

3
403676

PATENTE DE INTRODUCCION

O.Z. 29 440

Int. Cl.: D06B

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE AGENTES DE APRESTO LIQUIDOS

=====

Solicitante: BASF AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residen
te en 6700 Ludwigshafen, República Federal Alemana.

=====

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de agentes de apresto antiarrugantes, resis
tentes al almacenamiento, para materiales textiles celulósicos a base de urea y formaldehído

5

Para el apresto de materiales textiles celulósicos -

se emplean además de los compuestos metilólicos de ureas cíclicas en particular también los compuestos metilólicos de la urea. Tanto la mono como también la dimetilurea tienen la máxima reactividad entre los compuestos de N-metilol, actualmente conocidos, útiles para el ennoblecimiento de los materiales textiles. Por lo tanto, se utilizan en carácter preferente. Sin embargo, debido a su gran reactividad y su solubilidad limitada, no es posible preparar soluciones de la monometilolures o dimetilolures con la estabilidad al almacenamiento requerida por la práctica. La reticulación de las metilolureas con el substrato textil se lleva a cabo en la presencia de catalizadores de sales metálicas, sales de amonio o ácidos. Empleando las metilolureas, no se obtiene más que una estabilidad del baño muy limitada, en la presencia de estos catalizadores.

Por estos motivos, dichas metilolureas pueden emplearse en la práctica únicamente en forma de sistemas en polvo, por ejemplo como producto de rociado. Estos productos sólidos se tenían que disolver antes de su elaboración, y en calidad de solución presentaban una estabilidad tan breve en el baño que era preciso utilizarlos dentro de 2 a 3 horas.

Por consiguiente, es el cometido de la presente invención desarrollar agentes de apresto en solución acuosa a base de urea y formaldehído, que, como tales tengan una estabilidad al almacenamiento, como mínimo, de tres meses, cuya estabilidad en el baño en presencia de catalizadores sea considerablemente mejor en comparación con el estado actual de la técnica y que bajo las condiciones de apresto usuales tengan una reactividad comprobables con las metilolureas.

Como solución de este cometido se encontró ahora un

procedimiento para la obtención de agentes de apresto líquidos resistentes al almacenamiento para materiales textiles celulósicos que se caracterizan porque la mezcla de reacción, obtenible por reacción de urea o urea metilolada o productos solubles en agua de policondensación de urea y formaldehído con el propio formaldehído, con una relación molar total de urea respecto a formaldehído de 1 a 3, hasta 10, en solución acuosa y a valores de pH de entre 0 y 3, se ajusta a un pH entre 6 a 10 y se agregan a temperaturas de entre 20 a 80°C una cantidad tal de urea que se produzca una relación molar total de urea respecto a formaldehído de 1 : 1,5 a 2,5.

Por "materiales textiles celulósicos" se deben entender los tejidos, tricotados o también vellones, cuyas fibras constan de celulosa natural o regenerada o que contienen estas fibras en mezcla con fibras de otra clase.

Por el término de "relación molar total" de urea respecto a formaldehído, en el caso del empleo de urea metilolada y/o productos de policondensación de urea y formaldehído, se debe entender la relación molar de urea respecto a la suma de formaldehído libre y ya ligado a la urea (en forma de grupos metilol o de puentes de metileno o bien dimetilenéter-CH₂-O-CH₂-).

Los valores pH se miden con el electrodo de cristal.

Para la primera reacción en solución ácida es posible emplear la urea en forma sólida o como solución y el formaldehído en solución o en forma de sus polímeros, como por ejemplo el paraformaldehído, el trioxano o tetraoxano o también en forma de sus acetales. En este caso se hace reaccionar la urea con el formaldehído en una relación molar de 1 : 3 a 1 : 10, preferiblemente en una relación molar de 1 : 4 a -

1 : 6, en la presencia de un ácido inorgánico u orgánico fuerte a valores del pH entre 3 a 0, y preferiblemente entre 1,5 y 2,5, dando precondensados urónicos. Esta condensación se puede efectuar ventajosamente a temperaturas comprendidas entre 5 60 y 100^o, y particularmente entre 80 y 100^o C.

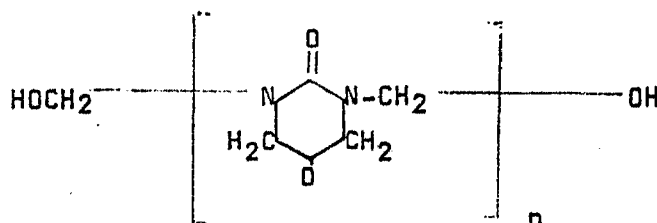
En lugar de la urea también es posible transformar la metilendiurea o polimetilenurea o sus compuestos de metilol como por ejemplo los policondensados de urea y formaldehído, con el formaldehído, en precondensados conteniendo urona. También es posible emplear las mezclas de metilolación de urea - 10 con formaldehído que además del formaldehído libre contienen, entre otros, también los compuestos metilólicos de la urea, es decir la mono, di, tri y/o tetrametilolurea, en calidad de materiales de partida para la preparación de los precondensados conteniendo urona. 15

Como catalizadores ácidos son útiles los ácidos inorgánicos, como por ejemplo el ácido clorhídrico, ácido sulfúrico y ácido fosfórico, así como los ácidos orgánicos fuertes, como por ejemplo el ácido p-toluensulfónico, ácido oxálico y 20 ácido ftálico.

La reacción de la primera etapa se puede efectuar de tal modo que la mezcla de las sustancias de partida arriba - mencionadas con el formaldehído se mezcla con un ácido y se calienta luego a la temperatura de condensación deseada. También es posible, sin embargo, que se caliente primero la mezcla de 25 las sustancias de partida con formaldehído o bien su derivados a la temperatura de condensación y se agregue el ácido sólo hasta este momento. Según una variante predilecta, se mezcla el formaldehído con el ácido y se calienta a la temperatura de condensación deseada. En esta solución se introduce, a 30

5 continuación, la urea o bien los productos de partida señalados arriba. En todas las formas de realización también es factible emplear mezclas de los componentes de partida. La duración de reacción depende de la temperatura, de la cantidad del ácido y de la intensidad del ácido, de la relación molar de las sustancias de partida y de su concentración.

10 En la condensación ácida de un mol de urea con más de 3 moles de formaldehído a un pH inferior a 3, se encontró una ciclocondensación parcial formándose uronas metiloladas de la fórmula:



15 en la cual n representa 1, 2 ó 3. La formación de las uronas se puede observar mediante la espectroscopia de Raman, dentro del espectro de Raman tienen una vigorosa línea de emisión a 810 cm⁻¹. La medición de su intensidad se puede aprovechar para la determinación cuantitativa del contenido en uronas.

20 Para la estabilidad al almacenamiento de los productos reclamados en esta invención es de primerísima importancia que la condensación ácida de urea con formaldehído, dando productos urónicos, se lleve a cabo observando determinadas condiciones límite. Así en particular, al emplear relaciones molares de aproximadamente 1 : 3 a 4 en la primera etapa de la reacción hay que procurar que las muestras neutralizadas no tengan enturbiamientos o precipitaciones después de poco tiempo de reposo. Estos enturbiamientos pueden presentarse independientemente de la cantidad seleccionada del ácido.

25

30

Al bajar la relación molar de urea a formaldehído - se van desplazando los valores a los cuales se presentan los enturbiamientos a un grado de ciclización mayor. En la condensación de urea con formaldehído en una relación molar de 1 : 4 a una temperatura de 100° C y en la presencia de 1 a 5 ml de ácido sulfúrico al 75 % por kg de mezcla de reacción, por ejemplo, asciende el grado de ciclización al cual se presenta un enturbiamiento, a un 45 %, aproximadamente, y cuando la relación molar es de 1 : 6 y las demás condiciones son iguales este valor se encuentra entre 55 % y 60 %.

De acuerdo con la presente invención, los productos preliminares urónicos que contienen todavía formaldehído libre, pueden convertirse por reacción ulterior con urea, en agentes de apresto acuosos que muestran una alta reactividad, una elevada estabilidad al almacenamiento y, contrario a las soluciones acuosas de las ureas metilólicas, una destacada estabilidad en el baño. Para tal efecto, los precondensados obtenidos, de la manera descrita, se hacen reaccionar con una cantidad tal de urea que se produzca una relación molar total de urea respecto a formaldehído de 1 : 1,5 hasta 2,5 y preferiblemente de 1 : 1,7 hasta 2,3. La urea se puede añadir en forma sólida o como solución. La reacción se lleva a cabo a valores del pH entre 6 a 10, preferiblemente entre 6, 4 y 9, a temperaturas de entre 20 y 80° C, preferiblemente entre 30 y 60° C. La duración de la reacción depende de la temperatura y del pH y se encuentra entre una hora y cinco horas. El desarrollo de la reacción puede seguirse, por ejemplo, determinando continuamente la cantidad en formaldehído libre en la solución. Queda terminada la reacción cuando prácticamente ya no baja la concentración en formaldehído libre.

Los agentes aprestadores líquidos para materiales textiles, así preparados, tienen una excelente resistencia al almacenamiento. Almacenándolos a temperaturas menores de 25°C permanecen aptos cuando menos por seis meses. Esto no era de preveer.

La utilización de los nuevos agentes de apresto se lleva a cabo de modo en sí conocido, es decir preferiblemente en forma de un baño de impregnación acuoso al cual se adicionan generalmente los catalizadores requeridos para la reticulación. Para tal efecto, se prestan en especial los catalizadores potencialmente ácidos que son generalmente conocidos y que se emplean usualmente para el apresto de materiales textiles. Como tales, entran en consideración, por ejemplo las sales de amonio de ácidos fuertes, el cloruro de magnesio, el cloruro de zinc y el nitrato de zinc. También es posible emplear mezclas de varios catalizadores. La concentración en agentes de apresto depende comúnmente del efecto contemplado. Por regla general, se encuentra entre 50 y 200 g/l. El material sujeto a tratamiento se impregna de la manera usual con el baño de impregnación. De preferencia, se emplea para ello un aparato fular. El material impregnado se libera, de la manera conocida, por ejemplo exprimiendo el exceso de líquido de impregnación. El material fibroso, impregnado puede secarse en mayor o menor grado y calentarse, a continuación, en presencia de los catalizadores ácidos o potencialmente ácidos a una temperatura comprendida entre 100 y 210° C, preferiblemente entre 130 y 180°C. Bajo estas condiciones, está concluida, generalmente, en un lapso de 1 a 6 minutos. Durante el secado o también después, pero antes de la fijación es posible formar mecánicamente el material fibroso, por ejemplo por recalcado, -

rizado, planchado, calandrado, gofrado o plisado. Los materiales textiles celulósicos así acabados son permanentemente irru-
gables, inencogibles, y los efectos de gofrado y las rayas de planchado son relativamente resistentes al lavado.

5 En combinación con los nuevos agentes de apresto tam-
bien se pueden utilizar los compuestos de hidroximetilo o alco-
ximetilo que contienen nitrógeno, utilizados hasta la fecha, -
al igual que aquellos agentes de apresto libres de nitrógeno.
Además es posible utilizar concomitantemente los acostumbrados
10 agentes de hidrofobización, reblandecimiento, igualación, hu-
mectación y apresto, tales como particularmente las soluciones
o dispersiones de sustancias plásticas. Los agentes de hidro-
fobización son por ejemplo las emulsiones de parafina y cera
que contienen aluminio o zirconio, al igual que las preparacio-
15 nes que contienen siliconas y los compuestos alifáticos per-
fluorados. Como agentes de reblandecimiento señalamos aquí los
productos de oxietilación de los ácidos grasos superiores, al-
coholes grasos o amidas de ácidos grasos, poliglicoléteres de
alto peso molecular, ácidos grasos superiores, sulfonatos de
20 alcoholes grasos, la N-estearil-N', N'-etilidenurea y el clo-
ruro de estearilamidometilpiridinio. Como agentes de iguala-
ción pueden utilizarse, por ejemplo, las sales solubles en -
agua de ésteres ácidos de ácidos polibásicos con aductos de -
óxido de etileno u óxido de propileno de materias primas bási-
25 cas oxialcoholables, de cadena más larga. Como agentes humec-
tantes mencionaremos, por ejemplo las sales de los ácidos al-
quilnaftalinsulfónicos, las sales alcalinas del dioctiléster
de ácido succínico sulfonado y los productos de edición de -
óxidos de alquileo a los alcoholes grasos, alquifenoles, -
30 aminas grasas y similares. Como agentes de apresto pueden uti-

lizarse, por ejemplo, los ésteres o éteres de celulosa y los alginatos, y también las soluciones o las dispersiones de polímeros sintéticos y policondensados, por ejemplo de polietileno, poliamidas, poliamidas oxietiladas, poliviniléteres, -
5 alcoholes polivinílicos, ácido poliacrílico o sus ésteres y -
amidas y de los compuestos correspondientes de polimetacrilato, luego el propionato de plivinilo, la pirrolidona de polivinilo, de copolímeros, por ejemplo aquellos de cloruro de vinilo y ésteres de ácido acrílico, de butadieno y estireno, por ejemplo acrilonitrilo o bien cloruro de vinilideno, ésteres de ácido betacloroalquilacrílico o los viniléteres y la amida de ácido acrílico o bien las amidas de ácido crotonico o ácido -
10 maléico y también de amida de ácido N-metilmetacrilato y -
otros compuestos polimerizables. Estos auxiliares adicionales se aplican generalmente en cantidades de 0,3 a 4 %, preferiblemente 1 a 2,5 %, con relación al peso del material textil seco; en casos especiales también es posible utilizar cantidades mayores que los valores indicados aquí.

Las partes y porcentajes que se mencionan en los siguientes ejemplos se refieren al peso. Las partes se relacionan a las partes en volumen como el kilogramo al litro.

Ejemplo 1

Se mezclan una cantidad de 540 partes de una solución al 40 % de formaldehído con 2 partes de ácido sulfúrico al 50 %, y se calienta a 90° C. A esta temperatura se introducen en un lapso de 30 minutos 157,8 partes de una solución al 68,5 % de urea. El pH se encontraba entre 1 y 1,1 se calienta la mezcla de reacción durante 30 minutos a 90° C, luego se enfría a 45° C y se ajusta, con aproximadamente 1, 2 partes de

5 sosa cáustica al 50 %, a un pH de 6,8. En esta solución se encuentra alrededor de un 33 % de la urea, en forma de uronas. En esta mezcla, y mientras se agita, se introducen 157,8 partes de una solución al 68,5 % de urea. En tanto que se observa un pH de 6,8 a 7,0, se calienta la solución de reacción durante 4 horas a 50° C. Se obtienen alrededor de 840 partes del agente de apresto con un contenido sólido de un 48 %. El contenido en formaldehído libre es de 0,8 %.

10 Ejemplo 2

Una cantidad de 1350 partes de una solución, al 40 % de formaldehído y 263 partes de una solución al 68,5 % de urea se calientan en un matraz con sistema agitador a 100° C. Después de añadir 4,5 partes de un ácido sulfúrico al 75 %, se revuelve la mezcla durante 90 minutos a 100° C. A continuación se ajusta la solución de reacción, enfriándola simultáneamente a 45° C, con sosa cáustica al 50 % a un pH de 7,0 a 7,2. En esta solución se encuentra alrededor de un 54 % de la urea en forma de urona. A 45° C se añaden 526 partes de una solución al 68,5 % de urea. La mezcla de reacción se revuelve por 4 horas a 50° C, manteniéndose el pH por adición de trietanolamina entre 7,2 y 7,4. Se obtienen 2150 partes de una solución al 48 % del agente aprestador según la invención con un contenido en formaldehído libre de un 2,1 %.

25 Ejemplo 3

30 Una cantidad de 1440 partes de una mezcla metiloladora al 60 % de urea con formaldehído en una relación molar de 1 : 4, se calienta a 100° C y se revuelve con 4 partes en volumen de ácido sulfúrico al 75 %, por 10 minutos y a una -

temperatura de 100° C. A continuación, se ajusta el pH de la mezcla de reacción inmediatamente a un nivel de 7, aplicando sosa cáustica al 50 % bajo enfriamiento. Luego está presente un 40 % de la urea en forma de urona. A este precondensado -
5 urónicos se añaden 280 partes de urea cristalizada. La mezcla se revuelve a una temperatura entre 45 y 50° C por 3 horas y observando un pH de 7,2 a 7,4 que se ajusta con trietanolamina o dimetiletanolamina. Se obtienen 1740 partes de un agente -
aprestador al 60 % que tiene un contenido de alrededor de un
10 1 - 5 % en formaldehído libre.

Ejemplo 4

Una cantidad de 1000 partes de un producto de poli-condensación al 65 % de urea con formaldehído en una relación
15 molar de 1 : 1,6, se mezcla con 2140 partes de una solución -
al 40 % de formaldehído y se calienta a 90° C. Después de añadir 7 partes en volumen de ácido sulfúrico al 75 % se revuelve la mezcla durante una hora y media a 90° C y después se -
neutraliza bajo enfriamiento con sosa cáustica diluida. A 50° C
20 se agrega a la mezcla de reacción una cantidad de 780 partes
de urea cristalizada. Manteniendo un pH entre 7,2 y 7,6, cuyo
valor se ajusta con trietanolamina, se calienta la solución -
de la reacción durante 3 horas a 50° C. Se obtienen 3950 partes
de una solución acuosa al 55 % aproximadamente.

Ejemplo 5

Un tejido de algodón blanqueado y mercerizado -
(120 g/m²), se trata en un fular, con un baño aprestador que
contiene 120 partes del producto obtenido según el ejemplo 1
30 y 3 partes de cloruro de amonio por litro. La absorción de ba-

ño es de un 70 %. Después de secar se condensa el tejido durante 4 minutos a 140° C (para los valores de prueba, véase - la columna A de la Tabla), Se llevó a cabo un ensayo comparativo con una solución fresca de 70 partes de dimetilurea cristalina y 4 partes de cloruro de amonio disuelta en un litro - de agua (columna C). Las soluciones se aplican al cabo de seis horas una vez más sobre el tejido sin tratar arriba descrito. (columnas B y D). La solución de la dimetilolurea cristalina ya se encuentra fuertemente enturbada.

Resultados:

	Producto según el ejemplo 1		Dimetilol-urea		Tejido sin tratar
	A	B	C	D	
Angulo de arrugamiento en seco según DIN 53 890 suma de trama y urdimbre	220	218	205	210	130
después de un lavado en máquina a 60° C	208	205	180	152	118
pérdida en la resistencia al desgarre en %	25	26	30	29	0

Ejemplo 6

Un tejido de muselina de viscosilla (140 g/m) se fulardea con un baño de apresto que contiene por cada litro 200 partes del producto obtenido según el Ejemplo 2 y 30 partes de una solución al 30 % de nitrato de zinc. La absorción del baño es de 90 %. Después de secar, se condensa el tejido durante 4 minutos a 140° C. Un ensayo comparativo se lleva a cabo con un baño preparado de 110 partes de dimetilolurea y 30 partes de una solución al 30 % de nitrato de zinc por litro.

Resultados:

	Producto según el ejemplo 2	Dimetilol-urea	Tejido sin tratar	
5	Angulo de arrugamiento en seco según DIN 53 890 trama + urdimbre	215	210	95
	Después de un lavado a 60° C	200	188	90
	Imagen Monsanto + después de un lavado a 60° C	4,75	4,25	1,25

10

+) Compárese AATCC Technical Manual 88A - 1964 T

Un gofrado llevado a cabo antes de la condensación en una calandria estriada, muestra en ambos productos una resistencia al lavado igualmente buena.

15

NOTA

20

Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Introducción por 10 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE AGENTES DE APRESTO LIQUIDOS, caracterizándose por lo siguiente:

25

1.- Procedimiento para la obtención de agentes de - apresto líquidos, resistentes al almacenamiento, para materia les textiles celulósicos, caracterizado porque la mezcla de - reacción, obtenible por reacción de urea o urea metilolada o productos de policondensación de urea y formaldehído solubles

30

en agua con formaldehído, en una relación molar total de urea respecto al formaldehído de 1 : 3 hasta 10, en una solución acuosa, con valores de pH entre 0 y 3, se ajusta a un pH entre 6 y 10 y, a temperaturas comprendidas entre 20 y 80° C, se agrega tanta cantidad de urea que se presente una relación molar total de urea respecto a formaldehído de 1 : 1,5 hasta 2,5.

2.- PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE AGENTES DE APRESTO LIQUIDOS.

Esta Memoria consta de 14 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

- 9 ENE. 1975

BASF AKTIENGESELLSCHAFT

GOMEZ ACEDO Y IRODÉT
p. p. Firmador: L. Goeta Fernández

