

Case ARL 147/E



SAC	CA
G	ACK
CLAS. C-07	D-06
SUBCLAS. D	M

374569

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

por "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COMPOSICIONES APTAS PARA EL TRATAMIENTO DE LOS GENEROS TEXTILES", a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, residente en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a procedimientos para preparar composiciones aptas para el tratamiento de los géneros textiles.

5. La N,N'-bis-(hidroximetil)-urona, conocida también como 3,4-dimetiloltetrahidro-oxadiacín-4-ona, se suele preparar por reacción de urea con cuatro proporciones molares, a lo menos, de formaldehído acuoso (formalina), en condiciones alcalinas. El producto impuro puede utilizarse para impartir a los géneros textiles acabados "wash-wear" y tiene la ventaja sobre las alquilenureas N,N'-bis-(hidroximetil)-cíclicas, que también se usan para esta finalidad, de ser considerablemente menos caro. Sin embargo, no es enteramente apto a causa de sus propiedades de retener el cloro. Como se sabe, si un

10.

POOR
QUALITY

374569



- género textil se trata con una sustancia que contiene átomos libres de amido hidrógeno y luego con un blanqueador que contenga cloro, como el hipoclorito, se forman compuestos N-clorados y éstos pueden descomponerse al calentar intensamente el género textil, por ejemplo al plancharlo, desprendiendo cloruro de hidrógeno, el cual ataca el género. La reacción con que se forma la N,N'-bis-(hidroximetil)-urona no llega a completarse, y el rendimiento de la urona raramente excede del 80%; se cree que se forma una cantidad considerable de ureas no ciclizadas N-hidroximetiladas, en particular dimetilolurea, y precisamente estas ureas no ciclizadas, al paso que imparten un acabado de "wash-wear", tienen asimismo propiedades retentoras del cloro. Con frecuencia, para favorecer la formación de la urona, se utilizan más de cuatro
5. 15. 20. 25. 30.
- proporciones molares de formaldehído. El producto es entonces de manejo ingrato a causa de la gran cantidad de formaldehído que contiene, por lo que a veces se le somete a una reacción ulterior con urea; pero esto aumenta todavía la proporción de N-hidroximetil-urea no ciclizada.
- Dado que es difícil eliminar de la N,N'-bis-(hidroximetil)-urona bruta la urea hidroximetilada no ciclizada, se ha usado el producto metilado, o sea la N,N'-bis-(metoximetil)-urona, porque se le puede separar de la urea metoximetilada y no ciclizada por destilación fraccionada bajo presión reducida. Este método es dispendioso, por cuanto se desechan las fracciones de urea metoxi metilada y no ciclizada, y otra objeción sería es que la N,N'-bis-(metoximetil)-urona cura únicamente en condiciones tan severas que el género textil se debilita y decolora.
- Estas dificultades pueden superarse en extensión con-



374569

siderable con el uso de composiciones preparadas por tratamiento de la N,N'-bis-(hidroximetil)-urona bruta con ciertas aminas primarias y formaldehido. En tales composiciones, los productos secundarios, o sea las ureas metiloladas y no ciclizadas, están convertidas en triazonas cíclicas, las cuales también son útiles para el acabado de "wash-wear" pero tienen menor tendencia a causar daños por retención de cloro. Sin embargo, se ha descubierto que la reacción entre las ureas metiloladas no ciclizadas y la amina no se desarrolla con facilidad si se efectua en presencia de proporciones grandes de formaldehido, Por otra parte, para el uso como reactivos textiles es deseable convertir las triazonas en derivados N-hidroximetílicos.

Este invento proporciona en consecuencia un procedimiento para preparar composiciones, aptas para el tratamiento de los géneros textiles, el cual comprende :

- (a) la reacción de una mezcla que contenga N,N'-bis-(hidroximetil)-urona y una urea N-hidroximetilada, no ciclizada, con una amina primaria alifática, cicloalifática, aralifática o heterocíclica, en ausencia de cantidades importantes de formaldehido libre; y luego
- (b) reacción con formaldehido.

También se proporciona un método para tratar los géneros textiles, el cual comprende impregnar un género textil con una composición preparada según este invento y curar dicha composición.

La mezcla de derivado de urea N-hidroximetílico y N,N'-bis-(hidroximetil)-urona se obtiene convenientemente por reacción de urea con 4 a 10, y en especial 4,5 a 7,5, proporciones molares de formaldehido, en solución acuosa, a pH de 9 a

374569



- 14 y a temperatura de 25°C a 110°C, y especialmente de 50° a 100°C. Los dos reactivos se calientan por 30 minutos a 24 horas (la duración del tratamiento depende de la temperatura empleada) y luego se enfria y se neutraliza. De preferencia
5. cia se usan mezclas que contienen, a base molar, más N,N'-bis-(hidroximetil)-urona que urea no ciclizada N-hidroximetilada, especialmente aquellas en las que el 60% en peso, a lo menos, de los productos de reacción de urea-formaldehido es N,N'-bis-(hidroximetil)-urona.
10. La mezcla contiene con frecuencia formaldehido libre a causa de tomarse de ordinario un exceso de unas 2 proporciones molares, o aún más, de formaldehido para favorecer la formación de la urona.
- Como ya se ha indicado antes, la reacción de esta mezcla con la amina debe efectuarse en ausencia de cantidades importantes de formaldehido libre; es aconsejable que la mezcla contenga menos de 0,2 moles de formaldehido libre por equivalente de amino-hidrógeno de la amina que haya de emplearse. Para rebajar la cantidad de formaldehido libre presente, antes de la reacción con la amina puede tratarse la mezcla con urea, una alquilenurea cíclica o un éster de carbamato, de manera conocida, para formar un derivado de N-metilólico de urea, de la urea cíclica o del éster de carbamato. Ejemplos de ureas cíclicas apropiadas son la etilenurea (imidazolidin-2-ona), la dihidroxi-etilenurea (4,5-dihidroxiimidazolidin-2-ona), Pa hidantoina, la 1,2-propilenurea (4-metilimidazolidin-2-ona), la 1,3-propilenurea (hexahidro-2H-pirimid-2-ona), la hidroxipropilenurea (5-hidroxihexahidro-2H-piridin-2-ona), y la dimetilhidroxipropilenurea o dimetilmetoxipropilenurea (4-hidroxi- o 4-metoxi-
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



5,5-dimetilhexahidro-2H-pirimid-2-ona). Los carbamatos apropiados incluyen el carbamato de metilo, el carbamato de isopropilo, el carbamato de 2-hidroxietilo y el carbamato de 2-metoxietilo, lo mismo que el carbamato de etilo, los carbamatos de 2-hidroxin-propilo y 3-hidroxin-propilo y el dicarbamato de etilenglicol. De conveniencia, se utiliza urea, urea cíclica o éster de carbamato suficiente para proporcionar un equivalente de amido-hidrógeno por 1 a 1,5 moles de formaldehído libre presente y la reacción se efectúa a temperatura de 0°C a 110°C (especialmente de 35°C a 75°C) y en condiciones neutras o alcalinas (especialmente, con pH de 7 a 12).

Como se ha indicado antes, el rendimiento de N,N'-bis-(hidroximetil)-urona raramente excede del 80% del valor teórico; así, alrededor del 20% o aún más de la urea empleada puede ser convertida en ureas no ciclizadas metiloladas. Por lo general, se añaden alrededor de 0,75 a 1,25 moles de la amina por mol de urea que no es convertida en la urona deseada, o alrededor de 0,2 moles (o aún tan poco como 0,1 mol) a 0,8 moles de amina por mol de urea utilizada. La reacción con la amina se efectúa preferentemente a temperatura desde 0°C aproximadamente a 110°C aproximadamente, y en especial de 70°C a lo menos, con pH de 7 a 12 y por 1 a 24 horas aproximadamente. Para lograr los mejores resultados, la mezcla reaccional debe ser calentada a temperatura de reflujo por una hora a lo menos.

La amina primaria contiene de conveniencia no más de dos grupos amínicos primarios y se prefieren los compuestos en los que los grupos amínicos son exclusivamente primarios. Pueden usarse aminas aralifáticas (como la bencilamina),

374569



- aminas heterocíclicas (como la furfurilamina) o aminas cicloalifáticas (como la ciclohexilamina); pero las preferidas son las aminas alifáticas, especialmente las monoprimerias o diprimerias, que contienen a lo sumo dieciocho átomos de carbono y optativamente están substituidas por grupos hidroxílicos; por ejemplo, metilamina, etilamina, n-propilamina, isopropilamina, alilamina, n-butilamina, isobutilamina, etilendiamina, propilendiamina, propan-1,2-diamina, hexametilendiamina, etanolamina, propanolamina o isopropanolamina. Se prefieren en particular la metilamina, la etilamina, la n-propilamina y la etanolamina. Las aminas puramente aromáticas, como la anilina, no son apropiadas.

- Para la reacción con el formaldehído se usa por lo general de 1,5 a 2,5 moles de formaldehído por mol de amina y se trata la mezcla a temperatura de 0°C aproximadamente a 110°C aproximadamente (de preferencia, de 50°C aproximadamente a 75°C aproximadamente) y con pH de 7 a 11 (en particular, 8 a 10). La duración del tratamiento varía de unos 20 minutos a 8 horas o más, según las condiciones que se empleen; pero por lo general es de unos 30 minutos a 2 horas. Una vez terminada la reacción, es deseable excluir cualquier cantidad importante de formaldehído no alterado, para evitar el desagradable desprendimiento de formaldehído cuando se calienta el género textil impregnado. Este formaldehído puede excluirse, igual que antes, por destilación o por reacción con urea, con una alquilenurca cíclica o con un éster de carbamato.

- El formaldehído se añade convenientemente en forma de una solución acuosa.

- Las composiciones preparadas según este invento se di-



374569

luyen de ordinario con agua, para formar el líquido del baño de impregnación, y, o bien se añade al líquido un catalizador de curado, o bien se aplica éste al género textil impregnado después de sacarlo del baño.

5. Los catalizadores que pueden usarse incluyen los ácidos orgánicos, los compuestos ácidos latentes y las sales metálicas, más mezclas respectivas. Ácidos orgánicos apropiados son el ácido cítrico, el ácido maléico y el ácido tartárico. Las sales amónicas que son ácidos latentes, desarrolladoras de acidez en la mezcla con el calentamiento, incluyen el cloruro de amonio, el dihidrofosfato amónico, el sulfato amónico y el tiocianato amónico. Pueden usarse también sales amónicas; por ejemplo, el clorhidrato de 2-amino-2-metilpropanol. Entre las sales metálicas apropiadas figuran el nitrato de zinc, el fluoroborato de zinc, el cloruro de zinc, el oxiclорuro de circonio, el cloruro de magnesio, el fluoroborato de magnesio, el dihidro-ortofosfato de magnesio, y el sulfato de magnesio con dihidro-ortofosfato sódico. Estos catalizadores son por lo general de la máxima eficacia cuando se los usa en concentraciones de 0,3 % a 5 %. Pueden usarse asimismo ácidos más fuertes, como el ácido clorhídrico o el sulfúrico, los cuales pueden utilizarse en forma de una solución acuosa (por ejemplo, soluciones 4 a 8 normales) o pueden disolverse en una mezcla de agua y un disolvente que sea inmisible o solo parcialmente miscible con el agua y también gases ácidos.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

A la solución impregnante puede añadirse agentes auxiliares del acabado, tales como ablandadores, abrillantadores ópticos y retardadores de la combustión y, si se desea, pueden incluirse otras resinas textiles, tales como

30.

- 8 -
374569



productos de condensación de melamina-formaldehído (en especial la hexametilolmelamina o sus éteres metílicos).

- Las composiciones pueden aplicarse ventajosamente no solo a los materiales textiles celulósicos de toda clase, con inclusión de filamentos, fibras, hilos, géneros tejidos, sin tejer y de punto y artículos hechos totalmente o en parte de celulosa natural o regenerada, sino también a géneros textiles hechos de materiales sintéticos, como poliamidas, poliésteros o poliacrilonitrilos. En el acabado de telas que contengan fibras celulósicas, son particularmente aptas para impartir efectos antiarrugantes, estabilidad dimensional, efectos durables de plegamiento y gofrado, tales como efectos de rizado, Schreiner o de tornasol y efectos de calandrado. Asimismo se las puede usar para fijación sólida al lavado de los acabados de almidón, en las operaciones de estampación y teñido para efectos de colorido sólido al lavado y para producir acabados rígidos y sólidos al lavado sobre las fibras de poliamida.

- Estas composiciones se aplican por rociadura, inmersión o fulardoo; el último procedimiento es por lo general el más conveniente. El material impregnado se hace pasar por rodillos exprimidores u otros dispositivos, con el fin de eliminar el exceso de la composición y proporcionar el grado deseado de absorción según el género textil y el efecto que se requiera. Para los géneros de algodón, la gama preferida de 2% aproximadamente a 15% aproximadamente, mientras que para el rayón es de 3% aproximadamente a 25% aproximadamente, calculado respecto al peso del género textil completamente seco.

- La composición puede curarse después de secar el gé-

374569



nero textil impregnado o, alternativamente, en condiciones de humedecimiento o mojadura, con calentamiento, si es necesario, o con irradiación. El género textil impregnado y secado puede modelarse en una prenda, o plisarse o porcharse, antes de curar la composición; en las operaciones de rizamiento, el curado puede efectuarse después de haber formado los rizos o mientras se están formando. Una vez curada la composición, la tela o la prenda pueden lavarse para quitar el catalizador que no haya reaccionado.

5. Los ejemplos que siguen ilustran el invento.

La expresión "contenido de materia no volátil" denota en la forma como aquí se usa, el porcentaje en peso de residuo que queda después de calentamiento a 110°C, por 90 minutos, de una muestra de 3 gramos de la composición.

15. A menos que se indique otra cosa, las partes y las proporciones se entienden en peso.

EJEMPLO 1.-

Se preparó una mezcla de N,N'-(hidroximetil)-urona y urea N-metilolada, mezcla que a continuación se llamará "dimetilolurona A", procediendo así :

20. Se añadió urea (0,5 kg), con agitación, a 4 kg. de solución acuosa de formaldehído al 37% (5,94 proporciones molares) y se calentó la mezcla mientras se le añadian 137,2 cc de solución acuosa de hidróxido sódico al 20%. Se mantuvo la mezcla a 60°C, y al cabo de 15 minutos, se agregó una porción de 27,2 cc de solución acuosa de hidróxido sódico al 20%. En intervalos de 15 minutos se efectuaron 6 adiciones más, cada una de 27,2 cc de solución acuosa de hidróxido sódico al 20%, y después de calentar la mezcla por un total de 30. 2 horas a 60°C se la enfrió y se la ajustó a pH 7 (azul de

20-10-10

374569



bromotimol) con unos 60 cc de ácido clorhídrico concentrado (34 %). El rendimiento fué de 4,95 kg.

Este producto, la dimetilolurona A, contenia formaldehído libre, y a continuación se lo trató con urea.

5. Se calentaron conjuntamente a 60° C, por una hora, dimetilolurona A (270 g; preparada a partir de 0,452 moles de urea), urea (25,9 g, 0,431 g-mol) e hidróxido sódico acuoso al 20% (1,4 cc) y luego se neutralizó con 0,9 cc aproximadamente de ácido clorhídrico concentrado.
10. A continuación se calentó esta mezcla a 50° C por 8 horas con 36,4 g de una solución acuosa al 70 % de etilamina (0,567 g-mol) y se volvió a neutralizar con ácido clorhídrico concentrado, para lo cual se necesitaron alrededor de 5,8 cc de éste. Se añadió una solución acuosa al 37% de formaldehído (92 g, 1,13 g-mol), se ajustó el pH de la mezcla a 9 con 10,2 cc aproximadamente de hidróxido sódico acuoso al 20% y se calentó la mezcla a 60°C por una hora. Finalmente, se neutralizó la mezcla con ácido clorhídrico concentrado, lo que requirió alrededor de 2,2 cc de éste, y se la enfrió hasta la temperatura ambiente.
- 15.
- 20.

EJEMPLO II.-

- Se trató con urea dimetilolurona A, de la manera que se ha descrito en el Ejemplo I, salvo que la temperatura de reacción fué de 40°C. Después de neutralizar el producto, se
25. le enfrió hasta 20° C y se añadió isopropanolamina (42,7 g, 0,56 g-mol). Se prosiguió la reacción a 50° C por 5 horas, se añadió luego formalina al 37% (92,5 g, 1,14 g-mol), se ajustó la mezcla a pH 9 con 1 cc aproximadamente de hidróxido sódico acuoso al 20% y se la calentó a 60° C por una hora.
 30. Luego se neutralizó el producto con unos 4 cc de ácido

374569



clorhídrico concentrado y se enfrió.

EJEMPLO III

5. Se ajustó a pH 9, con 0,4 cc aproximadamente de solución acuosa al 20% de hidróxido sódico, una mezcla de dimetilolurona A (400 g; preparada a partir de 0,68 g-mol de urea) y propilenurea (64 g, 0,64 g-mol) y se la calentó por una hora a 60°C. Después de neutralizarla con 0,2 cc aproximadamente de ácido clorhídrico concentrado, se la enfrió y se la trató con etilamina (12,9 g, 0,2 g-mol de solución acuosa al 70%), añadida a gotas y mientras se mantenía la temperatura de la mezcla por debajo de 10°C. A continuación se dejó reaccionar la mezcla por una hora a 15°C, se la calentó por una hora a 25°C, por una hora a 50°C, por una hora a 75°C y finalmente por una hora a la temperatura de reflujo. Se enfrió hasta 60°C la solución resultante, se la trató con 32,4 g (0,4 g-mol) de solución acuosa al 37% de formaldehído y con 1 cc de hidróxido sódico acuoso al 20% y se la calentó por una hora a 60°C. Finalmente, se neutralizó la solución con 1,6 cc aproximadamente de ácido clorhídrico concentrado y se la enfrió.

10.
15.
20.

EJEMPLO IV.-

25. Se calentaron conjuntamente a 60°C, por 2 horas, dimetilolurona A (400 g), carbamato de 2-hidroxi-etilo (67 g, 0,64 g-mol) y 3 cc de hidróxido sódico acuoso al 20%. Luego se neutralizó la solución con ácido clorhídrico concentrado y se la enfrió hasta 10°C. Se añadió a gotas etilamina (12,9 g, 0,2 g-mol de solución acuosa al 70%) en el curso de 15 minutos, se dejó reaccionar la mezcla y luego se la calentó a temperaturas crecientes por períodos de una hora, se la trató con 37,4 g de solución acuosa de formaldehído al 37%, se

30.

374569



la volvió a calentar, se la neutralizó y se la enfrió, tal como se ha descrito en el Ejemplo III.

EJEMPLO V.-

5. Se calentaron a 60°C, por una hora, dimetilolurona A (600 g; preparada a partir de 1,02 g-mol de urca), urca (20 g, 0,33 g-mol) y 5 cc de solución acuosa al 20% de hidróxido sódico. Luego se neutralizó la mezcla con ácido clorhídrico concentrado, se la enfrió y se la trató a gotas con etanolamina (39 g, 0,64 g-mol) mientras se mantenía la temperatura de la mezcla por debajo de 10°C.

15. A continuación se dejó reaccionar la mezcla, se la calentó y se la trató con formaldehído acuoso de la manera que se ha descrito en el Ejemplo III, salvo que se emplearon 104 g (1,28 g-mol) de solución acuosa de formaldehído al 37%. Después de neutralizar la solución con ácido clorhídrico concentrado, se la calentó a temperatura de 96 a 105°C y con presión atmosférica por 2 horas, para eliminar el exceso de formaldehído. Por último, se añadió agua para que el contenido de materia no volátil fuera del 50%.

20. EJEMPLO VI .-

Se repitió el ejemplo V, con la salvedad de que, en lugar de etanolamina, se utilizaron 63,1 g (0,6 g-mol) de ciclohexilamina.

EJEMPLO VII .-

25. Se repitió el Ejemplo V, con la salvedad de que, en lugar de etanolamina, se utilizaron 41 g (0,64 g-mol) de etilamina acuosa al 70 %.

EJEMPLO VIII.-

30. Se repitió el Ejemplo VII, con la salvedad de que se calentó el producto a temperatura de 96 a 105°C y con pre-



sión atmosférica hasta que el contenido de materia no volátil fué del 50 %.

EJEMPLO IX .-

5. En este ejemplo se rebajó por reacción con urea y con una alquilenurea cíclica el contenido de formaldehído libre de la mezcla de dimetilolurona y metilolurea.

10. Se calentaron dimetilolurona A (600 g) y urea (20 g) con 5 cc de solución acuosa de hidróxido sódico al 20%, a 60°C y por una hora, y luego se agregaron 33 g (0,33 g-mol) de propilenurea y se prosiguió el calentamiento a 60°C por una hora más. Se neutralizó la mezcla, se la enfrió, se la trató con etilamina acuosa al 70% (41,4 g, 0,64 g-mol), se la enfrió de nuevo y se la trató con 104 g (1,28 g-mol) de solución acuosa de formaldehído al 37%, se ajustó el pH a 9 por adición de hidróxido sódico acuoso al 20% y por último se neutralizó, de la manera que se ha descrito en el Ejemplo III.

EJEMPLO X.-

20. Se procedió tal como se ha descrito en el Ejemplo IX, pero invirtiendo el orden de reacción con la urea y la propilenurea.

EJEMPLO XI.-

25. Se repitió el Ejemplo III, con la salvedad de usarse 600 g de dimetilolurona A (preparada a partir de 1,02 g-mol de urea) y 33 g (0,33 g-mol) de propilenurea con 20 g de urea (0,33 g-mol), 5 cc de hidróxido sódico acuoso al 20%, luego 27 g (0,42 g-mol) de etilamina acuosa al 70 % y 50,4 g (0,62 g-mol) de solución acuosa de formaldehído al 37% y efectuarse la hidroximetilación a pH 9.

30. EJEMPLO XII.-

14
374569



5. Se preparó dimetilolurona A de la manera que se ha descrito en el Ejemplo I, salvo que no se la neutralizó. Luego se calentaron conjuntamente a 60°C por una hora una porción de 270 g de esta substancia y 20,0 g (0,35 g-mol) de urea y se neutralizó con ácido clorhídrico concentrado para formar "dimetilolurona B".

10. A continuación se añadió a la dimetilolurona B enfriada etilamina acuosa al 70% (40,5 g, 0,63 g-mol) y se dejó reaccionar la mezcla por una hora a 10°C, por una hora a 25°C, por una hora a 50°C, por una hora a 75°C y por una hora en reflujo. Luego se añadió formaldehído acuoso al 37% (103 g, 1,26 g-mol) y se prosiguió la reacción a 60°C por una hora, con pH 9. Finalmente, se neutralizó la mezcla con ácido clorhídrico concentrado y se la enfrió.

15. EJEMPLO XIII.

20. Se preparó dimetilolurona A de la manera que se ha descrito en el Ejemplo I, pero sin neutralización. Para eliminar el formaldehído libre, se calentó el producto a 96-105°C y con presión atmosférica hasta que el contenido de materia no volátil fué del 85%.

25. Se diluyó esta mezcla de dimetilolurona ("dimetilolurona C", 594 g) con un peso igual de agua y luego se la trató con 59 g (0,92 g-mol) de etilamina acuosa al 70%, efectuando la reacción de la manera que se ha descrito en el Ejemplo XII. A continuación se agregaron 99 g (1,22 g-mol) de formaldehído acuoso al 37% y se prosiguió la reacción de la manera que se ha descrito en el Ejemplo XII. Por último, se calentó a temperatura de 96 a 105°C el producto neutralizado, hasta que el contenido de materia no volátil fué del 50%.

30.



374569

EJEMPLO XIV.-

Se repitió el Ejemplo XIII utilizando 39 g (0,61 g-mol) de etilamina acuosa al 70%.

EJEMPLO XV.-

5. Se fulardearon unas muestras de un popelín de algodón, blanqueado (108 g por metro cuadrado), con una solución acuosa que contenía 18 g/litro de hexahidrato de cloruro magnésico y los productos de los Ejemplos I a IV en la concentración indicada en la Tabla I, hasta que la absorción de solución acuosa fué del 70%. Las proporciones tomadas de los productos de este invento variaron según su contenido de materia no volátil (definida tal como se ha expuesto antes) para que las soluciones fueran de concentración comparable. Se secaron las muestras a 80°C por 10 minutos sobre bastidores hasta sus dimensiones originales y luego se curaron las composiciones por calentamiento a 160°C durante 3 minutos, es decir, en las condiciones normales para el tratamiento convencional antiarrugante; o, para simular las condiciones más severas que se usan en los procedimientos de cura diferida, por 8 minutos a 165°C. Con fines de comparación, se trataron otras muestras de la misma manera con dimetilolurona A o con N,N'-dimetilol-1,3-propilenurea. Esta última substancia imparte excelentes acabados de "wash-wear" y el daño que causa por retención de cloro es despreciable, pero resulta muy cara.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

Se midieron por el método Monsanto los ángulos de arrugamiento en seco de las muestras tratadas, empleando doce piezas (seis plegadas en el sentido de la urdimbre y seis plegadas en el sentido de la trama) en cada prueba.

30. Las piezas se arrugaron bajo una carga de 2 kg por 3 minu-

374569



- tos y se dejaron recuperar suspendidas sobre un alambre por 3 minutos antes de medir los ángulos de arrugamiento. Los valores indicados en la Tabla I son el promedio de los seis obtenidos añadiendo al valor de la muestra de urdimbre el correspondiente al de la muestra de trama y dividiendo por dos. La resistencia al desgarró se determinó por el método de Elmondrof, según TAPPI, norma T414 n-49. Se utilizaron tres muestras, cada una de 63 mm x 63 mm, y la resistencia al desgarró se midió en el sentido de la urdimbre. Para
5. medir la resistencia a la tracción, se siguió el procedimiento expuesto en la norma ASTM D-1682: los valores indicados, que son el promedio de tres resultados, se midieron en el sentido de la urdimbre sobre muestras de 15 cm x 2,5 cm.
10. El perjuicio por la retención de cloro se determinó según la norma 92-1967 de la A.A.T.C.C. (American Association of Textile Chemists and Colorists). Las columnas señaladas "A", "B" y "C" muestran, respectivamente, la resistencia a la tracción antes de la cloración, después de la cloración y después de cloración y socarrado.
15. La Tabla II muestra los resultados obtenidos del mismo modo con producto de los Ejemplos V a IX, XIII y XIV, y también algunos datos comparativos. Las composiciones se curaron por calentamiento durante 3.1/2 minutos a 160°C o
20. durante 8 minutos a 170°C. "Catalizador I" significa que la solución impregnante contenía 18 g/litro de hexahidrato de cloruro de magnesio, igual que antes, mientras que "Catalizador II" indica que la solución impregnante contenía 9 g/litro de ácido cítrico y 9/litro de hexahidrato de
25. cloruro de magnesio.
- 30.



TABLA II

Reactivo	Contenido no volátil, % (g/litro)	Concentración (g/litro)	Propiedad después de curado por 3 minutos a 160°C						Catalizador				
			Angulo de arrendamiento (o)	resistencia al desgarro (g)	resistencia a la tracción (kg)	A B C (kg)	Angulo de arrendamiento (o)	resistencia al desgarro (g)		resistencia a la tracción (kg)	A B C (kg)		
Dimetilolurona C	85	70,5	37 92	496 336	23,5 25,5	33,5 21	7 11,8	94 99	288 224	22,5 19,2	28 17,8	8,5 18,2	I II
Dimetilol-dihidroxi-etilurea	50,0	120	101 105	336 160	25 15	26,5 15	14,1 15	109 88	192 96	20 10,5	18,5 15	18 10,9	I II
Dimetilol-5-etil-1,3,5-triacin-2-ona*	50,0	120	74 52	556 508	29,2 31	36,3 32,7	25,1 23,6	62 60	458 304	26,6 19,1	31,9 23,2	30,6 29,0	I II
Dimetilolurona C** y dimetilol-5-etil-1,3,5-triacin-2-ona	50,0	120	90	496	30,4	30,4	26,0	87	420	25,4	29,2	14,0	I
Producto del Ejemplo V	49,0	121	101	472	19,1	19,1	14,5	82	272	22,7	21,8	19,1	II
Producto del Ejemplo VI	49,5	120	91	440 364	30,7 34,2	29 30,5	25,3 27,6	88,5 84	320 256	29 25	29,5 24,5	27,8 22,7	I II
Producto del Ejemplo VII	50,0	120	102 112	408 384	27,2 21,8	33 26	19 23,6	104 109	272 176	25,3 17,2	31 24,6	25,1 21,3	I II
Producto del Ejemplo VIII	53,1	113	89 94	464 358	29 29,3	35,8 29,6	24 24,2	88 96	296 238	26,9 20,5	32,3 22,8	27,8 23,3	I II
Producto del Ejemplo IX	50,0	120	86 102	336 440	31,5 31,7	30 27,5	29 22,7	86,5 95	264 224	32 23,5	28,7 26	31,5 24,5	I II
Producto del Ejemplo XIII	53,8	112	95 92	544 432	25 29,6	36 26,9	25 26,4	88 87	296 304	25,1 26,4	31,9 24,2	29,2 22,8	I II
Producto del Ejemplo XIV	52,0	115	72,5 94 50 50	432 496 544 440	34,5 24,8 28 27,2	30 29,0 28 27,4	21 22,8 14,0 18,3	92,5 93 86 86	296 224 320 288	27 21,9 29,3 24,1	24,6 21,7 24,8 22	22,9 21,4 20,7 21,2	I II I II

* El paño tratado con este reactivo se volvió amarillo

** 2 moles de dimetilolurona C : 1 mol de dimetilol-5-etil-1,3,5-triacin-2-ona

POOR QUALITY



N O T A

5. Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patente británica nº 59728/68 depositada el 16.12.68 y completada el

1.- Procedimiento para preparar composiciones aptas para el tratamiento de los géneros textiles, caracterizado

10. por :

(a) reacción de una mezcla que contiene N,N'-bis-(hidroximetil)-urona y una urea N-hidroximetilada, no ciclizada, con una amina primaria alifática, cicloalifática, aralifática o heterocíclica, en ausencia de cantidades importantes de

15. formaldehído libre, y luego

(b) reacción con formaldehído.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que dicha mezcla se obtiene por tratamiento, en solución acuosa, de urea con 4 a 10 proporciones molares de

20. formaldehído.

3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado en que dicha mezcla se obtiene por tratamiento con 4,5 a 7,5 proporciones molares de formaldehído.

4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado en que dicha mezcla se obtiene por tratamiento de urea con formaldehído a pH de 9 a 14.

25.

5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado en que dicha mezcla se obtiene por tratamiento de la urea con formaldehído a temperatura de 25°C a 110°C.

30.



6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado en que dicha mezcla se obtiene por calentamiento de urea con formaldehído a temperatura de 50° C a 100° C.

5. 7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado en que dicha mezcla contiene, a base molar, más N,N'-bis-(hidroximetil)-urona que urea no ciclizada N-hidroximetilada.

8.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado en que el 60% en peso, a lo menos, de los productos de reacción de urea-formaldehído en dicha mezcla está constituido por N,N'-bis-(hidroximetil)-urona.

10.

9.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por contener dicha mezcla una cantidad importante de formaldehído libre y tratársela con urea, con una alquilenurea cíclica o con un éster de carbamato antes de la reacción con la amina.

15.

10.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado por tratarse dicha mezcla con urea, con alquilenurea cíclica o con éster de carbamato suficientes para proporcionar 1 equivalente de amido-hidrógeno por 0,5 a 1,5 moles de formaldehído libre presente.

20.

11.- Procedimiento según las reivindicaciones 9 o 10, caracterizado por tratarse dicha mezcla a temperatura de 0° C a 110° C.

25. 12.- Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado por tratarse dicha mezcla a temperatura de 35° C a 75° C.

30. 13.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 12, caracterizado por tratarse dicha mezcla a pH de 7 a 12.

374569



- 14.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por contener dicha mezcla una cantidad importante de formaldehído libre y eliminarse en gran parte este formaldehído por destilación antes de la reacción con la amina.
5. 15.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 14, caracterizado por rebajarse a menos de 0,2 moles por equivalente de amino-hidrógeno de la amina que haya de emplearse el contenido de formaldehído libre de la citada mezcla.
10. 16.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, caracterizado por usarse alrededor de 0,1 a 0,8 moles de la amina por mol de productos de reacción de urea-formaldehído en la citada mezcla.
15. 17.- Procedimiento según la reivindicación 16, caracterizado por usarse de 0,2 a 0,8 moles de la amina por mol de los productos de reacción de urea-formaldehído en la citada mezcla.
20. 18.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, caracterizado por tratarse la amina con dicha mezcla a temperatura de 0°C a 110°C.
- 19.- Procedimiento según la reivindicación 18, caracterizado por calentarse conjuntamente la amina y la citada mezcla a 70°C a lo menos.
25. 20.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19, caracterizado por hacerse reaccionar conjuntamente la amina y la citada mezcla a pH de 7 a 12.
30. 21.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20, caracterizado por hacerse reaccionar conjuntamente la amina y la citada mezcla por 1 a 24 horas.



- 22.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 21, caracterizado por calentarse conjuntamente la amina y la citada mezcla a temperatura de reflujo por una hora a lo menos.
5. 23.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 22, caracterizado por contener la amina no más de dos grupos amínicos primarios.
- 24.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 23, caracterizado por ser los grupos amínicos de la amina exclusivamente primarios.
10. 25.- Procedimiento según la reivindicación 24, caracterizado por ser la amina una amina alifática monoprimeria o diprimeria que contiene a lo sumo dieciocho átomos de carbono y optativamente está substituída por grupos hidroxílicos.
15. 26.- Procedimiento según la reivindicación 25, caracterizado por ser la amina metilamina, otilamina o n-propilamina.
20. 27.- Procedimiento según la reivindicación 26, caracterizado por ser la amina etanolamina.
- 28.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 27, caracterizado por tratarse con formaldehído el producto de la reacción de la citada mezcla y la amina, empleando de 1,5 a 2,5 moles de formaldehído por mol de amina.
25. 29.- Procedimiento según la reivindicación 28, caracterizado por efectuarse a temperatura de 0°C a 110°C el tratamiento con formaldehído.
30. 30.- Procedimiento según la reivindicación 29, caracterizado por efectuarse el tratamiento a temperatura

374569



de 50°C a 75°C.

5. 31.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 30, caracterizado por tratarse con formaldehído, a pH de 7 a 11, el producto de reacción de la citada mezcla y la amina.

32.- Procedimiento según la reivindicación 31, caracterizado por tratarse con formaldehído, a pH de 8 a 10, el producto de la reacción.

10. 33.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 32, caracterizado por tratarse con formaldehído, por 30 minutos a 2 horas, el producto de la reacción.

34.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 33, caracterizado por añadirse el formaldehído en forma de solución acuosa.

15. 35.- Procedimiento para preparar composiciones aptas para el tratamiento de los géneros textiles.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 22 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

20.

Madrid, a 15 de diciembre de 1969.

p.a.

J A I M E I S E R N

Firmador: JOSE RODRIGUEZ

MLA.