

156591

156591



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

a favor de la razón social holandesa: N.V. W.A. SCHOLTEN'S
CHEMISCHE FABRIEKEN, residente en Groningen (Holanda) Emmius-
singel 79, por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE CAPAS
INSOLUBLES DE COLOIDES QUE CONTENGAN GRUPOS HIDROXILICOS,
PARTICULARMENTE HIDRATOS DE CARBONO, SOBRE VEHICULOS, Y PARA
LA OBTENCION DE LOS PRODUCTOS SECOS NECESARIOS PARA ELLO".-

MEMORIA DESCRIPTIVA

La solicitud de patente Nr. N. 151.662 se refiere a un
procedimiento para la obtención de productos solubles en agua
fría y/o caliente de hidratos de carbón hinchables respec-
tivamente solubles en agua caliente, cuyos hidratos de car-
5 bón pueden ser desleídos con poca cantidad de agua para for-
mar una solución, un engrudo o una suspensión. Este procedi-
miento consiste en someter al proceso de obtención del almi-
dón de hinchamiento una mezcla del hidrato de carbón con un
medio de esterificación y/o medio de esterificación, y en caso
10 dado una materia alcalina. Bajo la expresión "proceso de al-
midón de hinchamiento" se ha de entender un tratamiento que
consiste en que el hidrato de carbón mezclado con una limi-
tada cantidad de agua es calentado repentinamente durante
corto tiempo a una temperatura elevada situada, al tratarse
15 de hidratos de carbón engrudables, preferentemente encima
del punto de engrudamiento, si ^{enfoque} masa prensada para for-

15 6591



mar una capa delgada y secada al propio tiempo. Los productos
obtenidos a base de este procedimiento se componen en su tota-
lidad o en su mayor parte de éteres, ésteres o éteres-ésteres
20 mezclados de los hidratos de carbono correspondientes.

Además es sabido obtener éteres y ésteres de almidón y
derivados de almidón con el empleo de medios de eterificación
y esterificación bi- o polifuncionales. Estos medios pueden
reaccionar con dos o más grupos hidroxílicos de la misma y/o
25 diferente molécula de almidón con lo cual resultan pues com-
binaciones de puentes intramoleculares y/o intermoleculares.

Ahora bien, el invento se basa en la observación de que tales
éteres y/o ésteres de coloides que contienen grupos hidroxílicos,
poseen un poder de hinchamiento bastante más reducido, respectiva-
30 mente que son totalmente o casi totalmente insolubles, y que de es-
te hecho se puede hacer uso de un modo muy conveniente para la for-
mación de capas sobre vehículos muy estables respectivamente inse-
lubles en el agua, particularmente para el apresto, encolado y andlo-
gos. Para ello se añade a los coloides hinchados respectivamente di-
35 sueltos en agua, que contienen grupos hidroxílicos libres, un medio
de eterificación y/o esterificación bi- o polifuncional así como
la cantidad de álcali en caso dado necesaria o deseada para conse-
guir la eterificación y/o esterificación, aplicando la solución del
coluido que puede contener el medio de eterificación y/o esterifi-
40 cación en estado disuelto, emulsionado o suspendido sobre el vehí-
culo, siendo después secada, preferentemente bajo calentamiento si-
multáneo el cual se sigue manteniendo aun durante algún tiempo
después de que haya terminado ya el secado.

El invento se relaciona por otra parte con un procedi-
45 miento para la obtención de los productos secos, cuyas solu-
ciones al ser secadas forman las capas estables antes descri-
tas, que consiste en mezclar un coluido que contiene grupos
hidroxílicos libres hinchables con agua fría o soluble en



15 659 1

50 agua fría, un medio de esterificación y/o esterificación bi-
o polifuncional así como, en caso dado, la cantidad de álcali
o catalizador necesario respectivamente deseado para conse-
guir la esterificación y/o esterificación, en ausencia de can-
tidades de agua esenciales.

55 Se ha observado que de la manera dicha se obtienen pe-
lículas que ofrecen una mucho mayor estabilidad al agua que
las que se forman al emplear los medios de apresto y encolado
conocidos hasta el presente. Así por ejemplo según el invento
es posible aprestar géneros textiles de manera que el apres-
to prácticamente no puede ser separado ni aun por lavado con
60 jabón a temperatura de ebullición. Esta propiedad probablen-
te es debida a la circunstancia de que el coloide puede ori-
ginar con los medios de esterificación o esterificación bi- o
polifuncionales moléculas que son mucho más grandes que la
molécula original del coloide, debido a lo cual se reduce
65 bastante la capacidad de hinchamiento en agua. La solubili-
dad aminorada en conexión con lo dicho es un inconveniente
para el empleo de estos éteres y ésteres de la manera como
está descrita en la solicitud de patente Nr. N. 151.662 Re-
sulta, que con ello los éteres y ésteres no son formados sola-
70 mente sobre el vehículo tratado con el medio de apresto o de
encolado sino con anterioridad. En productos poco hinchables
obtenidos mediante medios de esterificación y esterificación
bi- y polifuncionales, se tropieza con la dificultad de que
no se pueden obtener soluciones prácticamente servibles de
75 opncetración suficiente. Sin embargo, en conformidad con el
invento se trabaja con productos compuestos que ciertamente
son solubles en agua, más cuyas soluciones después del secado
sobre vehículos forman capas o películas que tanto en agua
fría como caliente han perdido prácticamente por completo

15 659 1



80 su capacidad de hinchamiento y se han vuelto insolubles.

El invento es de importancia especial para los éteres
y/o ésteres bi- y polifuncionales de almidón de hinchamiento.
Bajo almidón de hinchamiento se entiende el producto que se
consigue en que una mezcla de almidón con una cantidad limi-
85 tada de agua es calentada durante corto tiempo a una tempera-
tura situada encima del punto de engrudamiento, siendo la
masa prensada para formar una capa delgada y secada al propio
tiempo. No obstante, el invento también puede ser aplicado para
otros derivados de almidón y en general para otros coloides
90 hinchables en agua que contengan grupos hidrofílicos libres
como gema vegetal, albúminas, productos de celulosa y aná-
logos.

Los medios de esterificación y esterificación que se han
de emplear según el invento, pueden ser tanto de naturaleza
95 inorgánica como orgánica. Sin embargo, no deben ser demasiado
volátiles o reaccionar con demasiada rapidez con agua al ob-
jeto de no ser sustraídos prematuramente a la reacción ya sea
en la obtención de los productos secos o de las soluciones,
o durante el secado respectivamente calentamiento de aquellos.
100 Deben de contener dos o más funciones reactivas en la molé-
cula, verbigracia átomos halogenados reactivos o átomos epoxi
oxigenados. Como compuestos apropiados para este fin se indi-
can por ejemplo hidrocarburos di- e polihalogenados, respec-
tivamente derivados funcionales de los mismos, éster de al-
105 coholes bi- o polivalentes con ácidos inorgánicos, cloruros
ácidos de ácidos carbonílicos o sulfónicos polibásicos y si-
milares como por ejemplo dibrom-1.2 ethano, triclor-1.2.3 pro-
pano, dibrom-1.3 propano, éter diclor-2.2' dietílico, sodio
tricloraético, sodiodicloroético, sodio triclor-3.3.3 lác-
110 tico, sodio dibrom 2.3 butírico, sodio dibrom-2.3 succínico,

156591



115 diclor-2.2 etanol, diclor-2.2 ethanal, diclor-1.3 acetona,
diclor-1.1 dietoxi-2.2 ethano, triclor-1.1.1 metil-2 propanol-
2, triclor-1.1.1 dietoxi-2.2 ethano, tetraclor-1.1.3.3 acetona,
diclor-1.3 metil-2 propanol-2, diclor-1.3 propanol-2, diclor-
2.3 propanol-1, bis (clormetil) toluol, epoxi-1.2 clor-3 pro-
pane, epoxi-1.2 clor-3-metil-2propano, bis (brom-metil)-2.2.
dibrom-1.3 propano, triclor-2.2.2 etanol, manitoldielerhidrina,
erithritoldiclorhidrina, glicol-bis (éter clormetilico), di-
120 clor-1.6 bis (clormetil)-2.5 hexandiol-2.5, diclor-1.3 (clor-
metil)-2 propanol-2, triclor-1.3.4 (clormetil)-2 butanol-2,
bis (clormetil)-1.4benzol, bis (clormetil)-1.2 benzol, bis (brom-
metil)-1.4 benzol, bis (brommetil)-1.2 benzol, hexakis (brom-
metil)-benzol, di-epoxi-1.2.3.4 butano, epithio-1.2 clor-3
propano, bis (clormetil)-naftalina, sulfato de metileno, sul-
125 fato dieler-dimetilico sim., dicloruro de ácido succínico,
dicloruro de ácido adipínico, dicloruro de ácido ftálico, clo-
ruros naftalindisulfónicos, etc.

De un modo general hay que preferir los éteres a los és-
130 teres porque aquellos son más estables. Resulta que los és-
teres presentan el inconveniente de que se saponifican fácil-
mente en solución alcalina, lo que principalmente es un in-
conveniente en los aprestos textiles, puesto que estos deben
ser resistentes en lo más posible al lavado alcalino.

También se pueden emplear combinaciones de diferentes
135 medios de esterificación, diferentes medios de esterificación
o medios de esterificación y esterificación. En tales combina-
ciones no es preciso que todos sean bi- o polifuncionales.
Lo importante es que uno de los medios de esterificación o
esterificación sea bi- o polifuncional para lo cual la canti-
140 dad de los mismos con relación a la cantidad del medio de re-
acción monofuncional ha de ser tal que el producto final ob-
tenido en la reacción sea insoluble en agua, respectivamente

156591



que ya no sea hinchable en aquella.

Las soluciones que han de servir como medios de apresto, de
145 encolado etc., pueden ser obtenidas por disolución en agua del
coloide bajo adición del medio de eterificación y/o esterificación
y de la cantidad de álcali en caso dado deseada para conseguir la
eterificación o esterificación. No obstante, estos componentes
también pueden ser mezclados antes en ausencia de canti-
150 dades esenciales de agua, y ser almacenada: esta mezcla seca
respectivamente ser lanzada al mercado. En estas circunstan-
cias, en la mayoría de los casos prácticamente no se produce
ninguna eterificación o esterificación del coloide de modo
que los componentes están contenidos como tales en la mezcla.
155 Más, cuando esta mezcla es disuelta en agua, se producirá la
eterificación o esterificación, particularmente cuando la
solución es calentada sobre el vehículo durante o después
del secado. Sin embargo, en algunos casos puede producirse
ya una transformación en estado seco con lo cual el producto,
160 a lo largo, es convertido en insoluble. En este caso, los
componentes solo deben ser mezclados durante la disolución
o poco antes de ésta.

En el caso de que el coloide a eterificar y/o esterifi-
car está constituido por almidón de hinchamiento, el medio
165 de eterificación y/o esterificación puede ser añadido, en
caso dado, antes del proceso de hinchamiento del almidón o
durante el mismo. Esto, no obstante, solo es posible con
medios de eterificación o esterificación que durante el pro-
ceso de hinchamiento del almidón aun no provoquen ninguna ete-
170 rificación o esterificación esencial y que además no se des-
componen al ser calentados con agua. Así por ejemplo, se
pueden añadir ya durante el proceso de hinchamiento del al-
midón diferentes medios de eterificación y también medios de

56591



175 esterificación que en la reacción pueden desprender ácido
cuando se prescinde del álcali necesario para provocar la
reacción. Ciertamente también en este caso frecuentemente
es ventajoso añadir a la mezcla a transformar en almidón de
hinchamiento una pequeña cantidad de álcali, verbigracia 0,1%
y en ningún caso más de 1% del almidón en forma de carbonato
180 sódico anhidro con el fin de mejorar la hinchabilidad del pro-
ducto así obtenido al ser disuelto en agua. El mejoramiento
conseguido es producido probablemente por neutralización de
los ácidos contenidos en el almidón.

Ahora bien, cuando la mezcla de almidón de hinchamiento
185 y medio de esterificación y/o esterificación obtenida de este
modo es empleada como medio de apresto, medio de encolado o
análogo, se la disuelve en agua bajo adición de la cantidad
de álcali requerida para producir la esterificación y/o este-
rificación, por ejemplo en forma de lejía de sosa cáustica
190 o sosa.

Sin embargo, también en este caso se puede obtener un
producto seco que contiene todos los componentes, añadiendo
al almidón de hinchamiento seco obtenido en presencia del medio
de esterificación y/o medio de esterificación, el álcali en es-
tado seco.
195

En lugar del medio de esterificación y/o esterificación,
también se puede añadir el álcali antes o durante el proceso
de almidón de hinchamiento y mezclar el almidón de hinchamiento
de este modo obtenido, en estado seco con el medio de eteri-
200 ficación y/o esterificación, o bien añadir éste solamente des-
pués de acabada la solución que ha de aplicarse sobre el ve-
hículo.

Además, según el invento, también se pueden obtener dos
preparados de almidón de hinchamiento secos que al ser disuel-
tos en agua producen entre ambos en una proporción determinada
205



56591

una solución de la composición deseada y que como tales pueden ser lanzados al mercado. Uno de estos preparados de almidón de hinchamiento es obtenido por mezcla de almidón de hinchamiento con álcali, verbigracia sosa, en ausencia de cantidades de agua esenciales, mientras el otro es conseguido mezclando almidón de hinchamiento con el medio de esterificación y/o esterificación, respectivamente por adición del medio de esterificación y/o esterificación antes o durante el proceso de hinchamiento del almidón.

210

215

En caso dado, estos dos preparados de almidón de hinchamiento pueden ser mezclados en estado seco y ser conservados en esta forma, con excepción del caso antes citado en el que también en estado seco ya se produce una reacción. En este caso los dos almidones de hinchamiento deben ser añadidos al agua por separado o ser mezclados solo poco tiempo antes de proceder a su disolución.

220

Al objeto de hacer transcurrir por completo la esterificación y/o esterificación después de ser aplicada la solución sobre el vehículo, es deseable recurrir a un calentamiento.

225

Para este fin, o bien se puede recurrir, después del secado, a un calentamiento, o bien secar al calor y, si fuese preciso, calentar aun durante algún tiempo después del secado.

230

La temperatura a la que se verifica el secado respectivamente el calentamiento depende del medio de esterificación y/o esterificación así como del coloide empleado. La duración del calentamiento igualmente está en dependencia de estos factores y de la temperatura, pudiendo variar entre unos pocos minutos y media hora o más.

235

De esta manera, en el apresto de tejidos textiles para hacerles resistentes al lavado, en muchos casos ya se consiguen resultados excelentes cuando después de la impregnación el te-

58591



240 jido es secado de un modo usual en la técnica, verbigracia en un marco tensor o sobre cilindros o planchas calentados. El procedimiento según el invento es por tanto de importancia especialmente para el apresto y encolado al calor por ejemplo de cartón ondulado, en cambio menos para el encolado en los casos en los que no se recurre a un calentamiento.

El invento se explica a base de los ejemplos siguientes:

EJEMPLO 1.-

245 1 kg de almidón de hinchamiento obtenido de la manera conocida, se disuelve en 10 litros de agua. Se añaden bajo removido 400 g de lejía de sosa cáustica de 36° Bé y una solución de 186 g de sodio tricloracetato en 250 cm³ de agua. Se impregna un tejido de algodón con el engrudo de almidón sometién-
250 dolo a compresión. A continuación el tejido es secado durante 15 - 60 minutos a lo menos a 90° C., con lo cual se obtiene un apresto que es mucho más resistente al lavado que un apresto de almidón corriente.

EJEMPLO 2.-

255 Se emulsionan 72 g de éter dicloro-2,2 dietílico en una solución de 250 g de caseína en 1 litro de lejía de sosa cáustica N. Con esta emulsión se encolan dos piezas de madera procediéndose después al endurecimiento calentando las planchas durante 8 minutos a 95° bajo una presión de 3 kg/cm². El mismo ensayo ha sido hecho con una solución de caseína alcalina
260 a la que no se había añadido ningún éter diclorodietílico.

Después del endurecimiento, las planchas encoladas de ambos ensayos fueron calentadas en agua de 90° C., resultando que las planchas del ensayo primero presentaban una resistencia
265 al agua notablemente mayor que las planchas encoladas del ensayo segundo.

EJEMPLO 3.-

Se mezclan íntimamente 525 g de bis (clorometil)-1,4 ben-

5591



270 sol, 2 kg de almidón de hinchamiento de patata y 480 g de sosa anhidra. Este producto puede ser convertido en engrudo con 10-20 partes de agua, con el cual pueden ser aprestados tejidos para volverlos resistentes al lavado.

EJEMPLO 4.-

275 Se mezclan íntimamente 2 kg de almidón de patatas con 450 g de bis (clorometil) naftalina, siendo suspendida la mezcla en 6 litros de agua caliente de unos 40° C en la cual han sido disueltos 10 g de sosa anhidra. La suspensión se calienta bajo agitación hasta que se produzca un engrudamiento, siendo después secada de la manera usual para almidón de hinchamiento.

280 El producto puede ser disuelto en 10 partes de agua fría para formar un engrudo que después de añadir 400 cm³ de lejía de sosa cáustica de 36° Bé por kg de producto seco puede ser usado para aprestar tejidos para hacerlos resistentes al lavado.

EJEMPLO 5.-

285 Se suspenden 2 kg de almidón de patatas en 2 1/2 l de agua en la cual se han disuelto 372 g de sodio tricloroacético. Esta suspensión es transformada del modo usual en almidón de hinchamiento. Se mezclan 100 g de este producto con 8 g de carbonato sódico anhidro, siendo disuelta la mezcla en un litro

290 de agua. Ahora bien, cuando a esta solución se añaden 14 cm³ de lejía de sosa cáustica de 36° Bé, se la puede emplear para aprestar tejidos para hacerlos resistentes al lavado.

295 En muchos casos serán suficientes cantidades más reducidas del medio de reacción bi- o polifuncional que como se indican en los ejemplos anteriores. En dependencia de los compuestos empleados, en muchos casos se pueden obtener resultados favorables con cantidades de menos de 1 mol por kg de almidón de hinchamiento.

300 El procedimiento según el invento puede ser aplicado, por otra parte, para conseguir aprestos resistentes al lavado

156591



sobre tejidos de algodón, hilos, lana, seda artificial y lana
de celulosa o mezclas de los mismos y otros más. Por otra
parte, los productos según el invento pueden ser aplicados
como aglutinantes para pigmentos, con lo cual se puede combi-
305 nar el tinte y el apresto para conseguir tonos resistentes al
lavado y muy resistentes a la luz al emplear pigmentos colo-
reados. La seda brillante puede ser deslustrada a la par de
resultar resistente al lavado; se pueden obtener efectos mates
resistentes al agua aplicando los aprestos, según el invento,
310 por impresión con pigmentos, mientras que se puede evitar la
desempolvadura de los llamados aprestos de relleno y conseguir
aprestos resistentes al lavado en dependencia de la cantidad
del medio de relleno.

Por otra parte, el invento es apropiado para el apresto
de la base de la felpa y alfombras (terciopelo y tejidos aná-
logos), para conseguir aprestos de tejidos inalterados resis-
tentes al lavado. También puede servir para mejorar la resis-
tencia de tejidos de lana de celulosa (particularmente en es-
tado húmedo) contra el fregado respectivamente desgaste, con-
320 siguiéndose por tanto un mejoramiento de la calidad.

Finalmente los productos obtenidos respectivamente em-
pleados según el invento tienen aplicación como aglutinantes
que pueden servir por ejemplo como cola para madera, cola para
papel y medios adhesivos de encolado para colores y toda clase
325 de materias granulosas, fibrosas y pulverulentas.

N O T A

Es objeto de esta patente de invención que se solicita
" Procedimiento para la preparación de capas insolubles de
coloides que contengan grupos hidroxílicos, particularmente
330 hidratos de carbono, sobre vehículos, y para la obtención de
los productos secos necesarios para ello", que se caracteriza

156591



y define por las reivindicaciones siguientes que constituyen su novedad y sobre las cuales ha de recaer la propiedad y explotación exclusiva:-

335 1.- Procedimiento para la fabricación de una capa insoluble en el agua sobre un vehículo, especialmente para el apresto, encolado y similares, caracterizado porque sobre el vehículo se aplica una solución de un coloide hinchable con agua o soluble en agua, que contenga grupos hidroxílicos
340 libres, cuya solución está mezclada con un medio de esterificación y/o esterificación bi- o polifuncional así como la cantidad de álcali en caso dado necesaria o deseada para proveer la esterificación y/o esterificación, y por secado de dicha solución preferentemente bajo calentamiento durante o después
345 del secado.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como coloide hinchable o soluble se emplea almidón de hinchamiento.

3.- Procedimiento para la preparación de productos secos que con agua fría dan soluciones que al ser secadas sobre un vehículo forman capas insolubles en el agua, caracterizado porque se mezcla un coloide hinchable con agua fría o soluble en agua fría, que contenga grupos hidroxílicos libres, por ejemplo almidón de hinchamiento, un medio de esterificación y/o
355 esterificación bi- o polifuncional así como la cantidad de álcali necesaria o deseada para proveer la esterificación y/o esterificación en ausencia de cantidades de agua esenciales.

4.- Modificación del procedimiento según la reivindicación 3, caracterizada porque al emplear almidón de hinchamiento como coloide hinchable con agua, se añade o bien el medio de esterificación y/o esterificación o el álcali antes del proceso de almidón de hinchamiento o durante el mismo, mezclando después el producto seco con el otro componente en ausencia
360

156591



de cantidades de agua esenciales.

365 5.- Procedimiento para la obtención de productos secos que con agua fría producen soluciones que después de la adición de la cantidad de álcali necesaria, al ser secadas sobre un vehículo forman capas insolubles en el agua, cuyo procedimiento consiste en añadir a un coloide hinchable con agua
370 fría o soluble en agua fría, que contenga grupos hidroxílicos libres, por ejemplo almidón de hinchamiento, un medio de esterificación y/o esterificación bi- o polifuncional.

375 6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque al emplear almidón de hinchamiento como coloide hinchable con agua fría, el medio de esterificación y/o esterificación bi- o polifuncional es añadido antes del proceso de hinchamiento del almidón o durante este último.

380 7.- Procedimiento según las reivindicaciones 5 - 6, caracterizado por la obtención de dos preparados secos, consistiendo ambos en el coloide hinchable con agua fría o soluble en agua fría, que contenga grupos hidroxílicos libres, verbigracia almidón de hinchamiento, de cuyos preparados uno contiene el medio de esterificación y/o esterificación bi- o polifuncional y el otro el álcali.

385 8.- Procedimiento según las reivindicaciones 3 - 7, caracterizado porque al emplear almidón de hinchamiento como coloide hinchable con agua fría, se añade, además, almidón corriente.

390 9.- Procedimiento para la preparación de capas insolubles de coloides que contengan grupos hidroxílicos, particularmente hidratos de carbono, sobre vehículos, y para la obtención de los productos secos necesarios para ello.

La presente memoria descriptiva consta de catorce hojas



56591

foliadas y mecanografiadas por una sola cara.

Madrid a 31 de Marzo de 1942

N.V. SCHOLTEN'S CHEMISCHE FABRIEKEN

JAIME ISERN MIRALLES
P. P.