que se pueden reticular sobre los textiles me-  
diante calentamiento. Se ha demostrado, sin -  
25. embargo, que para la reticulación de estos poli-  
merizados mixtos, siempre que cumplan en sus de-  
más propiedades las exigencias respecto a pega-  
jidad, viscosidad de la solución, comportamien-  
to de penetración, blandura y adhesión sobre el  
30. tejido, temperaturas superiores a 120°C para -

313006 17



- provocar en un tiempo económicamente breve una reticulación. Lo mismo vale para la reticulación formaldehídica de polimerizados que contienen amida acrílica. Tales temperaturas elevadas conducen en muchos casos, sin embargo, a un daño del tejido y son indeseables; además exigen un elevado consumo de energía. Por estas razones también el tiempo de reticulación de los aprestos sobre el tejido debe ser breve, es decir, encontrarse por debajo de los 3 minutos.
5. Tales tiempos de reticulación tan cortos, a temperaturas inferiores 120°C, solo se pudieron graduar en forma reproducible imperfectamente en los poliacrilatos que contienen copolimerizado acrilato 2-hidroxietílico ya que durante su reticulación, por ejemplo con poliisocianatos o condensados previos de melamina o bien urea formaldehídica, los tiempos de recipiente de las mezclas, que contienen reticulador, son demasiado breves y la mezcla gelifica en los dispositivos de trabajo, o en los casos en que los tiempos de recipiente son suficientes, para la reticulación se necesitan temperaturas indeseadamente elevadas. Además, los polímeros que contienen copolimerizado acrilato 2-hidroxietílico o -metílico, especialmente bajo presencia de grupos ácidos, tienden a la autoreticulación, con lo que resulta dudosa la estabilidad de almacenamiento de las soluciones de tales polimerizados.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

313006



Se ha descubierto ahora que es-

- tas desventajas en la obtención de aprestos -  
textiles resistentes a los disolventes se pue-  
den evitar si para el apresto de textiles se -  
emplean polimerizados mixtos solubles en disol-  
ventes orgánicos que contienen copolimerado -  
89-99% en peso de ésteres del ácido acrílico,  
cuyo componente alcohólico se compone de alco-  
holes monovalentes con 2-4 átomos de carbono,  
0,5 - 5% en peso de metacrilato 2-hidroxipropí-  
lico y 0,5 - 5 % de ácido acrílico y/o metacrí-  
lico.

- Los polimerizados mixtos se ob-  
tienen copolimerizando los monomeros menciona-  
dos en solución al 30 - 55 % a temperaturas in-  
feriores a 85°C, preferentemente a 60 - 80°C.  
Los activadores formadores de radicales que se  
emplean en la polimerización deberán tener a -  
100°C un tiempo de semivalor inferior a 10 ho-  
ras, pueden ser nitrogenosos o llevar radica-  
les peroxi.

- Preferentemente se emplean mez-  
clas de azoisobutironitrilo y peroxido benzoí-  
lico. Pero también se pueden emplear solos o  
en mezcla otros activadores, tales como peroxi-  
do lauroílico, peroxido diclorobenzoílico, t-  
butilo-peroxi-isobutirato o dicitclohexilperoxi-  
dicarbonato.

- La cantidad del activador, refe-  
rido a la mezcla de monomeros, deberá ascender



313006

- a 0,005 - 0,5 preferentemente 0,002 - 0,1 % en peso. Según una forma de ejecución preferente se agrega el activador a la mezcla de monomeros disuelta en el disolvente, poco a poco en el transcurso de la polimerización hasta alcanzarse una reacción total.
- 5.

Los polimerizados tendrán valores K según Fikentscher entre 50 hasta 85, preferentemente 60 hasta 75.

10. Como disolventes, en los que se pueden obtener y aplicar los polimerizados mixtos a emplear según la presente invención, entran en consideración preferentemente los ésteres alifáticos con puntos de ebullición entre 50 - 210°C, especialmente de acetato etílico o butílico, pero también son adecuados los aromatos, tales como tolueno, las cetonas, tales como acetona o cetona etilmética, el éter, tal como el éter glicoldimético o los hidrocarburos halogenados, tal como cloruro metilénico.
15. También es posible el empleo de mezclas de disolventes.
- 20.

- Es ventajoso iniciar la polimerización primeramente a temperaturas inferiores a 72°C y después de una reacción de aproximadamente un 70% terminarla a 72 - 80°C.
- 25.

- Un aumento de la concentración de los monomeros o de la temperatura por encima de los valores máximos indicados implica el peligro de una formación de cuerpos hinchados
- 30.

- producida por las reacciones de reticulación, con lo que las soluciones resultan inadecuadas para ser utilizadas para los aprestos. Las soluciones de polimerizado libres de cuerpos hinchados, obtenidas por el proceso de polimerización, son estables y al almacenarlas a temperatura ambiente no tienden a la autoreticulación. Antes de su empleo se pueden concentrar aún por evaporación o diluir mediante la adición de ulterior disolvente. Esto último será frecuentemente necesario al emplear materiales de relle no favorecedores de la formación de pastas.
5. Los polimerizados mixtos se emplean junto con reticuladores que son capaces de reaccionar con los radicales reactivos hidroxílicos y/o carboxílicos de los polimerizados mixtos bajo formación de productos reticulados resistentes a - los disolventes. Medios de reticulación adecuados son por ejemplo los compuestos que contienen varios radicales metilólicos, radicales metilólicos eterizados con alcoholes inferiores, radicales isocianato, radicales isonitrilo, ra radicales éster fácilmente hidrolizables. Como medios de reticulación adecuados sean mencionadados especialmente: los aminoplastos solubles - en disolventes orgánicos, tales como los productos de condensación formaldehídicos de úrea, tiourea, urea etilénica o bien propilénica, de las aminotriacinas, tales como melanina, o de guanaminas, así como sus éteres con alcoholes,
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



313006

tal como el alcohol metílico, etílico, propílico, butílico.

- Como ulteriores reticuladores sean mencionados: los di- y poliisocianatos, tales como el toluileno-2,4-diisocianato, hexametileno-diisocianato, 4,4'-difenilmetano-diisocianato, el aducto de 1 mol de propano trimetílico y 3 moles de diisocianato toluilénico, además los isocianatos encubiertos y los
5. polimerizados o polimerizados mixtos, que, en caso dado, contienen agrupaciones de N-metilol acrilamida eterizadas, productos de condensación de fenol-formaldehído solubles. Los medios de reticulación se agregan a las soluciones de polimerizado preferentemente en cantidades de 0,1 - 6% en peso, calculado sobre el polimerizado.
- 10.
- 15.

- El proceso de reticulación se efectúa empleando los reticuladores preferentes durante o después de la evaporación del disolvente a temperaturas entre 30 y 150°C, preferentemente 70 - 120°C, por ejemplo pasando el textil aprestado a través de un tunel secador, en caso dado calentado. El tiempo necesario para lograr una reticulación suficiente depende de la temperatura de reacción y de la naturaleza del componente de reticulación y puede variar entre algunos segundos y días. Preferentemente se selecciona el medio de reticulación y la temperatura de manera que la reticulación
- 20.
- 25.
- 30.

313006



- esté terminada en pocos minutos de manera que una gota de disolvente aplicada sobre el textil aprestado solo hinche el apresto pero no origine una aglutinación o estirado de hilos.
5. En caso de emplearse resinas de formaldehído se logra la reticulación mediante la adición de ácidos libres, tal como ácido oxálico, ácido maleico, ya a temperaturas alrededor de 80 °C en el plazo de 3 minutos.
10. Como masas de aplicación se emplean soluciones de polimerizados tanto sin pigmentar como también pigmentadas. Para la pigmentación entran en consideración, además de los pigmentos de colorantes orgánicos, los pigmentos inorgánicos, tales como caolina, dióxido de titanio, pigmentos colorantes a base de hierro u óxido de cromo, pero preferentemente ácidos silícicos precipitados u obtenidos pirogénicamente. Mientras que los materiales de relleno del ácido silícico se emplean preferentemente hasta un 50%, referido al polimerizado sólido, los otros pigmentos o materiales de relleno se pueden agregar en un 100% (referido a la sustancia sólida). Mediante la pigmentación se logra una superficie libre de aglutinación. En las aplicaciones sin pigmentar se puede lograr una superficie seca del apresto, bien mediante una aplicación libre de aglutinación con un polimerizado no aglutinante, espolvoreando con talco, polvo de maiz y -
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

otros o bien sometiendo a una ulterior hidrofobización.

- Para la hidrofobización de los aprestos entran preferentemente en consideración los medios de impregnación a base de silicona; pero también son adecuados otros medios de impregnación; por ejemplo a base de parafina, complejos de ácido perfluorocarboxílico-cromo o medios de hidrofobización modificados por isocianatos encubiertos.

- Con las soluciones de polimerizado mencionadas se pueden aprestar tejidos según los métodos de aprestación usuales en una o varias pasadas. Preferentemente se aprestan los tejidos de algodón, poliamida, poliéster o poliéster-algodón del peso 50-200 g /m<sup>2</sup> con capas de 5 - 100 g de polimerizado/m<sup>2</sup>, preferentemente: 10 - 30 g/m<sup>2</sup>, mediante nivelador de aire o tela engomada. Para lograr una superficie de la mercancía especialmente lisa se puede efectuar en los tejidos de algodón o mezclas con algodón antes del aprestado, o después de la primera pasada, un tratamiento con calandra. Ya con una muy reducida cantidad de aplicación se logra un claro aumento de la impermeabilidad al agua y al viento de los tejidos tratados, pudiéndose, mediante variación de la clase y cantidad de los materiales de relleno, lograr una excelente permeabilidad al vapor de agua. Una ventaja especial consiste, al emplear los poli-

313006



merizados mencionados, en la elevada capacidad de recepción de pigmentos para los materiales de relleno de poco peso a granel, es decir de gran superficie, tal como los mencionados materiales de relleno de ácido silícico. Mediante una ulterior hidrofobización se puede mejorar más la impermeabilidad al agua sin que por ello se reduzca la permeabilidad al aire y al vapor de agua.

5. Tales aprestos son especialmente adecuados para la vestimenta de mal tiempo, ya que muestran buenas propiedades fisiológicas y son estables a múltiples limpiezas con las soluciones de detergentes usuales en el mercado o a los disolventes, tales como bencina o percloroetileno.

Ejemplo 1

10. Un tejido de algodón liso del peso 120 g/m<sup>2</sup> se apresta mediante nivelador de aire con la siguiente mezcla:

- 1000 partes en peso de solución de polimerizado A
- 100 partes en peso de un ácido silícico precipitado, altamente disperso
- 200 partes en peso de acetato etílico
- 40 partes en peso de un condensado previo de formaldehído a base de éter hexametilol-melaminbutílico (al 55%).

25. Se aplican aproximadamente 10 g/m<sup>3</sup>, a continuación se seca el tejido a 80°C y se alisa con 2 t de presión entre cilindros de acero y papel. El mismo proceso, sin alisamiento, se repite otras dos veces y el tejido se de

30.

313006



ja entonces durante 3 minutos a 120°C. Se obtiene un apresto sobre el tejido con un peso total de 135 g/m<sup>2</sup> que es estable a una presión de agua de 1000 mm columna de agua según DIN -

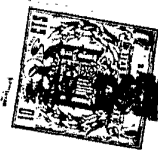
5. 53886. Después de un tratamiento en percloroetileno durante una hora a 20°C muestra el tejido aprestado aún una impermeabilidad al agua de 900 mm columna de agua. La permeabilidad al vapor de agua de este tejido era de 5,0 mg/cm<sup>2</sup>.seg con una diferencia de humedad del 95% y 20°C. El apresto le deja al tejido un tacto suave. La solución de polimerizado A se obtiene como sigue:

- 19 100 partes de acetato etílico
- 15. 12 050 partes de acrilato n-butílico
- 317 partes de ácido acrílico
- 317 partes de metacrilato 2-hidroxipropílico
- 24 partes de peroxido benzoílico
- 20. 5 partes de azodiisobutironitrilo

La solución se polimeriza bajo atmósfera de N<sub>2</sub> a 70°C hasta un contenido de sólidos de 34 % en peso, después se aumenta la temperatura a 75°C y se termina de polimerizar hasta un contenido de sólidos de más del 39% en peso. Se forma una solución de polimerizado clara como el agua con una viscosidad de 27 110 cp a 20°C y una velocidad de cizallamiento de 0,355 cm/seg. El polimerizado tiene un valor K según Fikentscher de 61,6.

25.

30.



313006

Al emplearse acetato butílico

como disolvente tiene el polimerizado un valor K según Fikentscher de 58.

Ejemplo 2

5. Un tejido de poliamida del peso 60 g/m<sup>2</sup> se apresta mediante nivelador de aire con la mezcla siguiente:
- 1000 partes en peso de solución de polimerizado B
10. 100 partes en peso de un ácido silícico precipitado, altamente disperso
- 200 partes en peso de condensado previo de formaldehído a base de urea etilénica (aproximadamente al 50%)
  - 30 partes en peso de ácido maleico, al 10%, disuelto en etanol.
15. Se apresta en igual forma como descrito en el ejemplo 1. El apresto terminado tiene un peso total de 75 g/m<sup>2</sup> y muestra antes y después del tratamiento un percloroetileno, como indicado en el ejemplo 1, una impermeabilidad al agua de más de 2000 mm de columna de agua. La permeabilidad al vapor de agua ascendió a 6,0 mg/cm<sup>2</sup>. seg. con una diferencia de humedad de 95% y 20°C. El apresto le da al tejido un tacto agradablemente suave.
- 20.
25. La solución de polimerizado B se obtiene como sigue:
- Se procede exactamente como para la solución de polimerizado A, solo que en lugar de acrilato butílico se emplea una mezcla de 6000 partes de acrilato etílico y 6050
- 30.

partes de acrilato butílico. El polimerizado tiene un valor K según Fikentscher de 66 y la solución de polimerizado formada una viscosidad de 37 000 cp, medido a 20°C en el viscosímetro de rotación de Haake.

5.

Ejemplo 3

Un tejido de poliamida del peso 60 g/m<sup>2</sup> se apresta mediante nivelador de aire con aproximadamente 10 g/m<sup>2</sup> de la mezcla siguiente:

10.

1000 partes en peso de solución de polimerizado A

40 partes en peso de condensado previo de formaldehído a base de propileno-urea (aproximadamente al 60%)

15.

30 partes en peso de ácido maleínico - disueltas en 27 partes en peso de alcohol etílico.

A continuación se aplican dos pasadas, cada una de aproximadamente 30 g/m<sup>2</sup> de la mezcla siguiente, mediante nivelador de tela engomada:

20.

1000 partes en peso de solución de polimerizado C

50 partes en peso de ácido silícico altamente disperso

50 partes en peso de un condensado previo de formaldehído a base de propileno-urea (aproximadamente al 60%)

25.

3,0 partes en peso de ácido maleico disuelto en 27 partes en peso de alcohol etílico.

El secado y la fijación se efectúa como indicado en el ejemplo 2.

Se obtiene un apresto transparente,

30.

libre de aglutinante con un peso total

- 15 -17 MAY  
313006



de 95 g/m<sup>2</sup> que es estable al tratamiento en -  
percloroetileno según el ejemplo 1.

La solución de polimerizado C  
se obtiene como sigue:

5. En una caldera de agitación, -  
enjuagada con nitrógeno, y provista de refri-  
gerador al reflujo se introducen 8000 partes  
de la siguiente mezcla de reacción:

24 000 partes de acetato etílico

10. 22 800 partes de acrilato etílico

600 partes de metacrilato 2-hidroxipropílico

600 partes de ácido/acrílico

72 partes de peróxido benzoílico

8 partes de azodiisobutironitrilo

15. La mezcla de reacción que se -  
encuentra en la caldera se calienta a 72°C has-  
ta que se inicia la polimerización. Después  
se introduce la restante parte de la mezcla de  
reacción tan rápidamente, que la temperatura -  
de reacción en ningún caso sobrepase los 80°C.  
20. La polimerización se termina a 80°C.

La solución de polimerizado for-  
mada tiene un contenido en cuerpos sólidos del  
40% y a 20°C una viscosidad de 33 000 cp, medi-  
do en el viscosímetro de rotación de Haake; el  
25. valor K del polimerizado asciende a 67.

#### Ejemplo 4

Se procede como en el ejemplo  
3, solo que para la pasada previa en lugar del  
30. polimerizado A se emplea el polimerizado D. Es

313006

17



te apresto da también sobre tejido de algodón, tal y como se empleo en el ejemplo 1, un tacto agradablemente suave.

La solución de polimerizado D -

5. se obtiene como sigue:

47 750 partes de acetato etílico

30 100 partes de acrilato butílico

792 partes de metacrilato 2-hidroxi -  
propílico

792 partes de ácido metacrílico

10. 3,5 partes de azodiisobutironitrilo

10 partes de peróxido benzoílico

La solución se polimeriza, hasta un contenido de material sólido del 33% en peso, a 70°C, después se agregan aún 10 partes

15. de peróxido benzoílico y la polimerización se termina a 70°C. Se forma una solución de polimerizado clara como el agua, estable al almacenamiento, con un contenido de material sólido

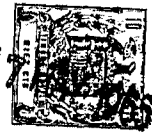
del 39,8 % y una viscosidad de 36 000 cp, medido a 20°C en el viscosímetro de rotación de Hake. El valor K según Fikentscher se encuentra en 70 (medido en formamida dimetílica).

En lugar de la solución de polimerización D se puede emplear también la solución de polimerización E que se obtiene como

25. sigue:

La obtención se efectua como para el polimerizado D, solo que se emplean 1190 partes en peso de metacrilato 2-hidroxipropílico

30. co y 400 partes en peso de ácido metacrílico.



Mediante un nivelado sencillo o multiple se aplican sobre el tejido capas de 5 - 100 g de substancia s31ida de polimerizado/m<sup>2</sup> sec31ndose el disolvente despu31s de cada pasada y a continuaci31n secando durante el tiempo y temperatura necesarios para la re-  
5. ticulaci31n.

N O T A

Descrita suficientemente la -  
10. naturaleza del invento, as31 como la manera -  
de realizarlo en la pr31ctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio  
15. fundamental. Tambi31n se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de Patente presentada en Alemania con fecha 19 de mayo de 1.964, bajo el n31mero F 42.913 IVc/8 ,  
acogi31ndose por tanto a los beneficios que -  
20. conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invenci31n por 20 a31os en Espa31a sobre: "PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE -  
25. APRESTOS TEXTILES, RESISTENTES A LOS DISOLVENTES"; caracteriz31ndose por lo siguiente:

13.- Procedimiento para la producci31n de aprestos textiles, resistentes a los disolventes, aplicando sobre los textiles polimerizados, que contienen radicales reacti-  
30.

313006<sup>-18-</sup>



17 MAY 1969

- vos, y medios de reticulación, que pueden reaccionar con los radicales reactivos de los polimerizables bajo formación de productos reticulados, y a continuación reaccionando entre
5. si los polimerizados y los medios de reticulación, caracterizado, porque como polimerizados que contienen radicales reactivos se emplean - polimerizados mixtos solubles en disolventes orgánicos que contienen copolimerizados 89 - 99
10. % en peso de ésteres del ácido acrílico, cuyo componente alcohólico se compone de alcoholes monovalentes con 2-4 átomos de carbono, 0,5 - 5 % en peso de metacrilato 2-hidroxipropílico y 0,5 - 5 % en peso de ácido acrílico y/o metacrílico.
15. 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se emplean polimerizados mixtos que se han obtenido copolimerizando los mencionados monómeros en solución al 31 - 55 % a temperaturas inferiores a 85 ° C.
20. 3ª.- Procedimiento para la producción de aprestos textiles, resistentes a los disolventes, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.
- 25.

313006



Esta Memoria consta de dieci-  
nueve hojas escritas a máquina por una sola  
cara.

Madrid, 17 MAY. 1965

FARBENFABRIKEN BAYER  
AKTIENGESELLSCHAFT,

J. GOMEZ ACEBO Y MODA  
S. R.