



209638

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

209638

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACIÓN Y APLICACIÓN DE NUEVOS PRODUCTOS DE CONDENSACIÓN", a favor de la razón social suiza Ciba, Sociéte Anonyme, domiciliada en Basilea (Suiza)

- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación y aplicación de nuevos productos de condensación.

- Se ha encontrado que se llega a valiosos nuevos derivados endurecibles que presentan radicales de peso molecular más elevado, de un producto de condensación de formaldehído, de una amino-1,3,5-triacina que contiene a lo menos dos grupos NH_2 , si se traspone, a)
5. un producto de condensación de formaldehído de una amino-1,3,5-triacina que presenta a lo menos dos grupos NH_2
 10. en la cual, por cada grupo NH_2 de la aminotriacina, está eterificado por lo menos un grupo oximetilo con un alcohol inferior que presenta a lo sumo 4 átomos de carbono, y que además puede presentar, en a lo menos un grupo NH_2 , un radical de peso molecular más elevado, particularmente, grupos oximetilo esterificados
 15. con ácidos carboxílicos no aromáticos de peso molecular más



209638

- elevado, o eterificados con alcoholes de peso molecular más elevado, con b) ésteres parciales de alcoholes alifáticos polivalentes y ácidos carboxílicos saturados, no aromáticos, conteniendo por lo menos 12 átomos de carbono, o con éteres parciales de alcoholes alifáticos polivalentes y alcoholes alifáticos monovalentes conteniendo a lo menos 12 átomos de carbono, o, siempre que los materiales de partida indicados bajo el punto a) contengan a lo menos una vez la agrupación atómica $R-C \begin{matrix} O \\ | \end{matrix}$ o $R-O-(R= \text{radical hidrocarburo de peso molecular más elevado, eventualmente sustituido})-$ con amidas o N-metilclamidas de ácidos carboxílicos no aromáticos conteniendo a lo menos 12 átomos de carbono, en caliente, bajo condiciones practicamente exentas de agua, eventualmente en presencia de un catalizador de naturaleza ácida, bajo disociación del alcohol inferior que presenta a lo sumo 4 átomos de carbono, y si se libera la mezcla reaccional del catalizador, en este caso en que haya sido aplicado.

Los productos de condensación de formaldehido que presentan a lo menos un grupo oximetilo eterificado con un alcohol inferior que presenta a lo sumo 4 átomos de carbono, que sirven de materiales de partida para el presente procedimiento y que constituyen el compuesto reaccional a), pueden derivarse, en principio, de todas las aminotriacinas con tal que presenten a los menos dos grupos NH_2 y que puedan ser transformados, con formaldehido, en los metilolcompuestos correspondientes y ser eterificados a continuación. No obstante, por razones económicas se recomiendan los productos más facilmente accesibles tales como, particularmente, melamina y, además, N-fenilmelamina, benzoguanamina, acetoguanamina, formoguanamina, ammelina, 2,4-diamino-6-cloro-1,3,5,-triacina y otros. Estos metiloléteres pueden obtenerse según métodos conocidos por reacción de correspondientes cantidades de formaldehido

209638

JUN.

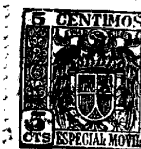


- con aminotriacinas que presentan a lo menos dos grupos NH_2 , y por eterificación simultánea o posterior de las metilolaminotriacinas, o mezclas de metilolaminotriacinas con los alcoholes, tales como alcohol etílico, propílico, butílico o, de preferencia, metílico, que se van originando en esta operación. De esta manera se originan, muy frecuentemente, mezclas que son utilizables en el presente procedimiento siempre que contengan, por cada grupo amino de la cantidad aplicada de aminotriacina, a lo menos un grupo oximetilo eterificado. Se citan, por ejemplo, los éteres metílicos de metilolmelaminas con 4 o 6 grupos metilol, 2 a 6 de los cuales están eterificados. Pueden obtenerse éteres de esta clase por ejemplo, por calentamiento de las metilolmelaminas con metanol en presencia de reducidas cantidades de ácidos minerales, del modo conocido.
5. Los derivados de los éteres de metilolaminotriacinas descritos que aún contienen radicales de peso molecular más elevado enlazados a por lo menos un grupo NH_2 del anillo de triacina y que pueden servir igualmente como componente reaccional a), pueden obtenerse de modo conocido por reacción de compuestos aptos para reaccionar, que contienen un radical de peso molecular más elevado, con los metiloléteres. Para la preparación de tales materiales de partida pueden utilizarse tanto los éteres de metilolaminotriacina en los que todos los grupos metilol están eterificados por alcoholes de peso molecular inferior, como asimismo los que contienen todavía grupos metilol libres. Entre los compuestos aptos para reaccionar que contienen un radical de peso molecular más elevado y que sirven para la preparación de los materiales de partida, entran en consideración, principalmente, compuestos alifáticos que presentan una cadena de carbono de a lo menos 7 átomos de carbono y que contienen a lo menos un átomo de
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

209638



5. hidrógeno apto para la reacción, enlazado a un átomo de oxígeno, de azufre o de nitrógeno no básico. Los compuestos con un átomo de nitrógeno no básico son compuestos a modo de amida o de uretano; se citan a título de ejemplo, aminas a base de amoníaco o de aminas primarias, tales como metil-, etil-, dodecil-, octadecil-, o ciclohexamina por una parte, y a base de ácidos carboxílicos tales como ácido acético, -cloroacético, -butírico, -caprínico, -láurico, -esteárico, -behénico u -oléico, por la otra; además ureas substituídas tales como monododecilurea; uretanos como por ejemplo los obtenidos a base de los ésteres clorofórmicos de alcoholes de peso molecular más elevado con amoníaco o aminas primarias, como octadeciluretano; además, amidas secundarias tales como dilaurinamida, o alquilendiaminas, o arilendiaminas, N,N'-diaciladas, por ejemplo, metilendiestearnamida.
- 10.
- 15.
20. Como compuestos que contienen un átomo de hidrógeno, apto para reaccionar, ligado con un átomo de azufre, han de citarse, mercaptanes tales como dodecil- u octadecilmercaptan, además ésteres de alcoholes de peso molecular más elevado con ácidos mercaptocarboxílicos, como ésteres del ácido tioglicólico.
25. Como compuestos que contienen un átomo de hidrógeno, apto para reaccionar, enlazado con un átomo de oxígeno, entran en cuenta ácidos carboxílicos, alcoholes y N-metilolcompuestos.
- Entre los ácidos carboxílicos que presentan una cadena de carbono de a lo menos 7 átomos de carbono, se citan los ácidos caprínico, -láurico, -esteárico, -behénico, -oléico, -ricinoléico o -montánico. Como alcoholes se puede recurrir al alcoholes primarios, secundarios o terciarios, los cuales pueden ser, ya sea de cadena recta o bien de cadena ramificada, como por ejemplo, el alcohol láurico, el alcohol cetílico, el octadecílico y el 2-butil-octanol. Además, han de tomarse en
- 30.



209638

consideración, productos de condensación de poliglicoles o de óxidos de alquileo, de preferencia, de óxido de etileno con alcoholes, aminos, amidas o ácidos carboxílicos, tales como el producto de acumulación de 1 mol de óxido de etileno en un mol de alcohol octadecílico o 1 mol de octadecilamina.

5.

Los N-metilolcompuestos son, preferentemente, N-metilolcompuestos de amidas o compuestos a modo de amidas, tal como han sido mencionados anteriormente, por ejemplo, metiloluretanos.

10.

De los compuestos mencionados, que pueden ser utilizados como componentes reaccionales para la preparación de los materiales de partida, se emplean, preferentemente, aquellos que presentan, a lo menos, una cadena de carbono de 18 átomos de carbono, particularmente, derivados del ácido esteárico, del alcohol octadecílico o de la octadecilamina. Un material de partida apropiado es, por ejemplo, el producto de condensación obtenible a base de 1 mol de una metilolmelamina altamente metilada y 1 a 2 moles de ácido esteárico.

15.

20.

Para el procedimiento de acuerdo con la invención se necesitan, tal como se ha mencionado al principio, como componente reaccional b), amidas o N-metilolamidas de ácidos carboxílicos no aromáticos con, a lo menos, 12 átomos de carbono, o ésteres parciales de alcoholes alifáticos polivalentes y ácidos carboxílicos no aromáticos saturados que contienen, por lo menos, 12 átomos de carbono, o ésteres parciales de

25.

alcoholes alifáticos polivalentes y alcoholes alifáticos monovalentes que contienen, a lo menos, 12 átomos de carbono. Tales compuestos son igualmente conocidos, o pueden prepararse fácilmente de acuerdo con métodos conocidos. Las amidas y N-metilolamidas se derivan, preferentemente, de ácidos carboxílicos

30.



209638

alifáticos, por ejemplo, de ácido láurico, -palmítico, -esteárico, -oléico, -behénico, miricílico, o de ácidos grasos obtenibles por oxidación de la parafina. Se obtienen materias finales muy activas si se parte de uretanos o de sus metilolcompuestos, por ejemplo, de N-metilol-octadeciluretano.

5. Los ésteres parciales o los éteres parciales utilizados de preferencia son, por una parte, derivados de glicoles, poliglicoles, glicerina o compuestos similares a glicerina y, por la otra, de ácidos carboxílicos saturados no aromáticos,
10. que presentan, a lo menos, 12 átomos de carbono, o de alcoholes alifáticos monovalentes. Entre los alcoholes polivalentes que sirven para la preparación de compuestos de esta clase se citan, por ejemplo: etilenglicol, 1,3-propilenglicol, 1,3- o 1,4-butilenglicol, o glicoles superiores; además, poliglicoles
15. tales como dietilenglicol trietilenglicol, o poliglicoles superiores obtenibles por condensación de óxido de etileno; además, compuestos que contienen más de 2 grupos hidroxilo, como glicerina, eritritas, pentitas, hexitas. Finalmente pueden utilizarse, asimismo, derivados de aquellos alcoholes poli-
20. valentes que en la reacción con un ácido carboxílico saturado o un derivados del mismo, o con un alcohol alifático monovalente con, a lo menos, 12 átomos de carbono, son aptos para formar ésteres parciales o éteres parciales de un alcohol polivalente. Como compuestos de esta clase se citan, por ejemplo,
25. glicido, pero particularmente halogenohidrinas como etilenclorhidrina, etilencbromhidrina, glicerincbromhidrinas o epicbromhidrina. Estos compuestos que contienen halógeno pueden ser convertidos en un éster parcial o, respectivamente, éter parcial utilizable de acuerdo con el invento, por ejemplo,
30. por reacción con una sal alcalina de un ácido carboxíli-

209638



co o con un alcoholato alcalino de un alcohol alifático mono-
valente con, a lo menos, 12 átomos de carbono.

Como ácidos carboxílicos que pueden ser utilizados
por sí solos, o sus derivados aptos para reaccionar, para la

5. preparación de los ésteres parciales (componente reaccional
b), éntran en consideración los mencionados anteriormente
entre las amidas, aunque solamente aquellas que presentan
una cadena de hidrocarburo saturada. Entre los alcoholes ali-
fáticos monovalentes, de los cuales se derivan los ésteres
10. parciales utilizables de acuerdo con el invento (igualmente
componente reaccional b), se citan, por ejemplo: Alcohol
mericílico, -cerílico, -estearílico, -cetílico, -láurico,
-oléico, -linólico, -linoléico. Muy adecuados resultan asi-
mismo, los alcoholes, o sus mezclas, que son obtenidos por
15. reducción de ácidos grasos que, a su vez, son obtenibles por
la oxidación de la parafina, así como los alcoholes superiores
p sus mezclas, que se pueden preparar por síntesis total par-
tiendo de monóxido de carbono e hidrógeno. Además, también
resultan apropiadas las mezclas de alcoholes saturados que
20. pueden prepararse, por ejemplo, a base de aceites secantes,
semisecantes y no secantes, por reducción con sodio y alcohol,
o según otros métodos y subsiguiente hidrogenación de los en-
laces múltiples, como a base de aceite de linaza, aceite de
soja, aceite de cáñamo, aceite de semillas de adormidera,
25. aceite de madera, aceite de ricino deshidratado, aceite de
semillas de algodónero, aceite de coco, aceite de hígado de
bacalao, aceite de ballena, aceite de menhaden, aceite de es-
perma, etc. También se pueden emplear los alcoholes que se
pueden preparar a base de aceite tálico.

30. En vez de los alcoholes libres, para la preparación

209638 JUN 5 5 CENTIMOS ESPECIAL MEXICO



de los éteres parciales se utilizan, convenientemente, los alcoholatos alcalinos de los mismos o los compuestos halogenados que corresponden a los alcoholes, es decir, los alquilhalogenuros.

5. En tanto que los ésteres o éteres parciales utilizables de acuerdo con el invento se derivan de alcoholes polivalentes de la clase que presentan más de dos grupos hidroxilo en la molécula, pueden estar esterificados o, respectivamente, eterificados, uno o varios grupos hidroxilo. Sin embargo, es necesario que, a lo menos un grupo hidroxilo quede libre. Compuestos particularmente aplicables como componente reaccional b), son el éster parcial a base de 2 moles de ácido esteárico y 1 mol de glicerina, y el éter parcial a base de 2 moles de alcohol esteárico y 1 mol de glicerina.
- 10.
15. Como catalizadores de naturaleza ácida que son utilizados simultáneamente, en caso dado, en la transposición, pueden servir de ácidos inorgánicos u orgánicos o, respectivamente, sustancias que durante la reacción dan ácidos o que surten un efecto análogo al de los ácidos, por ejemplo, anhídridos de ácidos o catalizadores Friedel Crafts. Su elección se efectúa, ventajosamente, en virtud de consideraciones prácticas, tales como separabilidad, precio, influencia en el producto final. Para que se pueda llevar a cabo la reacción en condiciones prácticamente exentas de agua, se ha mostrado
20. conveniente el utilizar catalizadores lo más exentos de agua que sea posible. Catalizadores ventajosos son, por ejemplo, ácidos clorhídrico concentrado, sulfúrico, fosfórico, hipofosforoso, ftálico, o, respectivamente, anhídridos ftálico, maleico, ácido acético, ácido cloroacético, ácido fórmico,
25. etc. Los catalizadores constituyen, generalmente, agentes
- 30.

209638



- endurecedores para las alcoximetil-aminotriacinas inferiores empleadas como componente reaccional a), así como para los productos finales. Por esta razón se ha mostrado ventajoso no utilizar cantidades excesivamente grandes en estos catalizadores. La mayoría de las veces son suficientes unas pocas milésimas o centésimas calculadas sobre la mezcla reaccional total. Para obtener productos finales neutros hasta ligeramente básicos y estables, es ventajoso utilizar tales catalizadores que puedan ser separados después de efectuada la reacción, es decir, antes de la elaboración ulterior de la mezcla reaccional, por medidas sencillas, tales como separación por destilación, neutralización y, eventualmente, subsiguiente separación por filtración de las sales precipitadas, lavado con agua o disolventes, de la masa reaccional. Esto es válido particularmente cuando se emplean ácidos fuertes como catalizadores que tienen que ser neutralizados con particular cuidado. Esta medida para la separación de los catalizadores no debe producir ninguna influencia perjudicial sobre los productos finales.
5. La transposición de los componentes reaccionales a) y b), tiene lugar a temperatura aumentada, de preferencia a temperaturas situadas por encima de 100° C., por ejemplo, a 120-200°C. Los componentes reaccionales pueden ser fundidos de modo sencillo, o son transpuestos en presencia de un disolvente inerte orgánico, Puede ser conveniente efectuar la reacción bajo presión disminuída, en cuya operación pueden ser eliminados los componentes fácilmente volátiles que se van originando, es decir, los alcoholes de peso molecular inferior, de la mezcla reaccional.
10. La transposición de los componentes reaccionales a) y b), tiene lugar a temperatura aumentada, de preferencia a temperaturas situadas por encima de 100° C., por ejemplo, a 120-200°C. Los componentes reaccionales pueden ser fundidos de modo sencillo, o son transpuestos en presencia de un disolvente inerte orgánico, Puede ser conveniente efectuar la reacción bajo presión disminuída, en cuya operación pueden ser eliminados los componentes fácilmente volátiles que se van originando, es decir, los alcoholes de peso molecular inferior, de la mezcla reaccional.
15. La transposición de los componentes reaccionales a) y b), tiene lugar a temperatura aumentada, de preferencia a temperaturas situadas por encima de 100° C., por ejemplo, a 120-200°C. Los componentes reaccionales pueden ser fundidos de modo sencillo, o son transpuestos en presencia de un disolvente inerte orgánico, Puede ser conveniente efectuar la reacción bajo presión disminuída, en cuya operación pueden ser eliminados los componentes fácilmente volátiles que se van originando, es decir, los alcoholes de peso molecular inferior, de la mezcla reaccional.
20. La transposición de los componentes reaccionales a) y b), tiene lugar a temperatura aumentada, de preferencia a temperaturas situadas por encima de 100° C., por ejemplo, a 120-200°C. Los componentes reaccionales pueden ser fundidos de modo sencillo, o son transpuestos en presencia de un disolvente inerte orgánico, Puede ser conveniente efectuar la reacción bajo presión disminuída, en cuya operación pueden ser eliminados los componentes fácilmente volátiles que se van originando, es decir, los alcoholes de peso molecular inferior, de la mezcla reaccional.
25. La transposición de los componentes reaccionales a) y b), tiene lugar a temperatura aumentada, de preferencia a temperaturas situadas por encima de 100° C., por ejemplo, a 120-200°C. Los componentes reaccionales pueden ser fundidos de modo sencillo, o son transpuestos en presencia de un disolvente inerte orgánico, Puede ser conveniente efectuar la reacción bajo presión disminuída, en cuya operación pueden ser eliminados los componentes fácilmente volátiles que se van originando, es decir, los alcoholes de peso molecular inferior, de la mezcla reaccional.
30. La proporción molar entre los compuestos que llegan

209638



- a aplicación depende, preponderantemente, del número de los grupos de metiloéter contenido en el componente a). Ventajosamente se transpone, por 1 mol de un compuesto de acuerdo con a), 1 a 2 moles de acuerdo con b). Para que los productos de condensación según el invento resulten endurecibles, ha de determinarse la composición molar entre todos los componentes, de manera que en el producto final existe, a lo menos, un grupo metilol eterificado con un alcohol inferior, o a lo menos un metilol eterificado con un alcohol inferior, o a lo menos un grupo metilol libre.
- 5.
- 10.

- Los nuevos productos se presentan, en general, como cuerpos céreos y son solubles o poco solubles en agua y, con frecuencia, asimismo, en alcoholes inferiores, en cambio son solubles en disolventes con carácter orgánico más marcado, tales como ésteres, cetonas, alcoholes superiores y, particularmente, hidrocarburos de naturaleza aromática y alifática. Son compatibles con aceites grasos que son solubles en disolventes con marcado carácter orgánico, así como en un gran número de resinas naturales y artificiales, tales como colofonia y sus derivadas, resinas de colofonia-fenol, resinas fenólicas solubles, ésteres maléicos, copales en estado fundido, alquidoresinas, aceites estirolizados, resinas de condensación solubles en disolventes orgánicos, por ejemplo, resinas a base de urea y aminotriacina, además con resinas solubles de cetona y vinilo, resinas que contienen grupos de epóxido y otras. La solubilidad o, respectivamente, compatibilidad, es fuertemente influida por la clase y número de los grupos de peso molecular superior introducidos en los nuevos productos.
- 15.
- 20.
- 25.

- Los productos obtenibles de acuerdo con la presente invención pueden, entre otras aplicaciones y en el caso en
- 30.



209638

3 JUN. 1952

que hayan sido preparados a base de materias primas apropiadas, utilizarse como materias auxiliares, por ejemplo, en la industria textil, industria del cuero o en la papelera. Particularmente son adecuados para convertir en hidrorrepelentes

5. los materiales textiles a base de algodón, celulosa regenerada, ésteres de celulosa, lana, seda, fibras de poliamidas o de poliacrilonitrilo, o como partes integrantes de tales medios. El presente invento, por consiguiente, abarca también un procedimiento para la fabricación de un apresto de efecto
10. hidrorrepelente en textiles, caracterizados porque se impregnan los textiles con baños que contienen los productos de condensación según el invento y, eventualmente, otras materias hidrorrepelentes y catalizadores endurecedores, y que se endurece los productos de condensación. Constituyen, asimismo,
15. un objeto ulterior de la presente invención, las preparaciones que resultan apropiadas para la fabricación de un apresto hidrorrepelente.

- La impregnación puede llevarse a cabo con ayuda de soluciones orgánicas o con emulsiones acuosas. Si se recurre
20. a soluciones, se recomienda emplear disolventes tales como los que se emplean en la limpieza en seco, por ejemplo, tetracloruro de carbono, tricloroetileno, bencina o o-diclorobenzol o mezclas de tales disolventes. Como otras materias hidrorrepelentes, son apropiadas la cera de abejas, cera carnauba, cera montana, ceras sintéticas, por ejemplo ceras a
25. base de ácidos carboxílicos alifáticos de peso molecular más elevado, como ácido esteárico, ácido bencénico o ácido montánico y alcoholes monovalentes como alcohol octadecílico y, particularmente, parafina. Como catalizadores endurecedores entran
30. en consideración aquellos que resultan solubles en disolven-

209638



tes orgánicos, por ejemplo, ácidos orgánicos más fuertes, como ácido fórmico, ácido acético, ácido cloroacético, o compuestos que desprenden ácido en caliente, por ejemplo éster dietílico del ácido tártrico o triacetina.

5. Si, para el impregnado, se utilizan emulsiones acuosas, entonces se emplean, ventajosamente, los catalizadores endurecedores hidrosolubles conocidos, tales como ácidos o sales de amonio de ácidos fuertes, por ejemplo, cloruro de amonio. Al baño destinado para el logro de un compuesto aprestante de efecto hidrorrepelente, pueden adicionarse sales de aluminio, hidrosolubles, de ácidos orgánicos o inorgánicos, como ácido fórmico, ácido acético o ácido sulfúrico, además, compuestos de circonio, por ejemplo, sales sircónicas o salmuestra de dióxido de circonio hidratado.
10. Para la preparación de las emulsiones acuosas pueden utilizarse diversos emulgentes. Como muy particularmente favorable, se ha demostrado el emplear, como emulgentes, sales hidrosolubles de productos de condensación ternarios, básicos, endurecibles, que pueden obtenerse si se hacen reaccionar, en cualquier sucesión, 1), metilolcompuestos de aminotriacinas o de sus ésteres con alcoholes de peso molecular inferior, 2) compuestos alifáticos que contienen una cadena de carbono de, a lo menos, 7 átomos de carbono y un átomo de hidrógeno apto para reaccionar, enlazado con un heteroátomo y 3), aminas primarias o secundarias, o aminas terciarias que contienen en la molécula un átomo de hidrógeno apto para reaccionar enlazado con un átomo de azufre u otro, de oxígeno, o de nitrógeno no básico. Estos productos producen, de por sí, espontáneamente, un efecto hidrorrepelente y su preparación está descrita en la solicitud de patente suiza número 71'454. Un producto de condensación básico y ternario
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

209638



apropiado para las finalidades del presente invento, es el producto de reacción que puede obtenerse si se condensa una metilolmelamina altamente metilada, primero con ácido esteárico y, seguidamente, con trietanolamina. En forma de aceta-
5. to resulta muy apropiado como emulgente. La adición de productos de condensación ternarios básicos es muy conveniente, asimismo, con el empleo de soluciones orgánicas, en este caso no es decisiva la aptitud para el emulsiónado del compuesto, sino el efecto hidrorrepelente que se puede obtener adicionalmente.
10.

Por consiguiente, una forma de realización preferida del procedimiento de impregnación consiste en el hecho de que se emplean baños que contienen los siguientes tres componentes disueltos o emulsionados: 1) un producto de condensación a base de los compuestos reaccionales a) y b) mencionados al principio, 2) parafina, 3) un producto de condensación ternario básico, tal como se ha descrito en el precedente párrafo y, además, 4) un catalizador de endurecimiento. La relación
15. cuantitativa entre los diferentes componentes puede variar entre amplios límites, pero de preferencia se utilizan, por 10 partes del producto de condensación 1), 10-60 partes de parafina 2) y 20 partes del producto de condensación básico 3).
20.

Si para los baños de impregnación se recurre a soluciones orgánicas, éstos pueden ser preparados por disolución de los diferentes componentes en el disolvente, pero se puede partir, asimismo, de mezclas que contienen todos los componentes (producto de condensación, parafina, producto de condensación básico ternario) en la relación cuantitativa apropiada. El producto de condensación básico ternario puede estar pre-
25.
30.

20963 R



5. sente en estas mezclas como base libre o como sal soluble en agua, por ejemplo, como acetato. Estas mezclas, además, pueden contener a ún, disolventes o diluyentes, por ejemplo, alcoholes de peso molecular inferior, como alcohol etílico, alcohol etílico, alcohol isopropílico u otros, pero, asimismo, hidrocarburos clorados o no clorados, por ejemplo, benzol, toluol, xilol, clorobenzol, o 1,2-dicloroetano. Tales mezclas no solamente son apropiadas para la preparación de baños de impregnación que constituyen soluciones orgánicas. También pueden utilizarse para preparar baños acuosos. A este efecto, las mezclas son emulsionadas en agua con adición de ácidos y la emulsión es diluída a la concentración de baño deseada.
- 10.

15. Los baños de impregnación acuosos pueden ser preparados, asimismo, por dilución de emulsiones concentradas con adición de un catalizador de endurecimiento. Las emulsiones concentradas son del tipo de aceite en agua y contienen todos los componentes con excepción del catalizador endurecedor. La impregnación se efectúa empleando las disposiciones usuales, por los métodos habituales. Igualmente, el endurecimiento después del secado del material textil, o respectivamente, después de la evaporación del disolvente, puede tener lugar, por ejemplo, a 120-150°C. durante 5-15 minutos. Cuanto más baja sea la temperatura de endurecimiento, mayor ha de ser la duración del tratamiento endurecedor.
- 20.

25. El apresto hidrorrepelente producido de acuerdo con el procedimiento objeto de la invención, resulta estable al lavado por cocción y presenta un buen efecto de repulsión del agua en gotitas, si se eligen apropiadamente los productos empleados.

30. En los siguientes ejemplos, las partes, mientras no se

209638



observe otra cosa, significan partes en peso. La relación de parte en peso a parte en volumen es la misma que existe entre kilogramo y litro. Para las indicaciones de temperaturas se ha utilizado la escala Celsius.

5.

EJEMPLO 1.

Se calientan 81 partes de ácido esteárico técnico, agitando, en un matraz redondo, a 140° . Entonces se introducen a pequeñas porciones, un total de 8.11 partes de carbonato sódico (al 98%), con aumento simultáneo de la temperatura de fusión hasta $160-170^{\circ}$. Tan pronto como se haya gastado todo el carbonato sódico, lo que se conoce por el cese de la formación de dióxido de carbono, se deja enfriar con precaución la fusión de estearato sódico-ácido esteárico hasta aproximadamente 130° . Entonces se añaden, paulatinamente y a gotas, 14 partes de epíclorhidrina, después de lo cual se vuelve a calentar la fusión, lentamente, hasta 150° . Después de incorporada toda la epíclorhidrina, se continúa agitando aún durante 7 horas más, a $140-150^{\circ}$.

10.

15.

20.

25.

Si se extrae de la fusión bien agitada una muestra de substancia y se determina la cifra de acidez, después de la recogida en éter y sacudida con ácido diluido y subsiguiente lavado con agua destilada, se encuentra una cifra de acidez de 1 a 3. La cifra de hidroxilo es de 96,5 en vez de 94,5 calculada para un diglicérico a base de ácido esteárico técnico de peso molecular 270.

30.

En la fusión del diglicérico-ácido esteárico descrita arriba, enfriada a 120° , se incorporan 67,6 partes del éster que se describe más detenidamente a continuación, a base de metilolmelamina altamente metilada y ácido esteárico. Entonces, el conjunto del matraz es calentado bajo un buen vacío



209638

de chorro de agua, hirviendo intensamente, primero 2 horas a 120°, luego durante 1 hora a 160° y durante 2 horas a 200°.

Después de verter la masa reaccional sobre una chapa se obtiene un producto muy duro y quebradizo de punto de fusión 41-42°.

5.

El éster a base de la metilolmelamina áltamente metilada y ácido esteárico, fué preparado de modo análogo a los ésteres descritos en la memoria de la patente suiza número 251.642.

10.

Para la obtención del éter metílico de metilolmelamina, se introducen 324 partes en peso (1 mol) de hexametilolmelamina finamente pulverizada, agitando a temperatura ambiente, en 2.000 partes en volúmen de alcohol metílico que contiene 100 partes en volúmen de ácido clorhídrico concentrado.

15.

Al cabo de 10 minutos, el metilolcompuesto ya se ha disuelto. La solución es amasada inmediatamente con aproximadamente 160 partes en peso de sosa calcinada, hasta que presenta reacción neutra al tornasol. La sal agregada es separada por filtración y la solución es concentrada al vacío hasta una consistencia

20.

siruposa. El jarabe concentrado a aproximadamente 99% es filtrado seguidamente en caliente con la finalidad de eliminar la sal restante.

25.

1 parte de éste éter metílico de metilolmelamina es calentada con 1.3 partes de ácido esteárico con una presión de 10-20 mm., a 180-200°, durante el tiempo necesario para que la cifra de acidez del producto descienda a 5-8.

EJEMPLO 2.

Se opera según las indicaciones del ejemplo 1, incorporando 69 partes de un producto de condensación de metilolmelamina metilada y amida del ácido N-metilol-esteárico en

30.

209638



98 partes del éster fundido de 1 mol de glicerina y 2 moles de ácido esteárico técnico. El nuevo producto de condensación así obtenido, forma una masa dura, cérea, que es soluble, por ejemplo, en parafina fundida.

5. El producto de condensación arriba mencionado es preparado por calentamiento de una mezcla de 66 partes de amida del ácido N-metilolesteárico y 39 partes de éter metílico de metilolmelamina mencionado en el ejemplo 1, a 115-120° durante 1-2 horas, a una presión de 10-20 mm. Se obtiene una masa dura y quebradiza.

EJEMPLO 3.

Si se procede de modo análogo al ejemplo 1, de modo que se incorporan 77 partes de un producto de condensación de metilolmelamina metilada y éster N-metiloctadecilcarbámico en 98 partes de éster fundido de 1 mol de glicerina y 2 moles de ácido esteárico técnico, se obtiene un producto que presenta propiedades como el obtenido de acuerdo con el ejemplo 2. El nuevo producto de condensación así obtenido, forma una masa dura, cérea, que es soluble, por ejemplo, en parafina fundida.

15.

20.

El producto de condensación arriba mencionado es preparado por calentamiento de una mezcla de 68 partes de N-metilooctadeciluretano, preparado a base de octadeciluretano y formaldehído según métodos conocidos, y 39 partes de éter metílico de metilolmelamina, mencionado en el ejemplo 1, a 115-120° durante 2 horas a una presión de 10-20 mm. Se obtiene una masa quebradiza y cérea.

25.

EJEMPLO 4.

270 partes de alcohol octadecílico técnico son fundidas bajo agitación y mezcladas con una solución preparada a base de 140 partes en volumen de metanol y 11.5 partes de sodio.

30.

209638



El metanol es expulsado por introducción de nitrógeno bajo calentamiento paulatino del material reaccional a 160° . En la fusión enfriada a $95-100^{\circ}$ son incorporadas 46 partes de epíclor hidrina, segregándose inmediatamente cloruro sódico. Seguidamente se calienta el contenido del matraz paulatinamente a 150° y se agita aún, posteriormente, unas cuantas horas.

5.

Después del enfriamiento se obtiene una masa dura, grasienta, que resulta bastante difícilmente soluble en alcohol. Consiste, esencialmente, en un diéter de la glicerina.

10.

65 partes de este diéter de glicerina son fundidas con 45 partes de un éster a base de metilolmelamina altamente metilada y ácido esteárico, cuya preparación fué descrita en el ejemplo 1, y calentadas durante 4 horas, bajo agitación a una presión de 10-20 mm., a 200° .

15.

El producto reaccional se transforma, por solidificación, en una masa dura, cerosa, que, por ejemplo, en parafina fundida, es bastante difícilmente soluble.

20.

En vez del éster a base de metilolmelamina altamente metilada y ácido esteárico, puede emplearse, asimismo, un producto de condensación de 1 mol de éster metílico de metilolmelamina y 2 moles de alcohol estearílico técnico.

EJEMPLO 5.

25.

En una caldera de reacción se funden 19 partes de la metilolmelamina altamente metilada mencionada en el ejemplo 1, con 60 partes de un éster glicerindiesteárico y calentadas a $200-210^{\circ}$ en 3.5 horas, bajo una presión de 15 mm. El nuevo producto de condensación obtenido forma una masa dura y cerosa que es soluble, por ejemplo, en parafina fundida.

30.

Se obtienen productos quebradizos a temperatura ambiente, cerosos, análogos, si se opera del modo arriba indica-

2 0638



do pero utilizando, en lugar de 60 partes del éster glicerindi-
diesteárico mencionado, 60 partes de un éter glicerindiocta-
decílico, o 90 partes del diéster de glicerina citado anterior-
mente.

5. EJEMPLO 6.

En el ejemplo 1, último párrafo, se describe la prepa-
ración de un diestearato del éter metílico de metilolmelamina.
El correspondiente éster monoesteárico puede prepararse de
la siguiente manera: 100 partes del éter metílico de metilol-
melamina áltamente eterificado, mencionado en el ejemplo 1, son
10. calentadas con 65 partes de ácido esteárico técnico a 180-200°,
bajo una presión de 10-15 mm. el tiempo necesario para que la
cifra de acidez del producto descienda a 1-3.

62 partes del monoestearato del éter metílico de me-
15. tilolmelamina así obtenible son calentadas con 131 partes de
éster glicerin-diesteárico a 100-200°, durante 3-4 horas, bajo
aplicación del vacío de chorro de agua. El nuevo producto de
condensación así obtenido forma una masa dura, cérea, que es
c soluble, por ejemplo, en parafina fundida.

Otro producto reaccional céreo con propiedades simila-
res, puede ser obtenido por la condensación de 1 mol de éter
glicerindioctadecílico con 1 mol de monoestearato según se
ha descrito arriba. Además, pueden obtenerse productos de con-
densación análogos con propiedades similares, si se reeterifi-
ca 1 mol de metilolmelamina áltamente metilada con 1 mol de
25. de alcohol esteárico técnico, haviendo seguidamente reaccionar
dos moles de éter glicerin-di-octadecílico con el producto de
condensación así obtenido.

EJEMPLO 7.

30. Se trata una gabardina de algodón en el foulard con un

20963



5. aumento de peso de aproximadamente 100 %, en un baño acuoso calentado a 60-65° que contienen 8.8 partes de agua, 0.1 partes de cloruro de amonio, y 1.1 partes de la emulsión que se describe más adelante. El tejido es secado seguidamente a 80° y a continuación, posteriormente, tratado durante 5-15 minutos a 120-150°. Tanto el tejido no lavado, como asimismo el lavado, presentan buenas propiedades hidrorrepelentes.

10. En lugar de gabardina de algodón puede utilizarse, por ejemplo, asimismo, tejidos de celulosa regenerada, ésteres celulósicos, fibras de poliamida, lana, seda o fibras de poliacrilonitrilo, o correspondientes tejidos mixtos o papel.

15. La emulsión empleada puede prepararse de la siguiente manera: Se funden^a aproximadamente 90°, 20 partes de la sal que se describe a continuación, del producto de condensación básico ternario, con 10 partes de parafina, 10 partes del producto obtenido según el ejemplo 1, párrafo 3, y 1 parte de ácido acético glacial; seguidamente se hacen afluir, bajo enérgica agitación, 70 partes de agua a 70°. La emulsión obtenida es posteriormente agitada hasta que haya alcanzado la temperatura ambiente, pero
20. puede utilizarse también en estado tibio.

Pueden prepararse emulsiones con propiedades similares si se substituye el producto obtenido según el ejemplo 1, por 10 partes de cada uno de los productos reaccionales preparados de acuerdo con los ejemplos 2-6.

25. La sal del producto de condensación ternario básico, utilizada anteriormente, fué preparada como sigue: Una mezcla de 15 partes de trietanolamina y 90 partes de ~~uy~~éster fundido, de metilolmelamina metilada y ácido esteárico, cuya preparación fué descrita en el último párrafo del ejemplo 1, es calentada, bajo
30. agitación a presión disminuida (10-20 mm), a 115-120 ° hasta que

209638



5. una muestra extraída del recipiente reaccional resulta soluble en ácido acético diluído y caliente. Esto tiene lugar, por regla general, al cabo de 1 o 2 horas. Seguidamente se agita la fusión a 70-80° con 7 partes de ácido acético glacial. Se obtiene una masa cérea amarillenta que resulta soluble en ácido acético diluído.

EJEMPLO 8

10. Se trata gabardina de algodón en el foulard a 60-65° con el baño que se describe más detalladamente a continuación a cuyo efecto se exprime hasta el 100 %. El baño utilizado puede prepararse como sigue:

15. Se funden a 70°, 20 partes de la sal del producto de condensación básico ternario, descrita al final del ejemplo 7, con 10 partes de parafina y con 10 partes de uno de los productos obtenibles según el ejemplo 1, párrafo 3, o según los ejemplos 2-6, bajo agitación.

20. Seguidamente se adicionan 5 partes de alcohol isopropílico y 4 partes de ácido acético glacial y se calienta a 90° bajo agitación, a cuya temperatura se adicionan 90 partes de agua a 60-70°. Se obtiene inmediatamente una emulsión que, después de una breve agitación posterior, es vertida en 860 partes de agua a 70° que contiene 10 partes de cloruro amónico.

25. El tejido tratado con el baño anterior es secado seguidamente a 70-90° y, a continuación, calentado a 120-150° durante 5-15 minutos. Tanto el tejido lavado como el no lavado, presentan buenas propiedades hidrorrepelentes.

EJEMPLO 9

30. Se trata gabardina de algodón en el foulard a 20-30° con una solución de tetracloruro de carbono que contiene, por 1000 partes de solución, 20 partes del producto de condensación bási-



209638

co, ternario, descrito al final del ejemplo 7, 10-60 partes de parafina, así como 10 partes de los productos obtenibles según el ejemplo 1, párrafo 3, o de acuerdo con los ejemplos 2-6, además de 50 partes de una solución de ácido monocloroacético en etanol, al 10 %.

Seguidamente se deja evaporar al aire el disolvente calentado el tejido durante 5 minutos a 145°. De este modo se logra un apresto hidrorrepelente que resulta resistente al lavado por cocción.

10.

EJEMPLO 10

Se trata gabardina de algodón en el foulard a 20-30°, con una solución de tetracloruro de carbono (pudiendo utilizarse, asimismo, como disolvente, tricloroetileno, percloroetileno, bencina, u otro hidrocarburo de petróleo de punto de ebullición más elevado) que contiene, por 1000 partes de solución, 10-5 partes de los productos obtenibles según el ejemplo 1, párrafo 3, o de acuerdo con los ejemplos 2-6, así como 10-60 partes de parafina además de 50 partes de una solución al 10 % de ácido monocloroacético en etanol.

15.

20.

Seguidamente, se deja evaporar el disolvente al aire y se calienta el tejido durante 5-10 minutos a 120-145°. De este modo se logra un apresto hidrorrepelente que resulta resistente al lavado por cocción. El tejido de algodón ha obtenido por este tratamiento un tacto lleno y substancioso.

25.

Si se emplea un tejido de lana en lugar de algodón, se logra en el primero un marcado efecto de relleno.

El efecto hidrorrepelente, así como el tacto substancioso obtenido en el algodón o, respectivamente, el efecto de relleno en la lana, se presentan también en el caso en que se trabaje sin catalizador.

30.

EJEMPLO 11

209638



Se trata un tejido de nylon en el foulard a 50-55° con un baño que puede prepararse de la siguiente manera:

5. Se funden, bajo agitación, a 70°, 22 partes del producto de condensación básico ternario, descrito al final del ejemplo 7, con 11 partes de parafina y con 11 partes de uno de los productos obtenibles según el ejemplo 1, párrafo 3, o de acuerdo con los ejemplos 2-6.

10. Se adicionan, seguidamente, a la disión, 8.5 partes de clorobenzol y 5 partes de ácido acético glacial, y se calienta a 80-90°, bajo agitación, a cuya temperatura son adicionadas 105 partes de agua a 60-70°. Se obtiene inmediatamente una emulsion que, después de breve agitación posterior, es vertida en 835 partes de agua a 50° que contiene 2.5 partes de aluminio cristalizado.

15.

El tejido tratado con el anterior baño, es secado, seguidamente, a 80° y calentada, a continuación, durante 5 minutos a 120-150°. El tejido de nylon lavado a 50° en un baño que contiene 5 g/l de jabón y 2 g/l de carbonato sódico, así como no el no lavado, ha obtenido un tacto blando y presenta buenas propiedades hidrorrepelentes.

20.

En vez de un tejido de nylon, puede emplearse igualmente un tejido a base de otra fibra de poliamida, o de poliacrilonitrilo, así como un tejido de algodón, de celulosa regenerada, de éster celulósico, y de lana, o correspondientes tejidos mixtos.

25.

La invención en su esencialidad puede ser desarrollada en otras variantes que difieran en detalle de las indicadas a título de ejemplo y a las cuales alcanzara igualmente la protección que se recaba. Podrá, pues, ser llevada a cabo con los medios y aparatos más adecuados por quedar todo ello comprendido dentro del espíritu de las reivindicaciones.

30.



NOTA

209638

Hecha la descripción del invento, se hace constar que la presente patente se acoge a los derechos de prioridad de la solicitud de patente suiza nº 80.533 depositada el día 4 de Junio de 1952, y se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones:

5.

1. Procedimiento para la preparación y aplicación de nuevos productos de condensación, en la forma de un derivado endurecible, que presenta radicales de peso molecular superior, de un producto de condensación de formaldehído de una amino-1,3,5-

10.

-triacina, conteniendo a lo menos dos grupos NH₂, caracterizado porque se traspone; a) un producto de condensación de formaldehído de una amino-1,3,5-triacina que presenta a lo menos dos grupos NH₂, en la cual, por cada grupo NH₂ de la aminotriacina está ete-

15.

rificado a lo menos un grupo oximetilo con un alcohol inferior que presenta a lo sumo 4 átomos de carbono y que, además, puede presentar en a lo menos un grupo NH₂ un radical de peso molecular más elevado, grupos oximetilo, esterificados particularmente con ácidos carboxílicos no aromáticos de peso molecular más elevado, o esterificados con alcoholes de peso molecular más elevado, con

20.

b) ésteres parciales a base de alcoholes alifáticos polivalentes y ácidos carboxílicos saturados no aromáticos, conteniendo a lo menos 12 átomos de carbono, o con ésteres parciales de alcoholes alifáticos polivalentes y alcoholes alifáticos monovalentes conteniendo por lo menos 12 átomos de carbono, o, si los materiales

25.

de partida indicados en el punto a) contienen a lo menos una vez la agrupación atómica $R-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-$ o R-O- (R = radical hidrocarburo de peso molecular más elevado, eventualmente substituído), con amidas o N-metilolamidas de ácidos carboxílicos no aromáticos con-

209638



5. teniendo por lo menos 12 átomos de carbono, en caliente, bajo condiciones practicamente anhidras, eventualmente en presencia de un catalizador de naturaleza ácida, con disociación del alcohol inferior que presenta a lo sumo 4 átomos de carbono, y que se separa la mezcla reaccional, del catalizador, en el caso en que éste haya sido utilizado.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque como componente reaccional a) se utiliza un derivado de melamina.

10. 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se utiliza un éter metílico de metilolmelamina.

4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque se utiliza un éter metílico de metilolmelamina altamente eterificado.

15. 5.- Procedimiento según las reivindicaciones la 4, caracterizado porque se utiliza un éter metílico de metilolmelamina altamente eterificado, que está eterificado con 1-2moles de un ácido graso.

20. 6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque se utiliza un éter metílico de metilolmelamina altamente eterificado, que está eterificado con 2 moles de ácido esteárico.

25. 7.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque como componente reaccional b) se utiliza un derivado de la glicerina.

8.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque se utiliza un éster parcial de la glicerina con ácidos grasos saturados.

30. 9.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque se utiliza un diglecérido de ácidos grasos.

209638



- 10.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque se utiliza el diglicérido del ácido esteárico.
- 11.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque se utilizan éteres parciales de la glicerina.
5. 12.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 7, y 11, caracterizado porque se utilizan éteres parciales de la glicerina y del alcohol esteárico.
- 13.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque, por cada mol del componente reaccional a) se utilizan dos moles del componente reaccional b)).
10. 14.- Procedimiento según las reivindicaciones, 1 a 10, y 13, caracterizado porque se transpone 1 mol del producto de condensación de 1 mol de un éter metílico de metilolmelamina altamente esterificado, y 2 moles de ácido esteárico (componente reaccional a)), con 2 moles del diglicérido del ácido esteárico (componente b)).
15. 15.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado porque la transposición se lleva a cabo a una temperatura de 100-200°.
20. 16.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 15, caracterizado porque la transposición se lleva a cabo bajo presión disminuida.
25. 17.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 16, para la fabricación de un apresto hidrorrepelente sobre materiales textiles, caracterizado porque estos materiales se impregnan con baños que contienen a lo menos los productos de condensación obtenibles según las reivindicaciones 1 a 16 y un catalizador endurecedor, y que se endurecen los productos de condensación sobre los textiles.
30. 18.- Procedimiento según la reivindicación, 17, caracterizado porque se emplean simultáneamente otras sustancias hidrorrepelentes.



2 JUN 1960

- 19.- Procedimiento según las reivindicaciones 17 y 18, caracterizado porque se emplea parafina.
- 20.- Procedimiento según las reivindicaciones, 17 a 19, caracterizado porque se emplean simultaneamente un producto de condensación ternario básico, que se obtiene si se transponen, en sucesión potestativa : 1) metilolcompuestos de aminotriacinas o de sus éteres con alcoholes de peso molecular inferior, 2) compuestos alifáticos que contienen una cadena de carbono de a lo menos 7 átomos de carbono y un átomo de hidrógeno apto para reaccionar, enlazado a un heteroátomo, y, 3) aminas primarias o secundarias, o tales aminas terciarias que contienen en la molécula un átomo de hidrógeno apto para reaccionar, enlazado a un átomo de oxígeno, de azufre u otro de nitrógeno, no básico.
- 21.- Procedimiento según las reivindicaciones 17 a 20, caracterizado porque se utiliza el producto de condensación básico que se obtiene por condensación de un éter metílico de metilolmelamina altamente eterificado, con ácido esteárico y trietanolamina.
- 22.- Procedimiento según las reivindicaciones 17 a 21 caracterizado porque se utilizan soluciones orgánicas como baños de impregnación.
- 23.- Procedimiento según la reivindicación 22, caracterizado porque se utilizan disolventes orgánicos como los que se emplean en la limpieza en seco.
- 24.- Procedimiento según las reivindicaciones 17 a 21 caracterizado porque se utilizan emulsiones acuosas como baños de impregnación.
- 25.- Procedimiento según las reivindicaciones 17 a 21 y 24 caracterizado porque como baño de impregnación se utiliza una emulsión acuosa que contiene, por cada 10 partes de un producto de condensación a base de un éter metílico de metilolmelamina

209638



altamente esterificado, esterificado con 2 moles de ácido esteárico y diglicérido del ácido esteárico, 10 partes de parafina, a lo menos 18 partes del acetato del producto de condensación ternario básico, a base de un éter metílico de metilolmelamina

5.- altamente esterificado, ácido esteárico y trietanolamina, y reducidas cantidades de un catalizador de endurecimiento.

26.- Procedimiento según las reivindicaciones 22 a 24, caracterizado porque se fabrica un producto para preparar ulteriormente baños aplicables a la impregnación hidrorrepelente de

10. materiales textiles cuyo producto contiene por lo menos una de las sustancias de las reivindicaciones 1 a 16, y a lo menos otra materia hidrorrepelente.

27.- Procedimiento según las reivindicaciones 22 a 24, caracterizado porque se fabrica un producto para preparar ulteriormente baños para la impregnación hidrorrepelente de materiales textiles, cuyo producto contiene a lo menos uno de los productos de las reivindicaciones 1 a 16, a lo menos otra materia hidrorrepelente y a lo menos uno de los productos de condensación ternarios básicos descritos en la reivindicación 20 o, a lo

15. menos una sal de un producto de condensación de esta clase.

20.

28. Procedimiento según las reivindicaciones 22 a 24, caracterizado porque dicho producto para la preparación de baños de impregnación contiene, por cada 10 partes de un producto de condensación a base de un éter metílico de metilolmelamina altamente

25. esterificado, esterificado con dos moles de ácido esteárico y diglicérido de ácido esteárico, 10 partes de parafina y a lo menos 18 partes de un producto de condensación básico ternario, a base de un éter metílico de metilolmelamina altamente esterificado, ácido esteárico y trietanolamina, o de una sal soluble de este producto de condensación.

30.

29.- Procedimiento según las reivindicaciones 24 y 25,

209638



5. caracterizado porque dicho producto para la preparación de baños de impregnación contiene, por cada 10 partes de un producto de condensación a base de un éter metílico de metilolmelamina altamente eterificado, esterificado con 2 moles de ácido esteárico y diglicérido del ácido esteárico, 10 partes de parafina y a lo menos 18 partes del producto de condensación básico, ternario, a base de un éter metílico de metilolmelamina altamente eterificado, ácido esteárico y trietanolamina o de una sal hidrosoluble de este producto de condensación, así como 4-14 partes de clorobenzol o xilol, o 1,2-dicloroetano.

10. 30.- Procedimiento según la reivindicación 24, caracterizado porque se fabrican emulsiones acuosas, concentradas, apropiadas para la preparación de baños de impregnación las cuales contienen un producto de condensación de la clase definida en la reivindicación 1, parafina y una sal hidrosoluble de un producto de condensación ternario, básico, de la clase descrita en la reivindicación 20.

15. 31.- Procedimiento según la reivindicación 25, caracterizado porque dicha emulsión acuosa concentrada, contiene, por cada 20. partes de un producto de condensación a base de un éter metílico de metilolmelamina altamente eterificado, esterificado con dos moles de ácido esteárico y diglicérido del ácido esteárico, 10 partes de parafina, a lo menos 18 partes del acetato del producto de condensación básico, ternario, de un éter metílico de metilolmelamina altamente eterificado, ácido esteárico y trietanolamina.

25. 32.- Procedimiento según la reivindicación, 30, caracterizado porque se emulsionan con agua, con ayuda de una sal hidrosoluble de un producto de condensación ternario básico de la 30. clase definida en la reivindicación 20, un producto de condensa-

209638



ción de la clase definida en la reivindicación 1, y parafina.

33.- Procedimiento según la reivindicación 31, caracterizado porque se emulsiona -con ayuda de 20 partes del acetato del, producto de condensación básico, ternario, a base de un

5. éter metílico de metilolmelamina altamente eterificado, ácido esteárico y trietanolamina- 10 partes de un producto de condensación a base de un éter metílico de metilolmelamina altamente eterificado, esterificado con 2 moles de ácido esteárico, y diglicérido del ácido esteárico, y 10 partes de parafina, en 70-90 partes de agua.

10.

34.- Procedimiento para la preparación y aplicación de nuevos productos de condensación.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 30 hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

15.

Madrid, 3 de Junio de 1953
CIBA, Sociéte Anonyme.
pa.

RECEIVED
JUN 10 1953