

MALA REPRODUCCION  
POR DEFECTO DEL ORIGINAL



199464

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

199464

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA EMULSION ESTABLE, A BASE DE RESINA ARTIFICIAL DEL TIPO ACBITE EN AGUA", a favor de la firma suiza, CIBA, Société Anonyme, de Basilea (Suiza).

MEMORIA DESCRIPTIVA

Sabido es que, por la acumulación de óxidos de alquilenos, particularmente de óxido de etileno, pueden hacerse hidrosolubles cuerpos insolubles, o solamente limitadamente solubles. Además, es sabido que soluciones acuosas de cuerpos albuminosos que resultan mediante transposición con formaldehido, gelatinizables de modo irreversible, después de la transposición con óxido de etileno, u óxido de propileno, son insensibles, asimismo, en concentración más elevada, contra formaldehido. Ahora bien, se ha mostrado que tales soluciones mezcladas con formaldehido de cuerpos albuminosos, transpuestos con óxido de alquilenos, han perdido, asimismo, su endurecibilidad, es decir, que después del secado, incluso a temperatura más alta, ya no dan efectos conglutinantes bastante resistentes al agua. Estas mezclas contienen, además, mayores cantidades de formaldehido libre, que ya no puede acumularse

5.

10.

15.



199464

y que, por consiguiente, se escape al desecar sin ser aprovechado. Estas combinaciones, por lo tanto, presentan una posibilidad de aplicación sólo relativamente pequeña.

5. Ahora bien, se ha encontrado que se obtienen emulsiones del tipo de aceite en agua, por emulsionamiento de una resina artificial insoluble en el agua, endurecible, que está disuelta en un disolvente orgánico, en lo esencial no miscible con agua, en una fase acuosa, si la fase acuosa contiene una substancia albuminosa transpuesta con un óxido de alquileño.

10. Como resinas artificiales endurecibles, insolubles en agua, entran en consideración resinas artificiales solubles en disolventes orgánicos, como fenoplastos, y, particularmente, metilolcompuestos de substancias con carácter de amida que forman con formaldehído aminoplastos endurecibles, en los cuales el átomo de oxígeno de, a lo menos, un grupo de metilol, está engarzado con un radical orgánico con más de tres átomos de carbono.

15. Como substancias con carácter de amida que forman con formaldehído aminoplastos endurecibles se citan: urea, tiourea, guanidina, biureto, diciandiamida, además, aminotriacinas que presentan, por lo menos, dos grupos amino primarios, aptos para reaccionar con formaldehído, como por ejemplo, melamina, benzoguanamina, acetoguanamina, y formoguanamina.

20. Estos metilolcompuestos pueden ser, por una parte, ésteres de metilo, como son obtenidos del modo conocido, por ejemplo, mediante eterificación de los productos de condensación a base de formaldehído de las arriba mencionadas substancias de carácter de amida, que forman con formaldehído aminoplastos endurecibles, con alcoholes que esencialmente
- 25.
- 30.



51 199464

no resultan miscibles con agua, como por ejemplo, alcohol butílico, alcohol amílico, alcohol hexílico, ciclohexanol, alcohol octadecílico, o alcohol bencílico. En el presente procedimiento son utilizadas, por regla general, las soluciones de los ésteres de metilol en el excedente del alcohol de esterificación, tal como se van presentando en la preparación. A estas soluciones pueden adicionarse, eventualmente después de amplia liberación del alcohol de esterificación excedente, los disolventes orgánicos, insolubles en el agua, abajo mencionados.

5.

10.

Por otra parte pueden emplearse, asimismo, ésteres de metilol, como pueden obtenerse del modo conocido, por ejemplo, con la melamina por transposición de los ésteres de metilol, de preferencia de los ésteres de metilolmetilo con ácidos carboxílicos con más de 8 átomos-C, como los ácidos pelargónico, -láurico, -miristínico, -oleico, -cerotínico, -estearico, -graso de último jugo, y colofonio.

15.

Como disolventes orgánicos en lo esencial no miscibles con agua, pueden utilizarse, por una parte, los alcoholes, reseñados ya arriba, y, por la otra, disolventes orgánicos insolubles en el agua, como por ejemplo, bencina de extracción o de laca, xilol, toluol, clorobenzol, tetrahidronaftalina y "White spirit", así como sustancias a modo de cera, sólidas a temperatura ordinaria, por ejemplo, para fina, con las cuales las resinas artificiales endurecibles, a emplear, forman en el calor soluciones, o respectivamente fusiones, más o menos homogéneas. Asimismo pueden utilizarse mezclas de los disolventes arriba mencionados.

20.

25.

30.

Con las sustancias albuminosas, utilizadas como emulgentes y transpuestas con un óxido de alquileo, se trata de,



. 5

199464

por ejemplo, cola de pescado, caseína de soja, caseína láctica, caseína de ácido exenta de lactalbúmina, gelatina, y similares, mientras que por el término "óxido de alquileno" han de entenderse compuestos como óxido de etileno, óxido de propileno, epíclorohidrina, y similares.

5.

Para la preparación de la fase acuosa se transpone la sustancia albuminosa, del modo conocido, con el óxido de alquileno. De preferencia, se procede de manera que la sustancia proteica es disuelta en agua con ayuda de substancias básicas, como hidróxido sódico optásico, amoníaco, trietanolamina, morfolina, ciclohexilamina, bórax, sosa, fosfato trisódico, y similares, adicionándose a esta solución,

10.

de preferencia bajo agitación, el óxido de alquileno, eventualmente a temperatura moderadamente aumentada. En tanto

15.

que el óxido de alquileno es gaseoso, como por ejemplo, el óxido de etileno, es incorporado de preferencia directamente en la solución albuminosa. El óxido de alquileno puede adicionarse, asimismo, en forma de su solución acuosa. Con la epiclorohidrina se ha mostrado como ventajoso, adicionarla en

20.

forma de una solución alcohólica a la solución albuminosa.

El óxido de alquileno es añadido, de preferencia, en tales cantidades a la solución albuminosa, que después de efectuada la transposición, es decir, después de un reposo de, por ejemplo, 24-48 horas de la mezcla reaccional, ya no se manifiesta ninguna gelificación irreversible después de la adición de formaldehído.

25.

ción de formaldehído.

La solución del producto de transposición, así obtenido, de óxido de alquileno y sustancia albuminosa, puede ser utilizada como fase acuosa directamente, o después de su dilución con agua a la viscosidad deseada.

30.



199464

La preparación de la emulsión de resina artificial tiene lugar del modo conocido, disponiendo inicialmente la fase acuosa en un apropiado conjunto de aparato de emulsiónamiento, adicionando, paulatinamente bajo agitación a la fase acuosa la disolución de la resina artificial, de preferencia del aminoplasto. Eventualmente tiene lugar el emulsiónamiento a temperatura más elevada, por lo cual puede ser influida la viscosidad de la solución de resina artificial a emulsionar. El emulsiónamiento a temperaturas más elevadas resulta recomendable, particularmente, en los casos en que una mezcla de fusión más o menos homogénea de resina artificial y sustancias c<sup>o</sup>reas, como parafina, han de emulsiónarse.

5.

10.

Las emulsiones de resinas artificiales, obtenidas de este modo, pueden ser potestativamente diluidas con agua. Al desecarse, dejan una película que después del calentamiento resulta sorprendentemente hidrorresistente, a pesar de que las sustancias albuminosas transpuestas con un óxido de alquileno, como ya se ha mencionado, de suyo, ya no endurecen con el formaldehído, que se va liberando, de la resina artificial.

15.

20.

Efectos de una hidrorresistencia particularmente marcada son obtenidos, entonces, cuando se emplea una emulsión de aminoplasto, a la cual se ha adicionado, antes del uso, un catalizador de endurecimiento, como por ejemplo, ácido fórmico o sulfocianuro amónico. Como sea que en estado líquido, el catalizador se encuentra en la fase acuosa, exterior, mientras que la resina forma la fase oleaginosa, interior, no se produce un efecto perceptible del catalizador, de modo que tales mezclas presentan una solidez notable. Si se calienta, en cambio, el agente conglutinante, desecado a

25.

30.

199464 .5



temperaturas de 90-150°, entonces se produce la solidificación de la resina artificial y se va formando una película hidrorresistente, en la cual la sustancia albuminosa, tratada con óxido de alquileo, ha perdido su acción emulgente.

5. Las nuevas emulsiones de resina artificial pueden ser espesadas, además, por adición de agentes espesantes,

es decir, de materias altamente viscosas, que forman soluciones, como por ejemplo, tragacanto, almidón, celulosa de metilo, alcohol polivinílico, y similares, Una posibilidad de

10. espesamiento, particularmente ventajosa para determinadas finalidades de ennoblecimiento, de materiales textiles, para emulsiones de esta índole, consiste en la incorporación emulgente posterior de disolventes orgánicos, no miscibles con

15. agua, como por ejemplo, bencina de extracción o bencina pesada, bencina de laca, "White spirit", benzol, clorobenzol, toluol, xilol, nafta Solvent, tetrahidronaftalina, tripenteno, trementina, tricloroetileno, y similares, en cuya operación son obtenidas, eventualmente, emulsiones de resina artificial de tres fases.

20. Las emulsiones de resinas artificiales pueden transformarse, asimismo, eventualmente, mediante un apropiado proceso de concentración por evaporación, de preferencia, bajo presión disminuída, en preparaciones pulverulentas que vuelven a estar, en presencia de agua, fácilmente dispersables.

25. Esto resulta válido, particularmente, para aquellas emulsiones de resinas artificiales, en las cuales la sustancia seca de la fase externa, supera cuantitativamente la sustancia seca de la fase interna, o sea, la resina.

30. Las nuevas emulsiones a base de resinas artificiales pueden encontrar empleo para las finalidades más variadas,



**199464**

así, por ejemplo, como aglutinantes para las industrias de papel, cuero, textil y madera, o como agentes de impregnación para material fibroso, como ejemplo, materiales textiles y papel, o para la fijación de pigmentos en los tejidos textiles.

5.

Las partes citadas en los siguientes ejemplos, son partes en peso; las indicaciones en por cientos, son por cientos en peso.

EJEMPLO 1.

10.

1.000 partes de cola de pescado con un contenido en seco de aproximadamente un 50 por ciento, son graduadas mediante amoníaco a un valor pH de 9.5, introduciendo bajo agitación 50 partes de óxido de etileno. 80 partes del producto reaccional espeso formado, son diluidas con 140 partes de

15.

agua, introduciéndose emulsionando en un conjunto de aparatos apropiados al efecto, 280 partes de una solución butil-alcohólica, aproximadamente, a un 60 por ciento de un producto de condensación a base de melamina y formaldehído, eterificado con alcohol butílico, la cual contiene un 2.75

20.

por ciento de formaldehído libre. La emulsión obtenida que presenta viscosidad tenaz es mezclada con ácido fórmico hasta la reacción ácida, utilizándola para el encolado de madera, papel y similares. Después del secado se obtiene un compuesto hidrorresistente.

25.

EJEMPLO 2.

200 partes de gelatina son disueltas en 800 partes de agua tibia y alcalinizadas con amoníaco, de modo que una prueba diluida con la misma cantidad de agua, presenta un valor pH de 8,7. A una temperatura de 30°C. son incorporadas, seguidamente, bajo agitación, 40 partes de óxido de etileno.

30.



199464

Se obtiene una mezcla reaccional fluida, la cual no se gelifica, tampoco después de un prolongado reposo. Si se adiciona formaldehído al cabo de 48 horas a una prueba de la solución, entonces ya no se presentan coagulaciones.

5. Se disponen, inicialmente, 100 partes de esta mezcla reaccional, ya no sensible al formaldehído, en una instalación de aparatos de emulsiónamiento, incorporando en pequeñas porciones 120 partes de una solución butilalcohólica al 60 por ciento de un producto de condensación a base de formaldehído-urea esterificado con butanol. En esta operación se obtiene una emulsión viscosa homogénea, del tipo aceite en agua. Puede utilizarse como la emulsión del Ejemplo 1.

EJEMPLO 3.

15. A una solución de 12 partes de bórax en 788 partes de agua caliente, son adicionadas 200 partes de caseína ácida. La solución es agitada hasta el enfriamiento. Después de la adición de 14 partes de amoníaco al 25 por ciento, se incorporan dentro de una hora 60 partes de óxido de etileno.
20. En 100 partes de la solución emulgente viscosa, obtenida, se emulsionan 41 partes de la solución de resina artificial, mencionada en el Ejemplo 2, a cuyo efecto esta última forma la fase interna, mientras que la solución de caseína, transpuesta con óxido de etileno, forma la fase exterior. Se obtiene un unguento pastoso, blanco, que puede secarse a 50 C., en el vacío. El producto de desecación forma, después de molido, un polvo estable, fácilmente dispersable en el agua, el cual sirve, después del amasado con agua, como agente de fijación y conglutinante.

30.



199464

EJEMPLO 4.

5. En 10 partes de la solución emulgente viscosa, mencionada en el Ejemplo 3, son incorporadas paulatinamente, 5-20 partes de una solución ciclohexilalcohólica al 51 por ciento de un producto de condensación a base de formaldehido-urea, eterificado con ciclohexanol. La solución resinosa puede contener hasta un 2.5 por ciento de formaldehido libre. Según la cantidad de solución resinosa introducida al emulsionar, se va formando una emulsión fluidoviscosa, hasta en forma pastosa, de la cual, particularmente en el caso citado en último lugar, resulta bien estable, secándose con formación de una película transparente como el agua. Resulta apropiada para finalidades variadas; así, por ejemplo, como agente de ligadura y aglutinante endurecible.

10. En vez del óxido de etileno puede utilizarse, por ejemplo, asimismo, una correspondiente cantidad de óxido de propileno.

EJEMPLO 5.

20. 100 partes de caseína de ácido son disueltas bajo adición de 12 partes de amoníaco al 25 por ciento en 388 partes de agua. En la solución obtenida se incorpora bajo agitación 30 g. de óxido de etileno. Seguidamente se diluye con 495 partes de agua. En la solución emulgente diluida obtenida se emulsionan, paulatinamente, 1320 partes de la solución del producto de condensación a base de melamina y formaldehido, eterificada con alcohol butílico, mencionada en el Ejemplo 1. Se origina una emulsión resinosa espesa, pastosa, potestativamente diluible con agua, que puede ser liberada de una parte del butanol contenido en la misma, por ejemplo, mediante concentración por evaporación en el vacío.



199464

Este producto está, incluso después de la adición de catalizadores de endurecimiento, como sulfocianuro amónico, estable y puede utilizarse, de preferencia, para la fijación de pigmentos sobre tejidos textiles, del modo siguiente:

5. Se preparan 440 partes de una suspensión resinosa de pigmento, de modo que 30 partes de pigmento-ftalocianina-cobre son finamente dispersadas en una mezcla de 76 partes de la solución emulgente, aún no diluida con agua, y de 9 partes de un aceite de ricino altamente sulfado. La suspensión de pigmentos diluida con 117 partes de agua, mezclada con 200 partes de la emulsión a base de resina, arriba descrita, adicionando 8 partes de sulfocianuro amónico como catalizador de endurecimiento.

15. Además, se prepara una emulsión que sirve como agente espesante (un así llamado espesamiento de emulsión), de modo que se diluyen 60 partes de la solución de emulgente, antes mencionada, aun no diluida con agua, con 165 partes de agua y con 25 partes de etilenglicol, después de lo cual se incorpora emulsionando en esta mezcla, 750 partes de bencina de la zona de ebullición 100 - 140°C. Se obtiene una masa espesa, pastosa, cuya fase externa contiene disuelta la caseína, transpuesta con óxido de etileno, y cuya fase interna consiste en bencina. A 560 partes de ésta así llamado espesamiento de emulsión son adicionadas las 440 partes de la anterior suspensión a base de resina-pigmento, convirtiendo dicha mezcla por homogeneización en una tinta de imprenta viscosa.

30. Un tejido de algodón que es estampado con esta tinta de imprenta, siendo seguidamente calentado durante 5 minutos a 140°C., presenta efectos de estampación sólidos al lavado,



199464

que no hacen rígido el tejido. La fijación puede llevarse a cabo, asimismo, por vaporizado neutro o ácido..

EJEMPLO 6.

5. En una solución acuosa conteniendo 20% de caseína y 2.4% de bórax ligeramente alcalinizada mediante amoníaco, se introduce el suficiente óxido de etileno, hasta que la mezcla haya absorbido sobre 100 partes en peso de caseína, 30 partes en peso de óxido de etileno. Al cabo de 24 horas se diluye 68 partes de la mezcla reaccional obtenida, con  
10. 32 partes de agua, en lo cual es emulsionada una mezcla fundida de 83.5 partes de parafina del punto de fusión 52° y 83.5 partes de un producto de condensación a base de, aproximadamente, 2 moles de ácido esteárico (por mol melamina) y un producto de condensación a base de formaldehído (4-6  
15. moles) y melamina (1 mol) altamente eterificada con alcohol metílico. Después de la dilución con 33 partes de agua se obtiene una emulsión estable, pastosa, finamente dispersada, que puede ser utilizada como agente de impregnación para materiales textiles, papel y similares.

20.

EJEMPLO 7.

1.000 partes de cola de pescado con un contenido seco de un aproximadamente 50 por ciento, son ajustadas mediante amoníaco a un valor pH de 8.6, y mezcladas bajo agitación con una solución de 200 partes de epíclorohidrina en 200  
25. partes de alcohol etílico. Al cabo de 16 horas se diluyen 110 partes de esta espesa mezcla reaccional, con 140 partes de agua, después de lo cual se incorpora emulsionando en una instalación de aparatos adecuados para esta finalidad, 280 partes de una solución de alcohol butílico a un aproximadamente  
30. mente 60 por ciento de un producto de condensación a base



199464

de formaldehido y melamina eterificado con alcohol butilico, la cual contiene un 2.75 por ciento de formaldehido libre. La emulsión obtenida, de viscosidad tenaz, es mezclada con ácido fórmico hasta reacción ácida, empleándola para el encolado de madera, papel y similares. Después del secado se obtiene un compuesto hidrorresistente.

EJEMPLO 8.

Se disuelve 200 partes de gelatina en 800 partes de agua tibia; alcalinizando con amoníaco, de manera que una prueba diluída con la misma cantidad de agua, presenta un valor pH de 8.8. Se introduce agitando una solución de 160 partes de epíclorohidrina en 160 partes de alcohol, en cuya operación es obtenida una solución viscosa fluida que, incluso después de un prolongado reposo, no se gelifica. Si se adiciona, al cabo de varios días, formaldehido a esta solución, ya no se presentan coagulaciones.

A 100 partes de esta fase acuosa, que ya no resulta sensible al formaldehido, se adicionan en un equipo de aparatos de emulsionar en pequeñas porciones 120 partes de una solución butilalcohólica al 60 por ciento de un producto de condensación de formaldehido y urea eterificada con butanol, en cuya operación se obtiene una emulsión viscosa homogénea del tipo de aceite en agua. Puede ser empleada como la emulsión del Ejemplo 1.

La invención, dentro de su esencialidad podrá ser llevada a la práctica en otras variantes que las citadas en la descripción como ejemplos, empleando en su realización las materias, tiempos, temperaturas y proporciones más adecuados a cada caso; por quedar todo éllo comprendido dentro del espíritu de las reivindicaciones.



199,464

N O T A

199464

Hecha la descripción del presente invento, se hace constar que la presente solicitud de patente se acoge a los derechos de prioridad de la patente suiza nº 60.113, depositada en Suiza el día 8 de septiembre de 1950, y se declaran como nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones:

5.

1ª.- Procedimiento para la preparación de una emulsión estable a base de resina artificial del tipo aceite en agua, en el cual es emulsionada una resina artificial insoluble en agua, endurecible, la cual está disuelta en un disolvente orgánico esencialmente ya no miscible con agua, en una fase acuosa, caracterizado porque la resina artificial disuelta es emulsionada en una fase acuosa que contiene una substancia albuminosa transpuesta con un óxido de alquileno.

10.

15.

2ª.- Procedimiento para la preparación de una emulsión estable de resina artificial del tipo aceite en agua, en cuya operación es emulsionado un metilolcompuesto endurecible, insoluble en agua, de una substancia con carácter de amida que forma, con formaldehído, aminoplastos endurecibles, en la cual el átomo de oxígeno de, a lo menos, un grupo metilol, está engarzado con un radical orgánico con más de 3 átomos de carbono, y la cual está disuelta en un disolvente orgánico, en lo esencial ya no miscible con agua, en una fase acuosa, caracterizado porque el metilolcompuesto disuelto es emulsionado en una fase acuosa que contiene una substancia a

20.

25.

199464.5



albuminosa transpuesta con un óxido de alquileo.

3ª.- Procedimiento según la reivindicación 2ª, caracterizado porque se utiliza urea como substancia con carácter de amida, que forma con formaldehido aminoplastos endurecibles.

5.

4ª.- Procedimiento según la reivindicación 2ª, caracterizado porque se utiliza melamina como substancia con carácter de amida, que con formaldehido forma aminoplastos endurecibles.

10.

5ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 2-4, caracterizado porque el radical orgánico es un radical hidrocarburo con más de 3 átomos de carbono.

6ª.- Procedimiento según la reivindicación 4ª, caracterizado porque el radical orgánico es un grupo acilo graso con más de 8 átomos de carbono.

15.

7ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 4ª y 6ª, caracterizado porque el radical orgánico es un grupo acilo graso con más de 17 átomos de carbono.

8ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1-7, caracterizado porque la fase acuosa contiene una substancia albuminosa transpuesta con óxido de etileno, óxido de propileno, o epiclorohidrina.

20.

9ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1-8, caracterizado porque la fase acuosa contiene una caseína de ácido, transpuesta con un óxido de alquileo.

25-

10ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1-9, caracterizado porque se utiliza como disolvente, esencialmente no miscible con agua, un alcohol con más de 3 átomos de carbono.

30.

11ª.- Procedimiento para la preparación de una emul



199464

sión estable a base de resina artificial del tipo aceite en agua.

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

Madrid, a 5 de septiembre de 1951.-

CIBA, Sociéte Anonyme.

J. M. MIRALLES  
P. E.