

17 3022



P A T E N T E
D E
I N V E N C I Ó N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE PREPARACION SECAS DE ALMIDON, SOLUBLES EN AGUA FRIA", a favor de la razón social holandesa N.V; W.A. SCHOLTEN'S CHEMISCHE FABRIEKEN, domiciliada en Groningen (Holanda).-

- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

Es conocida la fijación, a prueba de lavado, del almidón, en el apresto de material textil bajo empleo de almidón, con ayuda de productos de condensación de aminotriacinas, especialmente de melamina, con aldehidos, con preferencia de formaldehido (véase, por ejemplo, las patentes holandesas Nos. 45.877 y 47.805). Al efecto, se prepara un engrudo de almidón, al cual se añade la aminotriacina y el formaldehido, o un producto de condensación previa de estas materias, así como un catalizador para la formación de resina artificial, particularmente un ácido. Al secarse, o respectivamente, al ser calentado un tejido impregnado con este engrudo, será fijado el almidón de una manera que no puede ser ya separado, o solamente en grado muy limitado, por lavado.

El engrudo de almidón es preparado, mediante la producción de un engrudo a base de almidón con, aproximadamente, 10-20



17 3 0 2 2

- partes de agua bajo calentamiento. Si es necesario obtener una solución de aprestar medianamente estable, entonces se debe enfriar bien este engrudo calientes antes de la adición de la aminotriacina, del aldehído y del catalizador, debido a que en
5. caso contrario, la condensación va desarrollándose rápidamente ya en la solución, de manera que se va formando en breve tiempo un gel rígido, el cual no podría ya emplearse como solución de aprestar. Si bien, en caso deseado, se puede añadir al engrudo de almidón caliente la aminotriacina como tal, o en forma de un
10. producto de condensación previa, se debe tener cuidado, en tal caso, de que el engrudo esté bien enfriado antes de que se agregue el catalizador.

- Es conocido, además, (patente francesa No. 826.881), el empleo para el apresto de preparaciones a base de almidón hinchable, que se obtienen por transformación de almidón en presencia
15. de un aldehído, especialmente formaldehído, en almidón hinchable. Al efecto, es calentada una mezcla de almidón con poca agua que ha sido mezclada con aldehído, durante un breve tiempo a una temperatura que queda por encima del punto de formación de engru-
20. do, convirtiéndose en ello, por presión, la masa en una capa delgada, secándola simultáneamente, o inmediatamente después. Para que se puedan preparar a base de estas preparaciones de almidón hinchable capas a prueba de agua, debe seguir desarrollándose la condensación del almidón con el aldehído, lo cual
25. sucede a temperaturas más elevadas en presencia de catalizadores. Antes de su aplicación, son diluidos estos medios de aprestar en agua fría, obteniéndose entonces una solución que al secarse forma, sobre materiales textiles y similares, capas insolubles y sólidas a la acción del agua. Para mejorar la solidez al agua
30. de las capas formadas, se puede mezclar estas preparaciones con



17 3 0 2 2

componentes de resinas artificiales, vg., fenoles, urea o derivados de la urea.

Finalmente, es conocida, por la patente alemana No. 741.030, la preparación de mezclas secas a base de productos de condensación de aminotriacinas con aldehidos y almidones hinchables. Estas mezclas pueden contener, en caso dado, sales amónicas, y son usadas como aglutinantes para la madera.

Ahora bien, el invento se refiere a un procedimiento para la elaboración de preparaciones de almidón secas, consistiendo de mezclas que contienen tanto almidón hinchable como una aminotriacina y un aldehido, o una substancia que disocia aldehido, y que dan con agua fría soluciones que en presencia de un catalizador, particularmente de un ácido, o de un compuesto que disocia ácido, al secarse sobre un vehículo, capas insolubles en el agua, las cuales están caracterizadas porque se emplean almidones hinchables que, bajo adición de materias que desintegran almidón hinchable, han sido preparados antes del proceso del almidón hinchable, o durante el mismo, y que forman con agua fría disoluciones viscosas, o engrudos, completamente lisos, sin estructura. Almidones hinchables de esta índole pueden ser obtenidos de modo que se añadan, antes del proceso del almidón hinchable, o durante el mismo, materias que desintegren almidón, vg., álcalis y/u oxidantes, ácidos, y similares. Ofrecen en comparación con los corrientes almidones hinchables, nó o solamente poco desintegrados, la ventaja de que se diluyen mejor en el agua, conservando mejor diluídos, o respectivamente, mejor suspendidos, los componentes de resina artificial, o los productos de condensación previa de los mismos, y que forman una disolución o pasta completamente lisa, de manera que se pueden obtener, vg., aglutinantes que resultan bien untables y que



17 3 0 2 2

- pueden ser aplicados en una capa más delgada, pudiendo contener al mismo tiempo una cantidad más grande de almidón hinchable, sin dar una viscosidad excesivamente elevada. Además, los aglutinantes de esta índole se cuecen menos marcadamente, secándose también más rápidamente que aglutinantes preparados con ayuda de almidones hinchables corrientes de la misma viscosidad. Así se logran, vg., al emplear las preparaciones, obtenidas con aplicación de los indicados almidones hinchables desintegrados, según el invento, como aglutinantes de madera en la fabricación triple o múltiple, resultados mucho más buenos que al emplear almidones hinchables no o poco desintegrados. Los medios de impregnación para materiales textiles, papel y similares, obtenidos con empleo de estos almidones hinchables desintegrados, acusan una penetración más buena y una veladura menor.
5. Las ventajas antes señaladas, de los almidones hinchables desintegrados, pueden lograrse o intensificarse, respectivamente, asimismo, si se esterifica y/o esterifica los almidones hinchables completa o parcialmente, por ejemplo, según la patente francesa No. 874.346, o tratándolos con un aldehído, o con una materia que disocia aldehído, según el procedimiento de la patente holandesa No. 113.616.
10. Como aminotriacinas se pueden emplear los compuestos mencionados en las patentes holandesas No. 45.877 y 47.805, especialmente la triamino-2.4.6-triacina-1.3.5, la llamada melamina; describiéndose el presente invento, principalmente, a base de la aplicación de esta substancia.
15. Como aldehído entra en consideración, particularmente, formaldehído, el cual se emplea en estas mezclas en forma de materias que suministran formaldehído, vg., paraformaldehído, trioximetileno, o hexametenotetramina. Como catalizadores entran en
20. Como aldehído entra en consideración, particularmente, formaldehído, el cual se emplea en estas mezclas en forma de materias que suministran formaldehído, vg., paraformaldehído, trioximetileno, o hexametenotetramina. Como catalizadores entran en
25. Como aldehído entra en consideración, particularmente, formaldehído, el cual se emplea en estas mezclas en forma de materias que suministran formaldehído, vg., paraformaldehído, trioximetileno, o hexametenotetramina. Como catalizadores entran en
30. Como aldehído entra en consideración, particularmente, formaldehído, el cual se emplea en estas mezclas en forma de materias que suministran formaldehído, vg., paraformaldehído, trioximetileno, o hexametenotetramina. Como catalizadores entran en



17 3 0 2 2

consideración, preferentemente, ácidos o compuestos que disocian ácidos.

5. Por "almidón hinchable" ha de entenderse aquí un producto que se obtiene calentando una mezcla de almidón, o de un derivado de almidón, durante un breve tiempo con una cantidad limitada de agua, transformándolo por compresión en una capa delgada, y secando al mismo tiempo, o inmediatamente después, la masa. Por la denominación de "almidón o un derivado de almidón", han de entenderse aquí diversas clases de almidón nativo, como fécula de patata, de tapioca, de maíz, de arroz, o de trigo, además, almidón soluble, dextrina, éteres y ésteres que aún contienen grupos hidroxilo libres, y/o mezclas de los polisacáridos mencionados, y similares.
- 10.

15. La reacción que tiene lugar durante la desecación de la solución en el calor, se puede explicar, como sigue:

20. En la condensación de la aminotriacina con un aldehído, se origina al principio un compuesto que contiene un número de grupos metilol, de melamina, vg., trimetilol- o hexametilolmelamina. Por lo tanto, ésto es una materia que contiene dos o más grupos-OH reactivos, y que se comporta respecto al almidón hinchable como medio de eterificación polifuncional, en el sentido de la patente francesa No. 881.495. Tan pronto la reacción va transcurriendo, lo cual ocurre cuando se adiciona como catalizador, vg., un ácido, se van formando los compuestos insolubles deseados.
- 25.

30. En algunos casos ya se puede añadir al almidón seco también el catalizador, vg., un ácido sólido, o una substancia que disocia ácido, sin que la condensación comience a transcurrir en la mezcla seca ya de un modo esencial, de manera que la solubilidad del produce se reduce. Para limitar en lo posible el



17 3022

5. peligro de una condensación prematura, o respectivamente, para evitarlo por completo, es ventajoso en este caso, agregar al catalizador antes de la preparación del almidón hinchable, o durante la misma, de modo que el catalizador se enquistase (encapsule) en las partículas del almidón hinchable, a consecuencia de lo cual en la mezcla seca no entra, o no entra esencialmente, en contacto con los componentes de la resina artificial, Esto último sólo ocurre, cuando la preparación seca es diluída en agua.

10. Asimismo, se puede en manera análoga como se describe en la patente francesa No. 826.881 y en la solicitud de patente holandesa No. 113.616, elaborar dos preparaciones de almidón hinchable, una de las cuales contenga el catalizador y la otra los componentes de la resina artificial. En caso dado, puede ser mezclado uno de los componentes de la resina artificial con la preparación de almidón hinchable que contiene el catalizador, en cuyo caso la otra preparación consiste de una mezcla de almidón hinchable y del otro componente.

20. En vez de adicionar al almidón hinchable la aminotriacina y el aldehído como tales, asimismo se puede elaborar a base de éstos dos componentes de resina artificial un producto de condensación previa, y mezclar este producto de condensación previa con el almidón hinchable. También una mezcla de esta índole, la cual consista, vg., de almidón hinchable y de trimetilol- o hexametilmelamina, se puede conservar durante un tiempo largo en estado seco; la reacción no empieza sinó cuando la mezcla es diluída en agua y es calentada en presencia de un ácido, particularmente cuando la solución es desecada a alta temperatura. A este efecto, asimismo, en muchos casos puede ser combinado el catalizador ya con la preparación seca de almidón hinchable, de preferencia, por adición del mismo antes o durante la elabora-

25.

30.



17 3 0 2 2

ción del almidón hinchable.

- Los productos de condensación a base de aminotriacina pueden ser empleados en diversas fases de condensación, vg., los productos de condensación inicial, ilimitadamente solubles en el agua, o los productos sólo limitadamente solubles, o del todo insolubles, en tanto que no estén completamente condensados, habiéndose convertido en una resina, pero que aún contengan suficientes grupos-metilol reactivos, para poder reaccionar con el almidón bajo formación de productos insolubles en el agua.
- 5.
10. De acuerdo con las patentes holandesas No. 45.877 y No. 47.805, se puede hacer transcurrir la condensación de las aminotriacinas con aldehidos en presencia de alcoholes, en cuyo proceso se van originando productos de condensación eterificados de ambos componentes de resina. Ahora bien, ha resultado
15. que estos productos eterificados ofrecen ventajas particulares para la finalidad del invento, pues no contienen, o contienen menos grupos hidroxilo libres que los productos no eterificados; de modo que la posibilidad de que los productos de reacción intermedarios de la aminotriacina y del aldehido entren en reacción
20. prematura con el almidón hinchable como reactivo polifuncional, en el sentido de la patente francesa No. 881.495, queda más reducida aún. Pero, si más tarde la solución de la preparación es desecada bajo adición de un ácido sobre un vehículo, entonces es disociado otra vez el alcohol, con el cual ha sido eterifica-
25. do el producto de condensación intermedio, de modo que la formación del compuesto de almidón insoluble volverá a tener lugar de la manera usual.
- Debido a la reactividad más reducida frente a la molécula del almidón hinchable, de ordinario, al emplearse aquellos
30. productos de condensación previa, en los cuales los grupos hidro-



17 3022

- xilo están camuflados, se puede adicionar el catalizador ya a la preparación seca, sin necesidad de temer una disminución de la solubilidad a consecuencia de una incipiente condensación durante la conservación del producto seco. Este peligro aún queda más reducido, se se enquistas el catalizador en el almidón hinchable, añadiéndolo antes o durante el proceso del almidón hinchable.
- 5.

Los grupos hidroxilo del producto de condensación previa, aparte de la esterificación mediante un alcohol, asimismo pueden ser camuflados (disfrazados) por esterificación con un ácido.

10. Las preparaciones de almidón antes descritas, tienen la virtud de diluirse ya en el agua fría, lo cual ofrece la ventaja de que no exista motivo para temer una formación prematura de compuestos insolubles de almidón en la solución, la cual puede contener los componentes de resina artificial, o respectivamente, el producto de condensación previa de los mismos, en estado diluido, emulsionado, o suspendido, vg., en la solución de aprestar. En el apresto y encolado en baños fríos, no obstante, las más de las veces se presenta la desventaja de que éstos penetran menos bien en y entre las fibras, lo cual es debido a la viscosidad más elevada de estas soluciones frías. Por lo tanto, sería ventajoso, si se pudiera aumentar la temperatura del baño de impregnación hasta, vg., aproximadamente 50°C., si ésto fuese posible, sin que transcurra en el líquido de impregnación una condensación excesivamente amplia, por lo cual ya se formarían productos insolubles. Estos, no obstante, se forman realmente, si se diluyen mezclas que ya contienen un ácido como catalizador, en agua tibia. Por esta razón, está uno obligado, en este caso, a emplear preparaciones que aún no contengan ningún ácido; entonces éste debe ser adicionado por separado, a saber inmediatamente antes del aprestar o encolar, puesto que la solución de aprestar
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



17 3 0 2 2

tibia que contiene ácido, o el encolado, quedan solamente aptos para ser trabajados durante un tiempo brevísimo.

- Ahora bien, se puede obviar o allanar esta dificultad, añadiéndose, en la forma descrita, más bien de un modo general,
5. en la solicitud de patente holandesa No. 118.566, a la mezcla de almidón hinchable con aminotriacina y aldehído, o de una materia que suministre aldehído, o respectivamente, un producto de condensación previa de la misma, tal cantidad de un ácido nó o poco volátil, y/o de una substancia que al calentarse
10. forme ácido, que una disolución de la concentración requerida para el empleo práctico tenga un pH de por lo menos 5, pudiendo ser trabajada en el calor durante un tiempo bastante largo, pero que al desecarse la solución sobre el vehículo a temperatura elevada, se presente la reacción ácida necesaria para la
15. condensación final.

- En este caso, la solución de aprestar o el encolado, obtenidos por dilución de la mezcla seca, resultan tan débilmente ácidos que la condensación ulterior transcurre a una temperatura de aproximadamente 50°C sólo muy paulatinamente, y que,
20. por tanto, el baño queda apto para el trabajo durante largo tiempo, sin embargo, irá aumentándose considerablemente el grado de acidez en la desecación a temperatura más alta, de manera que se obtengan finalmente, a pesar de todo, capas insolubles, muy sólidas a la acción del agua. Se puede lograr esta finalidad, añadiendo a la mezcla seca, la cantidad suficiente de un
25. ácido nó o poco volátil, de preferencia, sólido, en forma que una solución de la mezcla en agua tenga en la concentración normal, vg., para una solución de aprestar, un pH de aproximadamente 5 ó más elevado; al secarse esta solución sobre el tejido
30. aumentará considerablemente el grado de acidez del líquido,



17 3 0 2 2

- haciéndose tan elevado, que la condensación final de la resina artificial transcurre completa y con la suficiente velocidad. A este efecto se pueden agregar, asimismo, materias que no tienen reacción ácida o de reducida reacción ácida, a temperatura normal, si bien disocian ácido a temperatura más alta,
5. vg., sales de ésteres sulfácidos obtenidas de alquenos o alcoholes, como vg., hexilsulfato sódico, diversas sales amónicas de ácidos enérgicos, tanto inorgánicos como orgánicos, de preferencia poco volátiles, como, vg., oxalato amónico,
10. materias de acción adsorbente, vg., tierras de blanqueo, kieselgur (tierra de infusorios) o resinas artificiales, que estén tratados con un ácido y liberados, seguidamente, del ácido por lavado con agua hasta tal punto, que a temperatura normal acusan en medio acuoso una reacción casi neutra, pero
15. que desprendan ácido a temperatura más alta, y similares.

Si se desea, se puede añadir, además de un ácido o de una substancia que disocia ácido, materias de tampón (substancias de tope) a la mezcla seca, como vg., mezclas de fosfato alcalino primario y secundario.

20. Las preparaciones obtenidas según el invento, tienen grandes ventajas, especialmente como medios de aprestar para la industria textil; pues el consumidor recibe productos secos, que son solubles ya en agua fría, formando en ello una solución de aprestar, la cual, o sin más, o después de la adición de
25. ácido, proporcionan al secarse en el calor los tejidos con ellos impregnados, un excelente apresto, impermeable en absoluto. Las preparaciones según el invento, no obstante, pueden ser empleadas asimismo como encolados, medios de espesamiento, adhesivos y aglutinantes para toda clase de materiales en forma
30. de polvo, granos y fibras, vg., como cola de madera o para el



17 3 0 2 2

acabado, cola de papel, cola de imprenta para papel, aglutinante para colorantes, carbón fino, y similares.

5. En caso dado, los productos según el invento, pueden contener almidón que aún no se hincha en agua fría, o respectivamente, soluble, o derivados de almidón que son suspendidos al diluirse el almidón hinchable, y que entrarán en reacción al secarse, o respectivamente, calentarse la solución, igualmente, con la melamina y el aldehído, o respectivamente, un producto de condensación previa de estas materias.

10. Para mayor claridad de la invención, se indican los siguientes Ejemplos:

EJEMPLO 1.

15. 630 partes en peso de melamina son calentadas en baño maría hirviendo, bajo agitación, con 1500 partes en peso de solución de formaldehído al 30 % en peso, con un pH de 7, en un refrigerante de reflujo, hasta que una prueba de la masa reaccional al ser diluída con un volumen igual de agua, proporciona una precipitación. Luego se evapora a sequedad la solución, con un pH de 8, en el vacío, a una temperatura de 50-60° C, y se tritura seguidamente.

20. El producto de condensación de melamina-formaldehído seco es íntimamente mezclado con un almidón hinchable, el cual ha sido obtenido tratando primero una mezcla de 1000 partes en peso de almidón y 1000 partes en volumen de agua en medio alcalino con 10-100 partes en peso de peróxido de hidrógeno al 3 %, habiendo sido seguidamente transformado en medio aproximadamente neutro o ligeramente alcalino, de modo usual, en almidón hinchable.

EJEMPLO 2.

30. 100 partes en peso de un almidón hinchable desintegrado



17 3 0 2 2

- que proporciona con 3-4 partes de agua fría, una pasta completamente lisa, de reacción neutra, son mezcladas con 20 partes en peso de hexametilolmelamina y 4 partes en peso de oxalato amónico. La mezcla no se altera esencialmente en la conservación, y da con agua fría una solución que queda, también en estado caliente, durante un tiempo prolongado en condiciones de ser aprovechada en el trabajo, prestándose para la producción de aprestos o encolados sólidos al lavado sobre materiales textiles.
- 5.
10. EJEMPLO 3.
- Una mezcla de 126 partes en peso de melamina y 300 partes en volumen de solución de formaldehído de aproximadamente un 30 % en volumen, es calentada con un pH de 7, durante 5-10 minutos en baño maría hirviendo, en el refrigerante de reflujo. Resulta que una prueba de la masa reaccional después de enfriada, aún está miscible en todas las proporciones con agua. Seguidamente se gradúa la solución del producto de condensación a un pH de 8, convirtiéndola en el vacío a una temperatura de 50-60°C, por evaporación, en una capa delgada, después de lo cual se tritura el producto seco.
- 15.
- 20.
- 100 partes en peso del producto de condensación de triacina seco, así preparado, son íntimamente mezcladas con 500 partes en peso de un éter oxietílico de almidón, obtenido según el Ejemplo IV de la patente francesa No. 874.436. La mezcla que en estado seco queda estable durante largo tiempo, se diluye con extraordinaria facilidad en 10 partes de agua fría, bajo formación de una solución transparente, la cual se presta, después de la adición de un ácido, vg., ácido fosfórico, particularmente para la producción de aprestos sólidos al lavado, o encolados, no velados, sobre materiales textiles
- 25.
- 30.



17 3022

teñidos o estampados.

EJEMPLO 4.

- Se prepara del modo usual una solución de almidón alcalina, mezclando 1000 partes en peso de almidón íntimamente con 1000 partes en volumen de lejía de sosa caliente, al 3 %, mezclando luego con 40 partes en peso de peróxido de hidrógeno al 3 %. Después de una duración de reacción de tres cuartos de hora, se adicionan 125 partes en volumen de formol comercial al 40 % en volumen. Después de haber quedada tratada la masa durante media hora con el formaldehído, se lleva la mezcla reaccional, mediante ácido clorhídrico, a un pH de 8, transformándose luego de manera conocida en almidón hinchable. 1000 partes en peso del éter oximetílico de almidón, preparado de este modo, el cual se diluye fácilmente en 4 partes de agua fría bajo formación de una solución transparente, viscosa, completamente lisa, son mezcladas íntimamente con 150 partes en peso del producto de condensación de melamina-formaldehído, seco, obtenido según el Ejemplo 3.

- Como es natural, queda sobreentendido que la protección que se recaba para la invención, no queda limitada a los ejemplos de ejecución práctica indicados en la descripción, pues la protección se extiende a todas aquellas formas equivalentes de ejecución basadas en la solución lograda por el invento.

N O T A

- Hecha la descripción del presente invento, se hace constar que esta solicitud se acoge a la prioridad de la patente holandesa No. 119.550, depositada el 23 de Noviembre de 1944, y se declaran como nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones:



17 3022

5. 1^a- Procedimiento para la obtención de preparaciones secas de almidón, solubles en agua fría, consistentes en mezclas que contienen tanto almidón como una aminotriacina y un aldehído, o una substancia que disocia aldehído, y que con agua fría forman soluciones que en presencia de un catalizador, especialmente un ácido o un compuesto que disocia ácido, al secarse forman capas insolubles en el agua, caracterizado esencialmente el procedimiento porque se emplean almidones hinchables que han sido preparados bajo adición de substancias
10. que desintegran el almidón, antes o durante el proceso de almidón hinchable, y que con agua fría forman soluciones o engrudos viscosos, amorfos, completamente lisos.

15. 2^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque el almidón hinchable desintegrado, además está completa o parcialmente eterificado o/y esterificado, y/o tratado con un aldehído, o con una substancia que disocia aldehído.

20. 3^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1^a-2^a, caracterizado porque se añade a la mezcla seca un catalizador, para la formación de resina artificial, de preferencia, un ácido o un compuesto que disocia ácido.

25. 4^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1^a-3^a, caracterizado porque se adiciona a la mezcla seca una suficiente cantidad de un ácido nó o poco volátil y/o de una substancia que no acusa o casi no acusa reacción ácida, formando, no obstante, al ser calentada, ácido, para que una disolución de la concentración deseada para el empleo práctico tenga un pH de por lo menos 5, pudiendo ser trabajada en el calor durante el tiempo suficiente, pero que al secarse la solución a alta
30. temperatura sobre el vehículo, se presente la reacción ácida,



17 3022

necesaria para la concentración final.

5. 5ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 3ª-4ª, caracterizado porque se emplea un almidón hinchable, al que antes del proceso de elaboración del almidón hinchable, o durante el mismo, se ha añadido el catalizador para la formación de la resina artificial.

10. 6ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª-5ª, caracterizado porque se añade, además, almidones o derivados de almidón que no se hinchan en agua fría, o respectivamente, insolubles.

7ª.- Procedimiento para la obtención de preparaciones secas de almidón, solubles en agua fría.

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

Madrid, a 28 de Marzo de 1946.

N.V. W.A. SCHOLTEN'S CHEMISCHE FABRIEKEN.

p.a.