



191707

191707

EB. =

MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL

MEMORIA DESCRIPTIVA

para una patente de Invención, por veinte años, por: "Proce -
dimiento para la obtención de medios impregnadores para la bo -
nificación de materiales y objetos fibrosos o que contienen
fibras " a favor de Don Max Rudolph Wirth, de nacionalidad
suiza; residente en Basel - Suiza - Klingnaustrasse, 8. =

= _____ =

Para la bonificación de materiales fibrosos y mate -
riales que contienen fibras, como por ejemplo los productos
textiles, madera, etc., se emplean, como es sabido, condensa -
dos previos solubles en agua de resinas artificiales. El tra -
5 tamiento se efectúa impregnando los materiales con disolucio -
nes acuosas de los precondensados y, después de eliminar el
exceso de líquido impregnador, convirtiendo el precondensado
introducido en el estado sólido definitivo mediante condensa -
ción completa por caldeo a temperaturas más elevadas dentro o
10 sobre las fibras. De este modo se logra entre otras cosas con -
seguir materiales textiles resistentes al dobléz o a la con -

191707

2. -



tracción o el hacer la madera más dura y de forma más inalterable, así como otras ventajas. En la práctica se han empleado hasta ahora para estos objetos por regla general aminoplastos, preferentemente precondensados de úrea con aldehídos, en especial formaldehído. El empleo de estos precondensados tiene el inconveniente de que el proceso del endurecimiento requiere la presencia de catalizadores ácidos o de acción ácida y el efecto de la acidez produce deterioros en las fibras con las temperaturas relativamente elevadas del endurecimiento, deterioros que influyen desfavorablemente, por ejemplo en los coeficientes de resistencia de las fibras de celulosa. Otro inconveniente y de mayor peso se halla en que las disoluciones de estos precondensados no son estables, sino que experimentan alteraciones permanentes, en especial en presencia de catalizadores aún a la temperatura ordinaria, particularmente por lo que se refiere al crecimiento de las magnitudes de las partículas. Mientras que las disoluciones de precondensado son al principio coloides dispersos y por consiguiente pueden penetrar en la forma requerida en los cuerpos fibrosos que hay que bonificar, pierden estas propiedades al momento que las partículas alcanzan cierta magnitud. La consecuencia es que al volver a utilizar necesariamente por razones de economía las disoluciones de precondensados no consumidas o recuperadas en los procesos de impregnación, se corre el peligro de conseguir bonificaciones imperfectas y por consiguiente se presenta la necesidad de renunciar prematuramente a la nueva utilización de las disoluciones tornadas inservibles. Por efecto de la defectuosa estabilidad de las disoluciones de precondensados tampoco es posible preparar de antemano cantidades algo importantes de la disolución impregnadora, para conser -

191707

3. =



varla de repuesto o emplearla.

También se ha dado a conocer el procedimiento de obtener precondensados solubles en agua partiendo de dicianodiamida y de aldehidos, preferentemente de formaldehido, los cuales son establecidos en contraposición a los precondensados de urea y aldehidos, pero no llegan a satisfacer por completo al ser empleados como medios impregnadores para materiales fibrosos, especialmente textiles.

Según el presente invento se logra preparar precondensados solubles en agua que se distinguen por su excelente estabilidad y otras valiosas propiedades, y esto por el hecho de que se producen precondensados mixtos, que, además de precondensados de dicianodiamida-aldehido, contienen también precondensados de otras sustancias condensables con aldehidos, preferentemente de urea. De este modo se logra preparar líquidos impregnadores estables e inalterables en el almacenaje, los cuales pueden aplicarse con éxito sin el empleo simultáneo de catalizadores ácidos o de acción ácida, o de alcalinos, y en sus propiedades y efectos superan a los precondensados obtenidos únicamente de dicianodiamida, por ejemplo de modo que la solubilidad en agua de los condensados mixtos resulta más favorable en la bonificación de los textiles y los bonificados adquieren un tacto más suave.

Como la presencia de cianamida no actúa perturbadamente en la preparación de los precondensados mixtos, pueden emplearse para la obtención de estos, extractos acuosos privados de sales cálcicas, de calciocianamida, los cuales junto con dicianodiamida, contienen también cantidades inferiores de cianamida. Empleando simultáneamente otras sustancias capaces de formar aminoplastos, como urea, tiourea, melamina o

191707

4. -



mezclas de éstas, pueden producirse precondensados que contengan por ejemplo metiloldicianodiamida, dimetilolúrea, trimetilolmelamina, etc., entrelazados recíprocamente y que por efecto de la presencia de dicianodiamida-formaldehído posean las buenas propiedades antes indicadas, en especial las relativas a la estabilidad. Naturalmente que hay que cuidar de que el precondensado de dicianodiamida-formaldehído se encuentre presente en la cantidad necesaria para asegurar la estabilidad del precondensado mixto. Cuando se preparan precondensados mixtos de úrea y dicianodiamida, se recomienda emplear por 3 partes en peso de úrea no menos de 1 parte en peso de dicianodiamida. Los precondensados mixtos según el invento se disuelven claramente en agua y por tanto no son coloidales, y consiguen temente penetran con facilidad en las estructuras fibrosas y en ellas, por las policondensaciones desarrolladas al calentar a la temperatura de endurecimiento, se transforman en resinas artificiales insolubles. Los precondensados existentes en las disoluciones impregnadoras, por ejemplo los formados de úrea, producen el efecto de impedir se separe la dicianodiamida por cristalización. Los precondensados mixtos originados por ejemplo con condensación simultánea de cianamida, tienen la ventaja de que en el estado definitivo son claramente más hidrófobos que las resinas artificiales de dicianodiamida-formaldehído solas.

La preparación de los precondensados mixtos puede realizarse haciendo actuar entre sí los componentes a la temperatura del local o con caldeo moderable. Es esencial que el proceso se realice en medio neutro o aproximadamente neutro. Al emplear la formalina usual en el comercio que es ácida por efecto de la presencia de ácido fórmico, debe procurarse ajus -

191707

5. -



tar la disolución a un pH de 7 próximamente.

Otros ensayos han demostrado que las disoluciones acuosas de precondensados mixtos preparadas según el invento pueden convertirse en forma concentrada o muy concentrada, capacitada para el almacenaje y la remesa, sin que se presenten alteraciones perturbadoras. La concentración puede realizarse concentrado por evaporación la disolución neutra sin perjudicarla, por ejemplo al vacío o mediante secado rápido, por ejemplo mediante pulverización. Entonces se emplean preferentemente temperaturas que no sobrepasen los 65° C o no los sobrepasen mucho. Los concentrados obtenidos, por ejemplo a modo de jarabe, pastosos o sólidos, con preferencia pulviformes, pueden llevarse a las instalaciones de bonificación y de éstas, por simple disolución en agua, convertirse en disoluciones impregnadoras estables, listas para el uso y que constituyen dispersiones cristaloides. Este resultado sorprendente debe atribuirse al hecho de que el componente de la dicianodiamida-formaldehído protege contra alteraciones inconvenientes a los otros componentes del formaldehído, en especial las combinaciones de úrea-formaldehído, particularmente por lo que toca a los engrandecimientos de las partículas, cuando se realiza la obtención de los precondensados y la concentración de sus disoluciones en medio neutro o prácticamente neutro.

Según una forma de ejecución del invento, a los precondensados mixtos se añaden también sustancias neutras capaces de favorecer el endurecimiento completo de los precondensados mixtos, preferentemente en forma de combinaciones amónicas, por ejemplo nitrato amónico y similares. Con ventaja se incorporan a los precondensados mixtos sustancias adicionales que reaccionen en forma neutra, por ejemplo sales amónicas del

191707

6. -



5. ácido cianhídrico, del cianúrico, del barbitúrico, del láctico, etc., y que tampoco alteren apenas durante la condensación el pH del medio. Empleando estas sustancias adicionales, al calen -
tar, para condensar totalmente los precondensados mixtos, se
deja libre amoniaco y el ácido, por ejemplo el cianhídrico, se
condensa conjuntamente por entrelazamiento en el complejo de la
resina artificial. De este modo pueden mejorarse todavía gran -
damente las propiedades de los productos bonificados de las
sustancias textiles tratadas, por ejemplo por lo que se refie -
re a la resistencia al agua o al lavado. Las sustancias adicio -
nales neutras antes señaladas pueden incorporarse a las disolu -
ciones preparadas según el invento de precondensados mixtos o
de concentrados o también a las disoluciones para el uso obte -
nidas por disolución de los concentrados en agua.

15 Según una forma de ejecución, la obtención de los precondensados mixtos solubles en agua puede realizarse esca -
lonadamente, por ejemplo convirtiendo en un precondensado o
precondensado mixto primeramente dicianodiamida o un extracto
acuoso de calciocianamida con formaldehído en exceso y en pre -
sencia de agua, y luego agregando otras sustancias condensa -
bles con formaldehído, por ejemplo úrea, melamina o ambas, y
condensando estas conjuntamente en la fibra. Esta condensación
puede realizarse del modo conocido, por ejemplo calentando
con precaución la disolución neutra o prácticamente neutra.
20 Pero con ventaja puede también reunirse el proceso de la con -
densación con el proceso de la concentración realizado con ad -
misión de calor.

E j e m p l o s :

30 1/ - 200 g. de dicianodiamida se disuelven calentando con precaución en 1 litro de formalina al 40 % con un pH de

MALE REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL

1 91707

7. -



7 próximamente. Después de enfriar las disoluciones, se añaden
agitando 200 g. de úrea. Después que se ha formado una disolu -
ción clara, se ajusta el pH a 7, por ejemplo con amoniaco con -
centrado o lejía de sosa caústica concentrada. La disolución
5 se concentra por ejemplo hasta consistencia sirupósa al vacío
a temperaturas que no sobrepasen los 60°. Una disolución impreg -
nadora preparada para su empleo y obtenida por disolución del
jarabe con agua, que contiene por litro unos 200 g de generado -
res de resina, se trató con 5 g de rodanuro de amonio. La diso -
10 lución después de un largo reposo de cuatro semanas estaba com -
pletamente clara y perfectamente útil para su uso. Una prueba
de comparación con una disolución acuosa de igual concentración
de precondensado de úrea-formaldehido con igual aditamento de
rodanuro amónico, demostró que, después de un reposo de 40 ho -
15 ras en frío, se había floculado completamente.

2. - 1.000 g. de calciocianamida se extraen con 3
litros de agua durante 1,5 horas a 90° próximamente. El filtra -
do privado de las sales cálcicas y que contiene un residuo se -
co de unos 200 g. se diluyó calentando moderadamente con 1 li -
20 tro de formalina al 40 % con un pH de 7 proximamente y después
de enfriar se trató agitando con 200 g de úrea. El pH de la di -
solución se corrige a 7 con lejía concentrada de sosa caústica
y la disolución se convierte en un producto pulverulento en un
desecador cilíndrico al vacío y a una temperatura de 65° C pro -
25 ximamente. El polvo obtenido después de un largo reposo es to -
davía soluble claramente en agua formando un líquido impregna -
dor estable y perfecto.

Las disoluciones preparadas según el invento, de
precondensados mixtos y sus concentrados, son estables practi -
30 camente de modo ilimitado y en el almacenaje no manifiestan al -

191707 8. -



1958

5 teraciones desfavorables, en especial por lo que se refiere al engrandecimiento de las partículas. Las disoluciones para el uso pueden aplicarse en un medio prácticamente neutro. Los aditamentos hasta ahora usuales de catalizadores ácidos o alcalinos y de acción frecuentemente perjudicial, quedan suprimidos. Las impregnaciones se realizan rápida y uniformemente, pues las disoluciones cristaloides-dispersas penetran con facilidad y no tienen lugar engrosamientos perturbadores de las partículas. El líquido residual que queda en la impregnación, puede siempre volver a utilizarse para nuevas impregnaciones sin inconveniente alguno. Al calentar los cuerpos impregnados, tiene lugar una condensación rápida y completa. El empleo de los condensados mixtos según el invento ofrece ventajas, tanto frente al empleo de precondensados de úrea-formaldehído, como frente al empleo de los condensados de dicianodiamida-formaldehído, por ejemplo respecto a su resistencia al restregado y al lavado de los textiles bonificados. Estos efectos aparecen de modo especial al hacer la seda artificial resistente al arrugado.

20 Los precondensados mixtos obtenibles según el invento permiten múltiples aplicaciones por efecto de sus excelentes propiedades. Entre ellas citaremos la bonificación o mejora de la madera para aumentar su dureza y su inalterabilidad por el agua y la reducción de su hinchazón; la bonificación de los textiles, en especial de los materiales de fibra celulosa o que contienen fibras de hidrato de celulosa, para aumentar su resistencia al doblar, su resistencia a la contracción y para disminuir su hinchabilidad; la bonificación de cuerpos con fibras de madera, por ejemplo planchas, con relación a su dureza y a su inalterabilidad por el agua; la bonificación del pa-

191707

9. -



pel., en especial con relación a su resistencia a la humedad.

Es conocido ya el procedimiento de preparar disolu -
ciones estables de precondensados solubles en agua de cianami -
da y formaldehído y el empleo de éstos para hacer resistentes
5 los tejidos a los dobleces en presencia de catalizadores áci -
dos, como el ácido tártrico, el oxálico, el acético, el fórmí -
co. Aquí la cianamida puede reemplazarse total o parcialmente
por dicianodiamida y emplearse como material de partida un ex -
tracto acuoso de cianamida cálcica. También es sabido que por
10 acción recíproca de dicianodiamida y formaldehído con un pH
superior a 5, por ejemplo entre $\text{pH} = 8$ y $\text{pH} = 10$, preferente -
mente a temperatura de ebullición y a presión aumentada, se
obtienen productos de condensación que, calentando durante
tiempo suficiente, suministran una resina hidrófoba, al enfriar -
15 se la disolución (véase patente alemana 530.732).

Pero de estas publicaciones no se deduce que de
sustancias condensables con aldehído, por ejemplo de úrea y
dicianodiamida, puedan prepararse disoluciones de preconden -
sados mixtos por actuación del formaldehído en zona práctica
20 mente neutra, que sean estables de manera que permanezcan inal -
teradas aún en largo almacenaje y que puedan convertirse en
concentrados, e incluso en sustancias sólidas, que por disolu -
ción suministren nuevamente líquidos impregnadores acuosos per -
fectos y cuyas disoluciones de uso sean tan estables; que los
25 residuos dejados en la impregnación puedan siempre volverse a
emplear de nuevo para impregnaciones, sin que se presenten en -
grosamientos peligrosos de las partículas.

También se ha dado a conocer un procedimiento para
la obtención de polvos prensados, en los que la dicianodiami -
30 da y el formaldehído se convierten en un producto hidrófobo

191707

10. -



de condensación calentando largamente bajo reflujo, por ejemplo durante 1,5 horas, el cual en contacto con agua fría se descompone en un polvo adecuado para la producción de cuerpos prensados. La dicianodiamida puede entonces emplearse también junto con otras sustancias condensables con formaldehído, como urea, fenol, o cresol, obteniéndose productos de condensación de iguales propiedades y que también en contacto con agua se descomponen en un polvo a modo de harina (véase la patente inglesa 287.177). Tampoco de aquí puede deducirse el presente procedimiento para la producción de precondensados mixtos estables, solubles en agua con dispersión cristalóide.

Según otro procedimiento conocido se preparan resinas artificiales disolviendo dicianodiamida en formalina y calentando durante unas tres horas al baño maría. Aquí puede mezclarse la resina artificial de dicianodiamida y formaldehído con resina artificial de urea y formaldehído, o en lugar de ésto puede condensarse una mezcla de dicianodiamida y urea con formaldehído. En todos estos casos, al concentrar la disolución por evaporación se forma una resina artificial insoluble en agua, prueba de que la precondensación ha tenido lugar en condiciones, en las que las partículas de resina artificial han adquirido la estructura de una dispersión gruesa. Probablemente se debió trabajar en medio ácido, lo que dado el caso habrá que atribuir al empleo de la formalina corriente del comercio, la cual, como se sabe, contiene siempre ácido fórmico. En este caso el ácido que al evaporar la disolución de precondensado actúa de catalizador, origina la formación de resina artificial insoluble en agua. El hecho de que en el procedimiento conocido se trabajó, en medio ácido, se confirma también por decirse en la publicación anterior que el endureci-

191707

11. -



1850

miento completo de la resina artificial se realiza espontánea -
mente a 120° C (véase patente inglesa 314.358, especialmente
p. 5, línea 65 y ejemplo 3, línea 114).

5 El presente invento se diferencia fundamentalmente
del procedimiento de esta patente inglesa por el hecho de que
se trabaja en medio neutro, gracias a lo cual se forma una di -
solución estable de pre condensado, cristaloides-dispersa, la
más adecuada para la impregnación de textiles, madera y simi -
10 lares, y que al concentrar por evaporación suministra concentra -
dos solubles en agua que aún en largo almacenaje pueden, por
simple disolución con agua, convertirse en valiosas disolucio -
nes cristaloides-dispersas para el uso.

N O T A

15 La presente patente, consta de las siguientes rei -
vindicações:

1. - Procedimiento para la obtención de medios im -
preñadores compuestos de pre condensados solubles en agua de
resinas artificiales para la bonificación de materiales y ob -
jetos fibrosos o que contienen fibras, caracterizado porque
20 por actuación de aldehído, preferentemente formaldehído, sobre
dicianodiamida y por lo menos otra sustancia condensable con
aldehído, preferentemente úrea, en presencia de agua y a tem -
peratura ordinaria o moderadamente aumentada con un pH de unos
7 (en medio neutro o prácticamente neutro) se producen pre -
25 condensados mixtos solubles en agua como cristaloides disper -
sos y la disolución estable así obtenida, dado el caso elimi -
nando cuidadosamente el agua con un pH de unos 7, se convier -
te en un concentrado, por ejemplo siruposo, pastoso o sólido,

191707

12. -



soluble en agua como cristaloides disperso.

2. - Procedimiento según lo reivindicado en el punto 1, caracterizado porque la dicianodiamida se introduce en el proceso en forma de un extracto acuoso de cianamida cálcica.

5 3. - Procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1 y 2, caracterizado porque en la disolución acuosa de dicianodiamida obtenida de calciocianamida y que todavía puede contener otros elementos condensables con aldehído, preferentemente cianamida, se introduce por lo menos otra sustancia con-
10 sable con aldehído, preferentemente úrea.

4. - Procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1 a 3, caracterizado porque los precondensados mixtos solubles en agua se producen escalonadamente, por ejemplo de suerte que primeramente la dicianodiamida o un extracto acuoso de calciocianamida, se convierta con formaldehído en exceso
15 y en presencia de agua, en un precondensado o precondensado mixto, y después se incorpore otra sustancia condensable con formaldehído, por ejemplo úrea, melamina o ambas y se condense conjuntamente, pudiéndose reunir la condensación con el proceso de concentración realizado con admisión de calor.
20

5. - Procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1 a 4, caracterizado porque a las disoluciones acuosas que contienen los precondensados mixtos, se incorporan sustancias neutras o prácticamente neutras que favorecen el proceso de endurecimiento total, preferentemente combinaciones de amonio,
25 por ejemplo nitrato amónico.

6. - Procedimiento según lo reivindicado en el punto 5, caracterizado por el empleo de sustancias adicionales neutras o prácticamente neutras, que, como por ejemplo las sales amónicas del ácido cianhidrido, el láctico, el cianúrico,
30

191707

13.-



el barbitúrico, tienen la facultad de actuar como entrelazado -
ras.

5 7. - Procedimiento para la obtención de líquidos
impregnadores preparados para el uso, caracterizado porque los
concentrados obtenibles según lo reivindicado en los puntos 1
a 6, se convierten en disoluciones acuosas cristaloides-disper -
sas de diluciones adecuadas para las impregnaciones.

10 8. - Procedimiento según lo reivindicado en el pun -
to 7, caracterizado porque las sustancias adicionales según
lo reivindicado en los puntos 5 y 6, solo se incorporan a las
disoluciones obtenidas por dilución de los concentrados con
agua.

15 9. - Procedimiento para la obtención de medios im -
pregnadores para la bonificación de materiales y objetos fibro -
sos o que contienen fibras. -

Según se describe y reivindica en esta memoria des -
criptiva.

La cual consta de trece hojas, foliadas y escritas a
máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 16 de febrero de 1950. -