



57

229 150

7 MAR 1957

MEMORIA DESCRIPTIVA  
para solicitar  
P A T E N T E D E I N V E N C I O N  
e n  
E S P A Ñ A  
por VEINTE años

a nombre de TOOTAL BROADHURST LEE COMPANY LIMITED, entidad británica, establecida en 56 Oxford Street, Manchester, Lancashire, Inglaterra, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA EL TRATAMIENTO DE MATERIALES FIBROSOS"

-----

Este invento se refiere a perfeccionamientos en la formación de productos de condensación de aldehidos y en la catálisis de esta.

5 La condensación de muchos compuestos, especialmente aminocompuestos, con aldehidos puede catalizarse por ácidos. Sin embargo, no es conveniente en muchos casos añadir ácido libre a soluciones que contengan los ingredientes de los productos de condensación de aldehidos. Por ejemplo, mezcla de los ingredientes de los productos de condensación amino-aldehídicos y ácido libre son inestables y pueden experimentar la condensación



229150

prematura. (El término "ingredientes" cuando se utilice  
aquí incluye condensados parciales, estos es, los llama-  
dos productos intermedios de condensación). Tales cata-  
lizadores ácidos deben añadirse generalmente en el último  
5 momento antes de ser preciso que tenga lugar la condensa-  
ción catalizada por ácidos y esta condensación se efectúa  
generalmente por calefacción. Por esta razón, es más con-  
veniente tener una solución de los ingredientes de un  
producto de condensación aldehídico, especialmente un  
10 producto de condensación amino-aldehídico, que contenga  
una sustancia que no catalice la condensación en una ex-  
tensión importante a temperatura ordinaria, pero que la  
catalice cuando la solución se calienta. Por consiguien-  
te, en la formación de productos de condensación de amino-  
15 compuestos y formaldehído, por ejemplo, urea y formal-  
dehído, es usual añadir a una solución acuosa de los in-  
gredientes formadores de resina, una sal amónica de un  
ácido fuerte, como el cloruro amónico o un fosfato amó-  
nico. Una solución como ésta, tiene un pH francamente  
20 elevado a temperatura ordinaria, de tal manera que la con-  
densación no tiene lugar o lo hace solo lentamente, pero  
por calefacción el pH desciende, debido a una reacción quí-  
mica entre el ion amonio de la sal amónica de ácido fuerte  
y el formaldehído o el producto de condensación intermedio,  
25 que hacen que se libere el ácido fuerte de tal manera que  
la reacción se cataliza y tiene lugar más rápidamente. Sin  
embargo, existen ciertas desventajas, a las que se hará refe-



229150

rencia más tarde, que acompañan al empleo de sales amónicas, a causa de la reacción química aludida anteriormente.

5 Hemos encontrado ahora que es posible vencer estas desventajas, utilizando una solución que contenga los ingredientes de un producto de condensación aldehídico, cuyo pH puede disminuirse por simple eliminación del disolvente y/o calefacción de la solución, por ejemplo, simplemente concentrando la solución por evaporación, sin ser necesaria ninguna reacción entre los ingredientes  
10 del producto de condensación y ninguna sustancia añadida. La producción de tal solución aprovecha una propiedad poco conocida de ciertas sales ácidas de las que el fosfato de magnesio dihidrogenado es un ejemplo conveniente. El término "ácido fosfórico" se utiliza aquí significando  
15 ácido ortofosférico y el término "fosfato" para indicar ortofosfato.

Cuando se concentra por evaporación a la temperatura ambiente una solución acuosa de fosfato de sodio dihidrogenado, la sal que se separa primeramente es el fosfato  
20 de sodio dihidrogenado. Con el término "temperatura ambiente", cuando se utiliza aquí, se quiere indicar prácticamente 20°C. Por otra parte cuando una solución acuosa de fosfato de magnesio dihidrogenado se concentra por evaporación a temperatura ambiente, la sal que se separa primero es el  
25 fosfato de magnesio monohidrógeno. Durante la separación del disolvente por evaporación, desciende el pH de ambas soluciones; pero en el caso de la solución de fosfato de



228150

magnesio monohidrógeno es que la relación de aumento de la acidéz con el aumento en la proporción de magnesio en la solución se hace mayor después que se alcanza el punto en el que empieza la separación.

5 Por otra parte, cuando se calienta simplemente una solución acuosa de fosfato de magnesio dihidrógeno, puede separarse fosfato de magnesio monohidrógeno de la solución a unos 70° C, estando acompañada esta separación por un repentino aumento de la acidéz. Esto parece ser  
10 debido al hecho de que a esta temperatura se forma un hidrato del fosfato de magnesio monohidrógeno que es menos soluble a esta temperatura que el fosfato de magnesio dihidrógeno, o la forma de fosfato de magnesio monohidrógeno estable por debajo de esta temperatura. Por  
15 consiguiente, tal hidrato se separará por calefacción de la solución por encima de la temperatura, incluso sin evaporación de la solución, siempre que la concentración inicial de fosfato de magnesio dihidrógeno sea suficientemente alta. Para concentraciones por encima de 10 g.  
20 por litro, tal separación tiene lugar por simple calefacción a la temperatura anterior de transición de una solución acuosa.

25 El primér efecto puede llevarse a cabo en cualquier disolvente ionizante del fosfato de metal dihidrógeno, del que se separa primeramente por evaporación una sal menos ácida. Así, una solución en etanol de fosfato de sodio dihidrógeno presenta el primér efecto. El segun-



228 150

do efecto puede llevarse a cabo también en cualquier disolvente ionizante capaz de formar con fosfato de magnesio monohidrógeno un completo o forma cristalina que se separará de la solución por simple calefacción, como  
5 ocurre con el hidrato cuando se utiliza agua como disolvente ionizante.

Hemos descubierto que estos efectos, o por lo menos el primero, pueden conseguirse con sales ácidas de ácidos polibásicos distintas del fosfato de magnesio dihidrógeno. Soluciones de sales ácidas de las que se separe una sal menos ácida antes que la citada sal ácida, por  
10 eliminación del disolvente y/o por calefacción pueden obtenerse de ácidos polibásicos distintos del ácido fosfórico, por ejemplo ácido fosforoso, ácido pirofosfórico, ácido malónico, ácido maleico, ácido tártrico, y  
15 ácido succínico.

Ejemplos de sales ácidas, cuyas soluciones pueden emplearse, son:

fosfato de calcio dihidrógeno  
20 fosfato de estroncio dihidrógeno  
fosfato de níquel dihidrógeno  
fosfato de litio dihidrógeno  
fosfato de litio monohidrógeno  
fosfito de calcio e hidrógeno  
25 pirofosfato de magnesio dihidrógeno  
malonato de calcio e hidrógeno  
malonato de estroncio e hidrógeno



22 150

malato de calcio e hidrógeno  
maleato de calcio e hidrógeno  
maleato de bario e hidrógeno  
tartrato de estroncio e hidrógeno  
5 succinato de calcio e hidrógeno

Es necesario simplemente que la sal ácida lo sea de un metal del que se precipite una sal menos ácida con el mismo ácido polibásico, antes que la citada sal ácida, por simple separación del disolvente y/o por calefacción de la solución. Un metal como éste se designará en lo que sigue como "metal seleccionado".

Mediante el término "sal ácida" se designa una sal en la que no todos los átomos de hidrógeno reemplazables en la molécula de ácido polibásico se hallan sustituidos por el metal seleccionado y el otro átomo o átomos de hidrógeno reemplazables está o están sin sustituir.

Mediante el término "sal menos ácida", se designa una sal en la que se hallan sustituidos por el metal seleccionado más átomos de hidrógeno reemplazables, en la molécula de ácido polibásico, que en el caso de la citada sal ácida; el término incluye sales en las que todos los átomos de hidrógeno reemplazables están sustituidos.

Estos efectos son reversibles. Esto quiere decir que si estas soluciones, después de ser concentradas por evaporación ( o calentadas ), se diluyen de nuevo ( o se enfrían según el caso ) la sal separada se redisuelve y el pH se eleva de nuevo. Estos efectos pueden demostrarse fácilmente mediante los experimentos siguientes con



1957

225150

fosfato de magnesio y dihidrógeno.

A. Precipitación y producción de acidez por evaporación sin calefacción.

5 Una cierta cantidad de dihidrato del fosfato de magnesio dihidrógeno puro, cristalizado,  $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ , se disuelve en un peso igual de agua. Después de tres días de dejarlo estar al aire, con lo que la evaporación tuvo lugar a la temperatura ambiente, se encontró que se habían depositado cristales. Estos se filtraron e  
10 identificaron espectroscópicamente como fosfato de magnesio monohidrógeno.

Una muestra de la solución original se diluyó diez veces con agua y se encontró que tenía un pH de 3,6. Una muestra del filtrado, tomada después de tener lugar  
15 la precipitación y diluida análogamente diez veces con agua, se encontró que tenía un pH de 3,0.

B. Precipitación y producción de acidéz por calefacción sin evaporación.

20 Se preparó una solución al 10 % de dihidrato de fosfato de magnesio dihidrógeno puro, cristalizado, y se encontró que era estable indefinidamente a temperatura ambiente; su pH era 3,6. Esta solución se calentó entonces a la velocidad de 10°C. por hora y a 69°C. empezó a separarse un débil precipitado pulverulento. Reﬂuyendo esta  
25 solución durante 30 minutos se depositaron nuevas cantidades de cristales que se separaron por filtración e identificaron espectroscópicamente como fosfato de magnesio mo-



228150

nohidrógeno. El pH del filtrado era 2,8.

C. Precipitación y producción de acidéz por evaporación e inversión del efecto.

5 Se tomó una solución N/10 de fosfato de magnesio dihidrógeno encontrándose que era alcalina al azul de bromofenol. Una cantidad de ella se evaporó a sequedad y se añadió agua para restablecer el volúmen a su nivel original. El sólido no se redisolvió todo, pero la mezcla era ahora fuertemente ácida al azul de bromofenol.  
10 Por agitación la mezcla se hizo más alcalina y el sólido se redisolvió gradualmente, cuando la mezcla se dejó estar durante unos pocos días a la temperatura ambiente recobrando la mezcla su color original.

15 D. Precipitación y producción de acidéz por separación de disolvente sin evaporación.

A una solución N/10 de fosfato de magnesio dihidrógeno se le añadió alcohol etílico. Hubo precipitación inmediata de un sólido y la solución se hizo ácida al azul de bromofenol.

20 En el presente invento se aprovecha cada uno de estos efectos o ambos, estos es, producción de acidéz por separación de disolvente y por calefacción para llevar a cabo la catálisis ácida de la condensación de aminocompuestos con aldehidos.

25 Hemos descubierto que estos efectos pueden realizarse en soluciones que contienen los ingredientes de productos de condensación aldehídicos. Resulta así posi-



228 150

ble preparar soluciones, en disolventes ionizantes como el agua o el metanol, que contengan los ingredientes de tales productos de condensación, cuyas soluciones tengan un pH suficientemente alto que permita mantenerlos durante largos periodos sin que tenga lugar prácticamente condensación, pero que, por separación del disolvente y/o por calefacción, presenten un rápido descenso del pH una vez que se haya alcanzado una concentración y/o temperatura crítica, pudiendo con ello tener lugar la condensación catalizada por ácidos. Con objeto de que tal condensación sea efectivamente catalizada por ácidos, es necesario que el ácido polibásico tenga una constante de disociación primaria en agua no menor de  $10^{-6}$ .

La concentración crítica, que se hace referencia antes es la concentración a la cual la solución se hace saturada con relación a la sal menos ácida que se separa antes de la sal ácida. La concentración crítica depende de la naturaleza del metal seleccionado, de la naturaleza del ácido polibásico y del disolvente ionizante empleado y puede alterarse por otros ingredientes en la solución, especialmente algunos iones comunes. Sin embargo, es posible generalmente determinar la concentración crítica para cualquier solución, haciendo medidas de pH a varias concentraciones y a la temperatura a la que se desee emplear el sistema y dibujando una gráfica que represente la relación entre pH y concentración. La pendiente de la curva varía rápidamente en el punto



228150

en el que empieza a separarse la sal menos ácida del metal seleccionado. Algunas de estas gráficas se describen en lo que sigue. La palabra "concentración" se refiere a la concentración del metal seleccionado en solución.

5 La temperatura crítica, cuando existe, es una temperatura de transición entre dos fases y es por tanto independiente de los otros ingredientes en la solución.

Si tiene lugar sobresaturación la separación de la sal menos ácida del metal seleccionado no puede tener lugar inmediatamente de alcanzada la concentración y/o temperatura crítica. Sin embargo, esto no es una des-  
10 ventaja para la mayoría de sus aplicaciones. La separación de la sal menos ácida estará simplemente retrasada y cuando tenga lugar habrá un brusco descenso en el pH.

15 De acuerdo con el presente invento se proporciona una solución en un disolvente ionizante de los ingredientes de un producto de condensación aldehídico, cuya formación se cataliza por ácidos, que contienen en solución una sal ácida de un ácido polibásico que tenga una constante de  
20 disociación primaria en agua no menor de  $10^{-6}$ , con un metal del que precipite una sal menos ácida, con el mismo ácido polibásico, antes de la citada sal ácida, por separación del disolvente y/o por calefacción de la solución. De preferencia la solución contiene un fosfato de dihidrógeno de  
25 un metal, cuyo fosfato trimetálico o fosfato de monohidrógeno se separe antes que su fosfato de dihidrógeno, por separación del disolvente y/o por calefacción de la solu-



229150

ción.

Un método muy conveniente de preparar una solución como ésta, que contenga el fosfato de dihidrógeno de semejante metal, es introducir en la solución de los ingredientes del producto de condensación aminoal-  
5 dehídico, el fosfato de dihidrógeno de una base cuyo fosfato de dihidrógeno se separe de la solución por separación del disolvente y/o por calefacción antes que su fosfato de monohidrógeno, como por ejemplo un fosfato  
10 de dihidrógeno de un metal alcalino o de amonio, y también una sal del metal seleccionado, como por ejemplo magnesio, con un ácido que sea más fuerte que el ácido fosfórico. Es conveniente, desde luego, que ni la sal del metal seleccionado con un ácido tal que sea más  
15 fuerte que el fosfórico ni el fosfato de dihidrógeno de la base se separen primero de la solución, por separación del disolvente y/o por calefacción, a la temperatura a que se somete la solución. Una solución que contenga una sal ácida de un metal seleccionado con un  
20 ácido polibásico distinto del ácido fosfórico, que tenga una constante de disociación primaria en agua no menor de  $10^{-6}$ , puede prepararse de manera análoga.

Por consiguiente, el invento incluye una solución en un disolvente ionizante de los ingredientes de una resina aldehídica, cuya formación se cataliza por  
25 ácidos, que contienen en solución una sal ácida, especialmente una sal ácida de un metal alcalino o de



228 150

amonio, de un ácido polibásico que tenga una constante de disociación primaria en agua no menor de  $10^{-6}$ , (como el fosfato de dihidrógeno), y también una sal de un ácido más fuerte que el citado ácido polibásico con un metal del que se separe una sal menos ácida con el citado ácido polibásico (como su fosfato trimetálico o fosfato de monohidrógeno) antes que la sal ácida del citado metal por separación del disolvente y/o por calefacción de la solución.

La sal ácida puede ser, por ejemplo, una sal sólida o potásica del ácido fosfórico. El metal seleccionado para utilizar con sales de ácido fosfórico puede ser, por ejemplo, litio, bario, calcio, estroncio, magnesio, cinz, cobre, hierro (ferroso), manganeso, cadmio o cobalto. Las sales ferrosas no son adecuadas para su empleo con sales de ácido fosfórico si se necesita un pH por debajo de 3,5 aproximadamente.

El ácido más fuerte que el citado ácido polibásico puede ser, por ejemplo, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico o ácido nítrico, teniendo cuidado de que la solución resultante no ataque indebidamente a los ingredientes de la resina aldehídica o el material que se trate con la solución.

Es preferible utilizar sales ácidas de un metal como los metales alcalinos, lo más apropiado sales ácidas de sodio; las sales ácida de amonio es preferible no utilizarlas puesto que pueden dar lugar a alguna reac-



228 150

ción con el aldehído o producto de condensación intermédio en la solución.

5 Una solución como la definida antes comprende un sistema de sales que se comporta en cuanto a cambios de pH fuera de la concentración y/o de la temperatura crítica, como si fuese simplemente una solución de la sal ácida del metal seleccionado. Sin embargo, el sistema debe ser tal que el pH a la concentración crítica sea lo suficientemente elevado, o pueda hacerse suficientemente elevado mediante un amortiguador como se explicará en lo que sigue, para evitar la condensación prematura de los ingredientes formadores de resina aldehídica.

15 Unos pocos sistemas que se ha encontrado que son de utilidad son:

- (a) Fosfato de sodio dihidrógeno y aloruro magnésico
- (b) Fosfato de sodio dihidrógeno y sulfato magnésico
- (c) Fosfato de sodio dihidrógeno y cloruro cálcico
- (d) Malonato de sodio e hidrógeno y cloruro de estroncio
- 20 (e) Maleato de sodio e hidrógeno y cloruro bário
- (f) Fosfato de sodio dihidrógeno y cloruro de litio
- (g) Fosfato de sodio dihidrógeno y sulfato de níquel
- (h) Fosfato de sodio dihidrógeno y cloruro de estroncio
- (i) Fosfato de disodio e hidrógeno y cloruro de litio
- 25 (j) Fosfita de potasio e hidrógeno y cloruro cálcico
- (k) Pirofosfato de disodio dihidrógeno y sulfato magnésico.



7 MAR 1951

229150

- 5
- (l) Maleato de sodio e hidrógeno y cloruro cálcico
  - (m) Malonato de sodio e hidrógeno y cloruro cálcico
  - (n) Succinato de sodio e hidrógeno y cloruro cálcico
  - (o) Tartrato de sodio e hidrógeno y cloruro de estroncio
  - (p) Malato de sodio e hidrógeno y cloruro cálcico

10

La sal ácida del citado ácido polibásico y la sal de un metal seleccionado con un ácido más fuerte que el mencionado ácido polibásico, se utilizan preferentemente en proporciones prácticamente equivalentes, aunque un exceso de uno u otro hasta aproximadamente 3 a 1 equivalentes no da lugar a ningún inconveniente. Sin embargo, es conveniente emplear tales proporciones relativas, de forma que ninguna sal se separe de la solución antes de que tenga lugar la deseada separación de la sal menos

15

ácida, puesto que la sal que se separa de este modo no tendría aplicación útil.

20

A concentraciones por debajo de la concentración crítica y/o a temperaturas por debajo de la temperatura crítica, las soluciones que contienen los ingredientes de un producto de condensación amino-aldehídico son completamente estables, debido a su valor de pH. Por "estables" se entiende que los ingredientes de la resina amino-aldehídica en la solución no se condensa fácilmente dejándolos estar para dar productos de condensación

25

insolubles en agua. Soluciones que contienen los ingredientes de una resina de urea-formaldehído, con una relación de urea a formaldehído 1:1,6 y un contenido en sólidos



229 150

dos del 20 % en peso/volumen son estables a 20°C. duran-  
te un periodo no menor de una hora cuando el pH se man-  
tiene en 4, no menor que 8 horas cuando el pH se man-  
tiene en 5 y no menor que unas 24 horas cuando el pH  
5 se mantiene a 5,5. Es por tanto conveniente que el va-  
lor del pH de las soluciones no sea inicialmente menor  
de 5. Una razón por la que es preferible utilizar una  
sal ácida de un metal, como un metal alcalino, mejor  
que una sal ácida de amonio, cuando se emplea también  
10 una sal de un ácido más fuerte que el citado ácido po-  
libásico, es que el pH de las soluciones que contienen  
sales de metales como los metales alcalinos permanece  
invariable por simple reposo, mientras que el pH de las  
soluciones que contienen sales amónicas desciende por  
15 simple reposo a causa de la reacción ya citada con el  
aldehído o producto intermedio de condensación que pue-  
de continuar lentamente incluso sin calefacción; cuan-  
do se emplea un metal como sal de metal alcalino, no tie-  
ne lugar tal reacción. Es también conveniente utilizar  
20 sales ácidas de metal que no se hidrolizan prácticamen-  
te en solución.

Quando la concentración crítica es comparati-  
vamente baja, la concentración de sales que pueden man-  
tenerse en solución es pequeña, y de este modo la can-  
tidad total de ácido producido en la solución por pre-  
25 cipitación de la sal menos ácida será también pequeña.  
Si la solución contiene trazas de álcali, el ácido for-



229150

mado puede neutralizarse parcial o incluso completamente por dicho álcali. Por consiguiente, en estas condiciones existen una posibilidad de que el pH final producido no sea suficientemente bajo para catalizar efectivamente la condensación aldehídica.

Sin embargo, si la concentración crítica puede elevarse a un valor superior, la cantidad de sales que se mantienen en solución se elevará de tal manera, que la cantidad de ácido producida aumentará también. Elevando así la concentración crítica, la cantidad total de ácido formada podrá aumentarse hasta un punto en el que las trazas de álcali presentes no afectarán ya prácticamente al pH final alcanzado. Hemos descubierto además, que esta elevación de la concentración crítica puede conseguirse si se incorpora a la solución un agente capaz de formar un complejo soluble con los iones del metal seleccionado.

El agente debe ser tal que forme complejos con el metal seleccionado que sean estables en valores elevados del pH pero que se descompongan progresivamente cuando el pH se rebaje. Ejemplo de tales agentes formadores de complejos son el ácido etilendiamina tetraacético, ácido nitrilo triacético, ácido cicloxilendiamina tetraacético y las sales de metales alcalinos de estos ácidos. Así, cuando el metal seleccionado es calcio, el agente formador de complejos puede ser ácido etilendiamina tetraacético (EDTA) o una sal de metal alcalino



de este.

220150

Ejemplos de sistemas de esta clase son:

- (a) Fosfato de sodio dihidrógeno, cloruro cálcico y la sal disódica del ácido etilendiamina tetraacético.
- 5 (b) Pirofosfato de disodio dihidrógeno, sulfato magnésico y la sal disódica del ácido etilendiamina tetraacético.
- (c) Maleato de sodio e hidrógeno, cloruro bórico y la sal disódica del ácido etilendiamina tetraacético.
- 10 (d) Tartrato de sodio e hidrógeno, cloruro de estroncio y la sal disódica del ácido etilendiamina tetraacético.

Si el pH inicial de la solución es demasiado bajo para tener toda la estabilidad que pueda desearse, el pH puede elevarse por medio de un amortiguador. Tal amortiguamiento se efectúa por adición a la solución de una sustancia que aumente la concentración de aniones de la sal menos ácida (por ejemplo iones fosfato de monohidrógeno), bien directa o indirectamente. Un aumento directo puede efectuarse por adición de una sal soluble que proporcione tales aniones (por ejemplo un fosfato de monohidrógeno metálico soluble, como un fosfato de monohidrógeno de un metal alcalino). Un aumento indirecto puede efectuarse por adición de una sustancia que reduzca la concentración de ion hidrógeno. Ejemplos de tales sustancias son el amoníaco o las bases orgánicas, hidróxidos de metales alcalinos y las sales



22 150

de metales alcalinos de ácidos más débiles que el cita-  
do ácido polibásico, como el ácido bórico. Cuando el áci-  
do polibásico es el ácido fosfórico y la sal menos ácida  
de un metal seleccionado que se separa es un fosfato de  
5 monohidrógeno, pueden utilizarse como amortiguadores los  
fosfatos trimetálicos. La extensión en la que puede ele-  
varse el pH. inicial de la solución por amortiguamiento  
tiene un límite, que está determinado, para una concen-  
tración dada de anión polibásico, por la cantidad de  
10 iones metálicos seleccionados libres en la solución. Cuan-  
to más baja sea la concentración de iones metálicos selec-  
cionados libres, tanto mayor es la cantidad en la que la  
solución puede amortiguarse. Según ya se indicó, la pre-  
sencia de un agente formador de complejos provoca la for-  
15 mación de un complejo que contiene algo del metal selec-  
cionado. Añadiendo un agente formador de complejos a la  
solución, puede rebajarse la concentración de iones me-  
tálicos seleccionados libres y elevarse el límite hasta  
el cual la solución puede amortiguarse. Cuando el amor-  
20 tiguamiento se efectúa con una sal de un ácido más débil  
que el citado ácido polibásico, o cuando el agente for-  
mador de complejos es un ácido o una sal de un ácido más  
débil que el citado ácido polibásico, el número de equi-  
valentes añadidos no debe exceder al número de equivalen-  
25 tes de ión hidrógeno que pueden liberarse por precipita-  
ción de la sal menos ácida. Estos se explicará más tarde  
en lo que sigue con ayuda de las gráficas a las que hemos



229150

hecho ya referencia.

5 Cuando las soluciones contienen los ingredien-  
tes de un producto de condensación aminoaldehydico la  
extensión en la que deba separarse el disolvente por  
evaporación para iniciar la separación de la sal menos  
ácida de un metal seleccionado, influirá sobre la natu-  
raleza de los productos de condensación que se formen.  
Si por evaporación de una tal solución acuosa del pre-  
sente invento, tiene lugar la separación en una fase  
10 tal que el pH caiga suficientemente bajo para dar lugar  
a productos de condensación insolubles en agua, en un mo-  
mento en el que haya todavía una considerable propor-  
ción de agua presente, el producto de condensación pre-  
cipitará en forma de partículas. Si, por el contrario,  
15 es posible separar por evaporación prácticamente toda  
el agua antes de que el pH descienda lo suficiente para  
dar lugar a productos de condensación insolubles en agua,  
entonces los productos resultantes tendrán carácter re-  
sinoso. Incluso cuando precipite algo de producto de con-  
densación en forma de partículas, se producirá general-  
mente una cantidad apreciable en forma resinosa por con-  
centración posterior.

25 Las soluciones del presente invento pueden uti-  
lizarse para el tratamiento de materiales fibrosos, co-  
mo fibras, hilos, tejidos o papel para producir produc-  
tos de condensación aldehydicos en ellos y/o sobre  
ellos. También pueden utilizarse para otros empleos pa-



229 150

ra los que se utilizan ordinariamente soluciones de resinas aldehídicas termoendurecibles, por ejemplo, como adhesivos o aglutinantes o para la preparación de artículos de resina termo-endurecible o para la preparación de polvos de moldeo. Así, pueden emplearse para unir fibras de vidrio, por ejemplo para formar aglomerados de vidrios duros o bloques blandos de vidrio aglutinado. Pueden utilizarse también para aglutinar fibras de vidrio, algodón o similares en láminas finas, por ejemplo para la fabricación de los llamados tejidos de fibra de vidrio. En particular, son de utilidad para fabricar telas de rayón de viscosa unidas sin tejer. Pueden utilizarse también para la producción de hojas laminadas de papel, madera, cuero o similares. Pueden utilizarse para la impregnación de materiales pulverulentos, como serrín, y el material impregnado puede moldearse después por el calor y la presión. Es posible secar harina de madera, que ha sido impregnada con las soluciones lo suficiente para permitir molerlo, y utilizarlo como polvo de moldeo ordinario. Cuando se seca y tritura así el material, parece que retiene suficiente disolvente para mantener la sal menos ácida en solución. La acidéz necesaria para la condensación ulterior dando un producto termoendurecido, se produce cuando el polvo de moldeo resultante se moldea por el calor y presión.

Es sabido que si un producto de condensación amino-aldehídico en forma de partículas se produce en

229150

contacto con fibras, hilos o telas, las partículas se depositan sobre éstas y se adhieren a ellas produciendo un efecto conocido por deslustre. Es sabido también que si un producto de condensación de carácter resinoso se produce dentro de las fibras, se obtienen entonces efectos útiles en los géneros textiles así tratados o en los textiles fabricados con hilos o fibras así tratados, siendo en general estos efectos una mejora de la estabilidad dimensional, mejora en la solidéz de muchos colorantes y aumento de la resistencia al arrugado. Es posible producir estos últimos efectos en combinación con el deslustre. Es sabido también que para obtener efectos que tengan solidéz al lavado, es necesaria una calefacción final a un pH bajo. Se observará, por lo tanto, que las soluciones del presente invento, puesto que contienen los ingredientes de un producto de condensación amino-aldehídico, son particularmente adecuadas para el tratamiento de fibras textiles, hilos o telas. Con este objeto, las fibras, hilos o telas se impregnan con las soluciones del invento y después se secan y calientan. Durante el secado las soluciones se concentran por evaporación y se alcanza una fase en la que tiene lugar la separación de una sal menos ácida de un metal seleccionado, resultando un aumento en la velocidad con que desciende el pH. Si el pH desciende hasta un valor suficientemente bajo para dar lugar a la precipitación del producto de condensación de las soluciones mientras estén todavía en los intersticios entre las fibras del material textil, el produc-



229 150

to de condensación se depositará en forma de partículas sobre las fibras produciendo deslustre. Por secado ulterior, la solución que queda en las propias fibras se concentrará más por evaporación con nuevo descenso del pH, que permite  
5 efectuar una calefacción final a un pH suficientemente bajo para formar productos de condensación resinosos con buena resistencia al lavado. Tales productos de condensación resinosos, que se forman dentro de las fibras, dan lugar a los conocidos efectos útiles a que se ha hecho referencia  
10 anteriormente. La formación del producto de condensación resinoso aumenta también la fijeza al lavado de cualquier efecto de deslustre que pueda haberse producido.

Por consiguiente, el invento incluye un procedimiento de producción de un tratamiento final de un material textil, que comprende la impregnación del material textil con  
15 una solución, especialmente una solución acuosa, del presente invento que contenga los ingredientes de un producto de condensación amino-aldehídico y a continuación el sometimiento del material impregnado a un secado y calefacción con lo cual se efectúa la condensación de los ingredientes formadores de resina sobre o dentro, o sobre y dentro, de las  
20 fibras del material textil. Así, el material impregnado puede secarse primeramente a una temperatura por debajo de 100°C. y puede calentarse después a una temperatura por encima de 100°C.  
25

Es preferible emplear como ingredientes de un producto de condensación amino-aldehídico, un producto de con-



228150

densación intermedio cristaloides de urea y formaldehído o melamina y formaldehído.

5 Cuando se impregnan hilos o telas de material celulósico con líquidos acuosos las propias fibras absorberán de un 25 % a un 40 % de su peso de líquido, dependiendo de la naturaleza de las fibras. Las fibras de rayón de viscosa o algodón mercerizado absorberán un 40 % mientras que las fibras de algodón sin mercerizar o lino absorberán solamente de un 25 % a un 30 %. El líquido acuoso retenido por los hilos o telas en exceso sobre el absorbido por las fibras, permanecerá en los intersticios entre las fibras y se designará aquí como líquido intersticial. Es costumbre en el tratamiento de fibras o telas celulósicas con líquidos acuosos durante las operaciones de acabado textil, exprimir el exceso de líquido de tal manera que los hilos o tejidos retengan una cantidad de líquido conocida determinada previamente, generalmente 80 % o 100 % de su peso seco. Por tanto se deduce que cuando hilos o tejidos de materiales celulósicos se hace que retengan un 80-100% de su peso de líquido acuoso, de un tercio a un medio de éste será líquido intersticial. Este líquido intersticial es el que primero desaparece por secado. Por consiguiente, si el líquido retenido puede concentrarse por evaporación en una extensión tal que se separa más de un 50 % de agua antes de que precipite prácticamente ninguna cantidad de producto de condensación, entonces tiene lugar poco o ningún deslustre. Sin embargo, si se separa menos de esta cantidad de agua antes de que tenga lugar la condensación, en-

10

15

20

25



229 150

tonces se efectúa el deslustre. Por consiguiente, con objeto de producir el efecto de deslustre, la solución acuosa debe estar compuesta de tal manera que cuando se seca el material impregnado se sobrepase la concentración crítica (según se definió anteriormente) antes de que el peso de solución retenida en y sobre las fibras del material textil descienda por debajo del 40 % (y preferentemente antes de que descienda por debajo de 60 %) en peso basado en el peso de material textil seco sin impregnar.

Los ingredientes de los productos de condensación amino-aldehídicos utilizados en las soluciones del presente invento pueden tener como componente amínico urea o melamina, por ejemplo, y como componente aldehídico formaldehído o paraformaldehído, por ejemplo. Según se mencionó ya, el término "ingredientes" incluye condensados parciales y, por tanto, podemos utilizar en las soluciones los compuestos metilólicos solubles en agua obtenidos por condensación de urea o melamina con formaldehído en condiciones alcalinas. También podemos utilizar los éteres metilólicos derivados de urea y formaldehído o melamina y formaldehído; así, puede utilizarse el éter dimetilico de la dimetilolurea. Sin embargo, estos éteres metilólicos no dan precipitados en forma de partículas adecuados para el deslustre.

De acuerdo con una modificación del procedimiento de producción de un acabado de un material textil, la solución se forma sobre y dentro del material textil, efectuando la impregnación en dos fases. La primera fase puede com-



229 150

prender la impregnación del material textil con una solución que contenga una sal ácida, especialmente una sal ácida de un metal alcalino o de amonio, del citado ácido polibásico (como por ejemplo el fosfato de dihidrógeno), comprendiendo entonces  
5 la segunda fase la impregnación del material textil con una solución que contenga la sal de un metal seleccionado con un ácido más fuerte que el citado ácido polibásico, secándose el material textil entre ambas fases. Cualquiera de las dos soluciones puede contener los ingredientes del producto de condensación amino-aldehídico. Alternativamente, la solución utilizada para la primera fase puede contener la sal de un metal seleccionado con un ácido más fuerte que el citado ácido polibásico y la solución utilizada en la segunda fase, la sal ácida, especialmente una sal ácida de un metal alcalino o de amonio,  
10 del citado ácido polibásico (como por ejemplo fosfato de dihidrógeno). Como antes, cualquiera de las soluciones puede contener los ingredientes del producto de condensación amino-aldehídico. En cualquiera de estas alternativas, la composición de la solución utilizada en la segunda fase debe elegirse de tal manera que la deseada precipitación de la sal menos ácida no tenga lugar por impregnación, sino que requiera la separación de disolvente y/o calefacción de la solución con la que se impregna el género.

Es preferible emplear soluciones que no contengan  
25 iones amonio ni iones de bases orgánicas. Por consiguiente, si la solución se hace con una sal metálica de un ácido más fuerte que el citado ácido polibásico, es preferible (como ya



223150

se mencionó) que la sal ácida (por ejemplo fosfato de dihidrógeno) empleada sea una sal ácida de un metal alcalino, especialmente una sal ácida de sodio. Además, si se amortigua la solución, es preferible que no se utilice con este objeto amoniaco o bases orgánicas. Generalmente lo más conveniente es emplear los ingredientes del producto de condensación amino-aldehídico en forma de un producto de condensación intermedio cristaloides, soluble en agua, producido en la forma conocida en condiciones neutras o alcalinas. Es preferible emplear tal producto intermedio de condensación para la preparación de las soluciones del presente invento, pero es preferible también utilizar uno cuya formación no haya sido catalizada por medio de amoniaco.

Las soluciones del presente invento que contienen los ingredientes de los productos de condensación amino-aldehídicos, poseen una serie de ventajas sobre las soluciones hasta ahora empleadas que contienen tales ingredientes, en cuyas soluciones la producción de acidéz depende de la descomposición de una sal amónica. Puesto que para reducir el pH se precisa la separación de disolvente (excepto en un caso el del fosfato de magnesio dihidrógeno, en el que la separación de una sal menos ácida tiene lugar simplemente por calefacción a una temperatura de transición), las soluciones del presente invento son completamente estables incluso a temperaturas por encima de la temperatura ambiente. Incluso en el caso del fosfato de magnesio dihidrógeno, la acidéz no se produce por debajo de 70°C, si la solución no se evapora. La producción de acidéz por reacción



228150

de sales amónicas con un aldehído o producto de condensación intermedio, da lugar a la formación de bases volátiles que corren el riesgo de tener un olor desagradable. Tales bases volátiles no se producen a partir de las soluciones del presente invento que no contiene amoniaco ni una sal amónica. El empleo de amoniaco y/o sales amónicas en las soluciones da lugar a la producción de hexamina que afecta perjudicialmente a la resistencia a la luz de ciertos colorantes directos. La hexamina no se produce con aquéllas soluciones del presente invento que no contengan amoniaco ni sal amónica. En las soluciones, en las que la producción de acidéz se provoca por la reacción de sales amónicas, su efecto depende del contenido de formaldehído libre de las soluciones. La producción de acidéz en las soluciones del presente invento que no contienen sal amónica es independiente del contenido en formaldehído libre de las soluciones. Incluso aquéllas soluciones del presente invento que contienen sal amónica experimentan la formación de acidéz por separación del disolvente y/o por calefacción, que es indispensable de la acidéz producida por reacción de la sal amónica con formaldehído libre en las soluciones. La reacción de la sal amónica en los baños conocidos, es una descomposición irreversible. Como ya se mencionó, la separación de la sal menos ácida a partir de las soluciones del presente invento y, por tanto, el cambio en el pH por esta causa, es reversible. Esto quiere decir que si soluciones como éstas, después de concentrarse por evaporación (o calentarse), se diluye de nuevo



229 150

( o se enfrían según el caso ) la sal separada se redissuelve y el pH se eleva de nuevo. Por consiguiente, el pH puede reducirse según se necesite por separación del disolvente de las soluciones y puede aumentarse de nuevo mediante dilución subsiguiente. El efecto de estos es que cuando se curan por calefacción a elevada temperatura fibras, hilos o tejidos, que hayan sido impregnados con las soluciones del presente invento, la acidéz es alta en las condiciones de curado pero dejándolas estar la humedad que se absorbe siempre de la atmósfera por estos materiales disuelve las sales, dando lugar a soluciones de pH marcadamente más elevado.

Una nueva ventaja obtenida con algunos de los catalizadores aquí descritos, especialmente con fosfato de magnesio dihidrógeno o sulfato magnésico y fosfato de sodio dihidrógeno, es que el valor del pH obtenido en las condiciones de secado en bastidor normal no es lo suficientemente bajo para efectuar una fijación apreciable de resina, fijación que es preferible evitar en esta fase si la resina ha de insolubilizarse en presencia de una proporción elevada de vapor sobrecalentado o si el tejido impregnado ha de ser satinado o estampado antes de la insolubilización de la resina.

El invento se aclarará todavía refiriéndose a los gráficos adjuntos. En todas las figuras el pH se representa como ordenada y el logaritmo ( de base 10 ) de la concentración molar como abscisa. Las figuras 1 a 4 son gráficas que representan curvas ideales que dan el cambio del pH, a temperatura ambiente, con el logaritmo de la concentración



228 150

molar  $C$  de soluciones de fosfatos de dihidrógeno metálico. La figura 5 es una gráfica que representa una curva ideal para la variación del pH, a temperatura ambiente, con el logaritmo de la concentración molar  $C$  de una solución de un fosfato de dihidrógeno de un metal seleccionado, que contenga un agente formador de complejos del tipo descrito aquí anteriormente. La figura 6 es una gráfica que representa curvas obtenidas experimentalmente, a temperatura ambiente, para la variación del pH con el logaritmo de la concentración molar  $C$  de soluciones acuosas que contienen fosfato de calcio dihidrógeno en ausencia y presencia de la sal disódica de EDTA y/o un amortiguador. La figura 7 es una gráfica que representa las curvas obtenidas experimentalmente a temperatura ambiente, para la variación del pH con el logaritmo de la concentración molar  $C$  de soluciones acuosas de varios fosfatos de dihidrógeno metálicos.

Refiriéndose a la figura 1 de los gráficos, la curva X representa de forma ideal la variación del pH con el logaritmo de la concentración molar de una solución de un fosfato de dihidrógeno de un metal, cuyo fosfato de dihidrógeno se separe primero al aumentar la concentración de la solución por evaporación. El grado de variación del pH (dado por la pendiente de la curva) permanece prácticamente constante a lo largo del intervalo total de concentración hasta que tiene lugar la separación del fosfato de dihidrógeno metálico, después de lo cual no puede tener lugar ningún cambio posterior de concentración (puesto que



229 150

la solución está saturada con el fosfato de dihidrógeno) y por consiguiente el pH permanece constante. La curva Y representa en normal ideal la variación del pH con el logaritmo de la concentración molar de una solución de fosfato de dihidrógeno de un metal, cuyo fosfato de monohidrógeno o fosfato trimetálico se separe primeramente al aumentar la concentración de la solución por evaporación, estos es un "metal seleccionado". Se vé inmediatamente que el grado de variación del pH no permanece constante en todo el intervalo de concentraciones, pero al principio tiene un valor comparativamente bajo. Este grado de variación inicial, a causa de estar determinado prácticamente por el aumento de la concentración de ion hidrógeno debido a la separación de disolvente, es prácticamente el mismo que el grado de variación representado por la curva X. Sin embargo, la curva Y difiere de la curva X en que el grado de variación del pH cambia bruscamente a un valor más elevado y finalmente vuelve a otro valor bajo. La concentración c en la que tiene lugar este cambio brusco en el grado de variación del pH es la que se ha denominado aquí "concentración crítica" y su valor dependerá del catión metálico del fosfato de dihidrógeno del metal seleccionado que se emplee. La concentración crítica variará desde luego algo con la temperatura, dependiendo la extensión y dirección de esta variación, del catión metálico del fosfato de dihidrógeno del metal seleccionado que se emplee.

Esta concentración crítica es el punto en el que



228 150

empieza a separarse el fosfato de monohidrógeno del metal  
seleccionado o el fosfato trimetálico. Cuando ésto ocurre,  
se liberan iones hidrógeno y el pH de la solución después  
de ésto depende de dos factores: primeramente de la veloci-  
5 dad con que se liberen los iones hidrógenos y en segundo  
lugar del grado de aumento de la concentración de ion hi-  
drógeno debida a la separación de disolvente. Durante algún  
tiempo después de que comience la separación del fosfato  
de monohidrógeno del metal seleccionado o del fosfato tri-  
10 metálico, el principal factor que determina el grado de va-  
riación del pH es la velocidad de liberación de los iones  
hidrógeno. Sin embargo, cuando disminuye la cantidad de  
iones del metal seleccionado que quedan en solución, se al-  
canza un estado en el que la liberación de iones hidróge-  
15 no deja de ser el factor principal que determina el grado  
de variación del pH y este está determinado fundamentalmen-  
te por el grado de aumento de la concentración de ión hi-  
drógeno por separación de disolvente. En esta fase el gra-  
do de variación del pH disminuye, como se indica por el  
20 cambio de la pendiente de la curva en d. En la práctica,  
desde luego, este cambio no será tan brusco como está re-  
presentado, sino más gradual.

La figura 2 es una gráfica ideal que aclara la de-  
pendencia de la concentración crítica de la naturaleza del  
25 metal seleccionado. En esta forma ideal se supone que el  
pH de la solución, para concentraciones por debajo de la  
concentración crítica, es independiente de la naturaleza



229150

del metal seleccionado, y de ésta manera el pH inicial in-  
dicado en la gráfica por  $\underline{a}$  será una constante para una con-  
centración inicial dada. Para un metal seleccionado dado  
 $\underline{k}_1$ , que tenga una concentración crítica baja (en  $\underline{c}_1$ ), al  
5 aumentar la concentración de la solución por evaporación, da  
una curva que sigue el camino  $\underline{a}-\underline{c}_1-\underline{d}_1$ . Si se emplea un metal  
seleccionado  $\underline{k}_2$ , cuya concentración crítica (en  $\underline{c}_2$ ) es su-  
perior, la curva sigue el camino  $\underline{a}-\underline{c}_2-\underline{d}_2$ . Puesto que la con-  
centración crítica es en efecto el punto en el que la solu-  
10 ción está saturada con respecto al fosfato de monohidrógeno  
o fosfato trimetálico del metal seleccionado, el punto en el  
que el pH empieza a descender rápidamente está determinado  
por la solubilidad del fosfato de monohidrógeno o fosfato  
trimetálico del metal seleccionado. Debe entenderse aquí,  
15 que el término solubilidad se refiere a la solubilidad en  
las condiciones particulares que reinan en la solución y no  
a la solubilidad absoluta en un disolvente puro.

La figura 3 aclara el caso en que la sal primero  
precipitada puede existir en más de una forma (por ejemplo  
20 hidratos) con solubilidades diferentes. En el caso conside-  
rado se supone que existen dos formas, una  $\underline{f}_1$  estable por  
debajo de una temperatura  $\underline{t}$  y la otra  $\underline{f}_2$  estable por encima  
de esta temperatura. Se supone también que la forma estable  
por encima de  $\underline{t}$  tiene una solubilidad más baja que la forma  
25 estable por debajo de  $\underline{t}$ . Aumentando la concentración de la  
solución por evaporación da, por debajo de  $\underline{t}$ , una curva  
que sigue el camino  $\underline{a}-\underline{c}_1-\underline{d}_1-\underline{e}_1$  y por encima de  $\underline{t}$ , que



229150

sigue el camino  $\underline{a}-\underline{c}_2-\underline{d}_2-\underline{e}_2$ . Por tanto, las dos curvas son análogas en forma a la gráfica representada en la fig. 2, siendo las dos formas equivalentes a dos fosfatos de dihidrógeno de diferentes metales seleccionados. Sin embargo, el sistema considerado aquí es diferente del de la fig. 2 en que es posible pasar de una curva a otra sin cambiar de metal seleccionado. Así, si se prepara una solución de  $\underline{f}_1$  por debajo de  $\underline{t}$  y de una concentración por debajo de la concentración crítica de  $\underline{f}_2$ , es decir en el punto  $\underline{a}$  de la gráfica, y la solución se evapora a una temperatura por debajo de  $\underline{t}$  hasta que se alcanza el punto  $\underline{x}_1$  y si entonces se eleva rápidamente la temperatura por encima de  $\underline{t}$ , se sobrepasará la concentración crítica de  $\underline{f}_2$  y se separará  $\underline{f}_2$  hasta que el precipitado sólido esté en equilibrio con la solución, estos es,  $\underline{x}_2$  en la curva  $\underline{a}-\underline{c}_2-\underline{d}_2-\underline{e}_2$ . Por evaporación posterior de la solución, manteniendo la temperatura por encima de  $\underline{t}$ , la curva seguirá entonces el camino  $\underline{x}_2-\underline{d}_2-\underline{e}_2$ . El cambio del pH.  $\underline{x}_1$  a  $\underline{x}_2$  cuando  $\underline{f}_2$  se separa en un incremento tal de temperatura, es casi instantáneo y puesto que es un cambio de fase, será independiente de otros constituyentes en la solución. La magnitud en que desciende el pH sin nueva evaporación al aumentar la temperatura  $\underline{t}$ , dependerá de la magnitud en que la concentración de la solución excede de la concentración crítica de  $\underline{f}_2$ . Así, si la evaporación de la solución se continúa hasta el punto  $\underline{y}_1$ , sobre la curva  $\underline{a}-\underline{c}_1-\underline{d}_1-\underline{e}_1$ , antes de que la temperatura se haga que exceda de  $\underline{t}$ , entonces el pH descenderá hasta un punto  $\underline{y}_2$



228150

entre  $\underline{d}_2$  y  $\underline{e}_2$  sobre la curva  $\underline{a-c}_2-\underline{d}_2-\underline{e}_2$ . Puesto que el descenso del pH por evaporación de la solución entre  $\underline{d}_2$  y  $\underline{e}_2$  es pequeño, en relación con el que tiene lugar entre  $\underline{c}_2$  y  $\underline{d}_2$ , o  $\underline{Y}_1$ , e  $\underline{Y}_2$ , el efecto de aumentar la temperatura más allá de  $\underline{t}$  es producir el máximo descenso posible en el pH de manera prácticamente instantánea. Si la evaporación de la solución por debajo de  $\underline{t}$  se lleva a cabo hasta que se alcanza el punto  $\underline{z}_1$  sobre la curva  $\underline{a-c}_1-\underline{d}_1-\underline{e}_1$ , se sobrepasará la concentración crítica de  $\underline{f}_1$  y la magnitud de variación del pH habrá aumentado ya. Un rápido aumento de la temperatura más allá de  $\underline{t}$  hará entonces que el pH descienda de modo prácticamente instantáneo hasta un punto representado por  $\underline{z}_2$  sobre la curva  $\underline{a-c}_2-\underline{d}_2-\underline{e}_2$  que produce de este modo el efecto del descenso del pH de manera prácticamente instantánea, lo cual ocurriría normalmente entre  $\underline{z}_1$  y  $\underline{d}_1$  por evaporación posterior de la solución a una temperatura por debajo de  $\underline{t}$ .

Es evidente que si se retrasa la separación de  $\underline{f}_2$  al separar el disolvente, por sobresaturación, el efecto será simplemente que la línea  $\underline{x}_1-\underline{x}_2$  se traslada hacia la derecha y el descenso casi instantáneo del pH, cuando tenga lugar, será tanto mayor. Si la separación del fosfato de monohidrógeno o el fosfato trimetálico del metal seleccionado por separación de disolvente, aolarada en la figura 2, se retrasa por sobresaturación, entonces el pH experimenta un descenso repentino cuando la separación tiene lugar experimentando un cambio análogo al representado por  $\underline{a-x}_1-\underline{x}_2-\underline{d}_2$  en la figura 3.



229 150

La figura 4 aclara el efecto de diferentes grados de amortiguamiento sobre la variación del pH que tiene lugar cuando la concentración de una solución se aumenta por evaporación, según el presente invento. Refiriéndose a la gráfica, la curva  $\underline{a}_1-\underline{c}_1-\underline{d}-\underline{e}$  represente en forma ideal el cambio de pH obtenido por evaporación de una solución, que no contenga un amortiguador, del fosfato de dihidrógeno de un metal seleccionado de concentración inicial  $\underline{0}$ . Esta curva es análoga a la representada por la curva Y de la figura 1. Si se añade un amortiguador en cantidad suficiente para elevar el pH inicial desde el punto  $\underline{a}_1$  al  $\underline{a}_2$  y la solución se evapora entonces, la curva sigue el camino  $\underline{a}_2-\underline{c}_2-\underline{d}-\underline{e}$ . Por otra parte, si la cantidad de amortiguador añadida es suficiente para elevar el pH inicial hasta el punto representado por  $\underline{a}$ , por evaporación de la solución, la curva seguirá el camino  $\underline{a}_3-\underline{c}_3-\underline{d}-\underline{e}$ . Las concentraciones críticas (según se definieron anteriormente) para estas tres curvas están representadas por los puntos  $\underline{c}_1, \underline{c}_2$  y  $\underline{c}_3$  y se ve en la gráfica que  $\underline{c}_3 < \underline{c}_2 < \underline{c}_1$ . Esta relación es una propiedad característica de las soluciones del presente invento, es decir que la adición de un amortiguador rebaja la concentración crítica. Debe hacerse notar, que estas concentraciones críticas se encuentran todas en la prolongación de la línea  $\underline{d}-\underline{c}_1$ , de la curva  $\underline{a}_1-\underline{c}_1-\underline{d}-\underline{e}$ . Esto significa que la magnitud de la variación del pH con la concentración, una vez alcanzada la concentración crítica, no se afecta por el amortiguamiento. En efecto, la magnitud de variación del



228 150

pH antes de alcanzarse la concentración crítica tampoco se altera por el amortiguamiento, como se demuestra por ser paralelas las líneas  $a_1$ ,  $a_2-c_2$  y  $a_3-c_3$ , pero esto no tiene ninguna importancia. De la relación anterior debe esperarse que cuando se aumente la cantidad de amortiguador, y por consiguiente disminuye la concentración crítica, se alcanzará un estado en el que la concentración crítica se haga igual a la concentración inicial de la solución. Este estado debe tener lugar efectivamente y se representa en la gráfica por el punto  $a_4$ ,  $c_4$ , punto que se encuentra en la intersección de la prolongación de la línea  $c_5-a_1$  y la prolongación de la línea  $d-c_1$ .

Puesto que en la concentración crítica, la solución está saturada con respecto al fosfato de monohidrógeno del metal seleccionado, una mayor adición de amortiguador provocará la precipitación de esta sal con el consiguiente descenso en la concentración de los iones del metal seleccionado y por lo tanto también del fosfato de dihidrógeno del metal seleccionado en la solución. La variación del pH con la adición de amortiguador seguirá entonces la curva  $a_4-h$ .

Desde luego, no es conveniente que el pH inicial se eleve más allá del punto en el que la concentración crítica se hace igual a la concentración inicial de la solución, puesto que esto conduciría a una pérdida de iones del metal seleccionado de la solución. El punto  $a_4$ ,  $c_4$  representa así el pH máximo hasta el que es conveniente amorti-



229 150

guar la solución. Este pH máximo es, sin embargo, fácil de determinar encontrando el punto de intersección de las prolongaciones de las líneas  $c_5-a_1$  y  $d-c_1$ .

5 La figura 5 aclara, sobre las curvas representadas en la figura 4, el efecto de añadir un agente formador de complejos a la solución de un fosfato de dihidrógeno con o sin adición de un amortiguador. Refiriéndose a la figura 5, la curva  $a_1-c_1-d-e$  y la prolongación  $c_1-h$  de la línea  $d-c_1$  de aquella curva, corresponde a la curva ideal y prolongación reproducidas en la figura 4 descri-  
10 tas anteriormente, conservándose en la figura 5 los símbolos empleados en la figura 4 para mayor claridad. La curva  $a_1-c_1-d-e$  representa por tanto, en forma ideal, la variación del pH obtenida al aumentar la concentración  
15 de una solución, que no contenga un amortiguador, del fosfato de dihidrógeno de un metal seleccionado y la prolongación  $c_1-h$  de la línea  $d-c_1$  de la curva  $a_1-c_1-d-e$  representa en forma ideal el efecto de elevar el pH, en la concentración crítica, por adición de un amortiguador a  
20 la solución.

Si se añade un agente formador de complejos a la solución, que no contenga un amortiguador, y que tenga un pH y una concentración correspondiente al punto  $a_1$ , sobre la curva  $a_1-c_1-d-e$ , el efecto inmediato de tal adición es  
25 producir un descenso del pH de la solución y la solución que contiene el agente formador de complejos tendrá un pH que corresponde al punto  $a_{11}$ , situado directamente en la



229 150

gráfica debajo del punto  $a_1$ , quedando prácticamente inalterada la concentración de la solución por adición del agente formador de complejos. Cuando se evapora una solución como ésta, que contiene un agente formador de complejos, el cambio del pH sigue la curva  $a_{11}-c_{11}-g-d-e$ . Inicialmente el cambio en el pH sigue la línea  $a_{11}-c_{11}$ , paralela a la línea  $a_1-c_1$  de la curva  $a_1-c_1-d-e$ . En el punto  $c_{11}$  la concentración de la solución se hace igual a la del punto  $c_1$  sobre la curva  $a_1-c_1-d-e$ , cuya concentración es la concentración crítica para la solución que no contenga un agente formador de complejos o un amortiguador. Una nueva evaporación de la solución, que contiene un agente formador de complejos, más allá del punto  $c_{11}$  no produce ningún precipitado ni cambio en la pendiente hasta que se alcanza el punto  $c_{11}^1$ . La adicción de un agente formador de complejos a la solución ha aumentado así la concentración crítica de la solución desde la correspondiente al punto  $c_{11}$  (es decir la correspondiente al punto  $c_1$ ) hasta la correspondiente al punto  $c_{11}^1$ .

La pendiente de la curva más allá de la concentración crítica correspondiente a  $c_{11}^1$  es mayor que la pendiente de la línea  $c_1-d$  de la curva  $a_1-c_1-d-e$  de tal manera que la curva correspondiente a la solución que contiene un agente formador de complejos encuentra a la curva  $a_1-c_1-d-e$  generalmente en un punto como g sobre la línea  $c_1-d$ . Por concentración posterior, la variación del pH sigue entonces el camino  $g-d-e$  sobre la curva  $a_1-c_1-d-e$



220150

El agente formador de complejos debe ser tal que forme un complejo con el metal seleccionado que sea estable a un pH elevado, pero que se descomponga progresivamente cuando desciende el pH. Cuando se aumenta por evaporación la concentración de una solución que contenga un agente formador de complejos, el pH desciende y se descompone algo del complejo, liberándose iones del metal seleccionado en la solución. Antes de que se alcance la concentración crítica, el descenso en el pH es pequeño y por consiguiente solamente se descompondrá una pequeña proporción del complejo. Sin embargo, cuando se sobrepasa la concentración crítica, el pH desciende mucho más rápidamente, y se liberan cantidades mucho mayores de iones del metal seleccionado en la solución. Puesto que la concentración crítica ha sido sobrepasada, el producto de solubilidad del fosfato de monohidrógeno está ya rebasado y los iones liberados del metal seleccionado precipitan inmediatamente con fosfato de monohidrógeno y provocan un nuevo descenso del pH además del que ya se produce por el momento continuo de la concentración de la solución. Este efecto continúa hasta que virtualmente no queda ya complejo en la solución, y el grado de variación del pH retrocede al que se obtiene a la concentración alcanzada cuando no está presente en la solución ningún agente formador de complejos. Este comportamiento se representa en la figura 5 por la parte  $c_{11}^1-g-d-e$  de la curva  $c_{11}-c_{11}^1-g-d-e$

Si se agrega un amortiguador, que eleva el pH,



220150

a una solución según el presente invento que no contenga un agente formador de complejos, las concentraciones críticas para varias cantidades de amortiguador añadidas se encuentran todas en la prolongación  $c_1-h$  de la línea  $d-c_1$ , según ya se describió en relación con la figura 4. Si la solución contiene un agente formador de complejos, las concentraciones críticas para diversas cantidades de amortiguador añadidas se encuentran al principio en la prolongación  $c_{11}^1-p$  de la línea  $g-c_{11}^1$  en la figura 5. Sin embargo, una vez que se ha alcanzado el punto  $p$ , nuevas adiciones de amortiguador hacen que las concentraciones críticas desciendan sobre la línea  $p-h^1$ , de pendiente diferente a la línea  $c_{11}^1-p$ .

Puesto que el agente formador de complejos es tal, que forma complejos estables a pH elevados, pero que se descompone progresivamente cuando se rebaja el pH, cuando se eleva el pH por adición de un amortiguador, el agente formador de complejos se combinará más y más, formando un complejo. La formación del complejo aumenta la concentración crítica, mientras que la adición de amortiguador disminuye la concentración crítica y el resultado de estas dos fuerzas opuestas es que las concentraciones críticas se encuentran inicialmente en la prolongación  $c_{11}^1-p$  de la línea  $g-c_{11}^1$ . A medida que el pH aumenta, se emplea progresivamente el agente formador de complejos hasta que no queda más agente formador de complejos libre. Después de este punto, el único factor que modifica la concentración crítica



229150

es la adición de amortiguador, de tal manera que el valor del descenso de la concentración crítica para un incremento dado de pH ha aumentado considerablemente y la pendiente de la prolongación cambia. Sin embargo, puesto  
5 que una cierta proporción de los iones metálicos están combinados con el agente formador de complejos, el sistema no es el mismo que en ausencia de un agente formador de complejos, y la pendiente de la línea  $p-h^1$  se encuentra entre la de la línea  $c_1-a_1$  y la de la línea  $c_1-h$ .  
10 Sin embargo, se observará en la gráfica que para una concentración crítica dada, el pH al que puede amortiguarse la solución es considerablemente superior cuando está presente un agente formador de complejos que cuando está ausente de la solución. Así los puntos  $c_{12}$ ,  $c_{13}$  y  $c_{14}$  de la  
15 línea  $p-h^1$  corresponden a los puntos  $c_2$ ,  $c_3$  y  $c_4$  de la línea  $c_1-h$ . La concentración crítica se alcanza cuando el producto de las concentraciones de los iones metálicos seleccionados libres y los iones de fosfato de monohidrógeno sobrepasan el producto de solubilidad del fosfato de  
20 monohidrógeno del metal seleccionado. Por lo tanto, para una concentración dada de iones de fosfato de monohidrógeno existe un límite a la cantidad de iones de metal seleccionado libres que pueden existir en la solución sin sobrepasar la concentración crítica. Ahora bien, la  
25 cabridad de iones hidrógeno que pueden producirse por evaporación de la solución depende de la cantidad de metal seleccionado (ya sea como iones libres o como sal sin di-



229150

sociar) que está presente inicialmente en la solución. Cuanto mayor sea el contenido inicial de metal seleccionado, tanto mayor será la cantidad de iones hidrógeno producidos. Si el producto de solubilidad del fosfato de monohidrógeno del metal seleccionado es pequeño, la cantidad de metal seleccionado que puede estar presente en la solución sin sobrepasar el producto de solubilidad es también pequeña. Por consiguiente, en estas condiciones solamente puede producirse por evaporación de la solución una pequeña cantidad de iones hidrógeno y existe el peligro de que trazas dispersas de álcali presentes pueden neutralizar los iones hidrógeno formados en una extensión tal que el pH de la solución no se haga nunca suficientemente bajo para efectuar una catálisis satisfactoria. Sin embargo, si se añade un agente formador de complejos, se disminuye la concentración de iones metálicos seleccionados libres. Con objeto de que la concentración de iones del metal seleccionado recupere el valor obtenido antes de la adición del agente formador de complejos, debe añadirse a la solución una nueva cantidad de la sal metálica seleccionada necesaria, y por consiguiente se aumenta la cantidad de metal seleccionado en la solución, mientras que se mantiene prácticamente constante la cantidad de iones de metal seleccionado. Por tanto, por adición de un agente formador de complejos, la cantidad de metal seleccionado presente inicialmente en la solución puede aumentarse y, por consiguiente, la cantidad final de iones hidrógeno producidos por eva-



229150

poración de la solución, puede aumentarse también. Por este método puede, por tanto, prevenirse al peligro de trazas de álcali presentes cuando el producto de solubilidad es pequeño.

5            La figura 6 es una gráfica que representa las curvas obtenidas experimentalmente para la variación del pH con el logaritmo de la concentración  $C$  de soluciones acuosas que contienen fosfato de calcio dihidrógeno en presencia y ausencia de EDTA y/o un amortiguador. Refiriéndose a la figura 6, las curvas S, T y U representan la variación del pH para soluciones que no contienen un amortiguador, pero que contienen respectivamente nada, 10 % y 40 % de la sal disódica del EDTA, referido al contenido total de calcio. Las curvas  $S_1$ ,  $T_1$  y  $U_1$  son las formas modificadas de las curvas S, T y U respectivamente, cuando está presente en la solución un amortiguador.

10  
15  
20  
25            La figura 7 es una gráfica que representa las curvas experimentales, obtenidas a la temperatura ambiente, para la variación del pH con el logaritmo de la concentración molar  $C$  de la solución acuosa de varios fosfatos de dihidrógeno metálicos. En la gráfica, las curvas se indican con el símbolo químico del metal seleccionado correspondiente; así, Mg es la curva del fosfato de magnesio y dihidrógeno  $Mg(H_2PO_4)_2$ . Cuando un metal seleccionado puede tener más de un fosfato ácido de dihidrógeno según su estado de valencia, el estado de valencia particular se indica mediante cargas positivas, así Ferroso se escribe  $Fe^{++}$ . Como com-



228150

paración se representan también las curvas del fosfato de sodio y dihidrógeno (indicada por el símbolo químico Na) y la del ortofosfato (indicada por la fórmula química  $H_3PO_4$  ).

5           Es conocido por la memoria de nuestra patente británica Nº 467.480 que telas y otros materiales textiles pueden ser deslustrados y/o cargados por precipitación sobre ellos de un producto de condensación insoluble no resinoso, en forma de partícula finamente divididas, de urea, o sustancias análogas a la urea, y formaldehido, o a partir de condensados carciales solubles de estos, utilizados para impregnar el material, mediante adición de un ácido o una sustancia que libere un ácido antes, durante o después de la impregnación, de tal manera que el precipitado se forme directamente sobre el material  
10           textil. El agente de precipitación utilizado en aquél proceso es preferentemente un ácido y el material textil puede impregnarse con cualesquiera dos de los tres componentes de reacción y entonces se trata con el tercero o puede impregnarse con cualesquiera de los tres componentes y se trata entonces con los otros dos. Productos de condensación insolubles de urea y formaldehido, en forma de partículas blancas, discretas, amorfas, (conocidas como metilen ureas) son excelentes deslustradores y pueden formarse por precipitación a temperatura ordinaria. Si se utiliza  
15           calor en su preparación, es necesario evitar cuidadosamente tanto temperaturas indebidamente elevadas como exce-



229 150

sivos tiempos de calefacción, de otro modo tiene lugar la formación de resinas sintéticas. Aunque el agente de precipitación es un ácido, la mezcla urea-formaldehído puede contener un agente de precipitación potencial (es decir, un agente capaz de liberar el ácido precipitante en las condiciones del tratamiento), por ejemplo, la sal amónica de un ácido, el cual se liberará por calefacción o tratamiento del material impregnado con vapor húmedo, evitando la formación de resinas.

El deslustre se lleva a cabo muy fácilmente con ayuda de soluciones acuosas que contienen los ingredientes de productos de condensación amino-aldehídicos de acuerdo con el presente invento, simplemente por impregnación de un género textil con una solución cuya composición se elige de tal manera que la precipitación del producto de condensación tenga lugar por simple calefacción o por evaporación antes de que se separe más de una pequeña cantidad de agua, y a continuación secado del género y/o calefacción para efectuar la precipitación. Después de esta precipitación el género seco puede calentarse todavía, por ejemplo, a una temperatura por encima de los 100° C. para formar productos de condensación resinosos insolubles a partir de los ingredientes formadores de resina que queden.

Una de las ventajas de utilizar las soluciones del presente invento para el deslustre de materiales textiles es que el efecto de deslustre y la cantidad de partículas precipitadas que se forman, puede controlarse más fácilmente



229150

5 que en los procesos conocidos. Otra ventaja es que, con las soluciones del presente invento, es más fácil combinar el deslustre con las mejoras en las propiedades de los materiales textiles, como por ejemplo, mejora de la resistencia al arrugado, a causa de la formación de productos de condensación resinosa dentro de las fibras.

10 Se ha descubierto que cuando los materiales textiles se deslustran con las soluciones del presente invento algo de la sal del metal seleccionado que precipita por separación del disolvente y/o calefacción de la solución acompañada al producto de condensación, cuyas partículas se depositan sobre el producto textil. Si el material textil se trata con un agente secuestrador, como puede ocurrir en el lavado, puede separarse el metal seleccionado y esta separación puede estar acompañada de la separación de algo o todo el producto de condensación en forma de partículas.

15 Esta desventaja puede reducirse utilizando un metal seleccionado que no sea separado por los agentes secuestradores que se apliquen probablemente al material textil. Las sales cálcicas son menos adecuadas que las sales bariicas, puesto que el calcio se secuestra más eficazmente que el bario por el hexametáfosfato sódico, compuesto que se halla contenido en ciertos preparados detergentes comerciales. También puede disminuirse o incluso evitarse esta desventaja asegurando que la solución contenida en el tejido después de depositar el producto de condensación en forma de partículas, contenga todavía ingredientes formadores de



229 150

resina, y por calefacción del material textil, después del  
secado, a una temperatura suficientemente alta para for-  
zar productos de condensación resinosos a partir de tales  
ingredientes. Haciendo ésto, pueden comunicarse al tejido  
5 las conocidas mejoras en las propiedades que derivan de la  
formación en este de resina sintética, como la mejora en  
la resistencia al arrugado.

Utilizando las soluciones del presente invento es  
posible la producción de muestras sin brillo sobre fondos  
10 brillantes o muestras brillantes sobre un fondo sin brillo.  
Esto puede hacerse estampando un tejido con una pasta de  
estampar que contenga álcali, por ejemplo sosa cáustica,  
carbonato sódico y los otros componentes ordinarios para  
realizar el estampado convenientemente, junto con un colo-  
15 rante si se desea, mediante secado, tratando con vapor si  
se utiliza algún colorante que lo requiera, y secando de nue-  
vo si es necesario antes de la impregnación con la solución  
apropiada del invento. Las superficies estampadas resisten  
el deslustre.

20 Cuando se emplean las soluciones del presente in-  
vento, que contienen los ingredientes del producto de conden-  
sación aminoaldehídicos, para el tratamiento de materia-  
les textiles con objeto de depositar productos de condensa-  
ción resinosos en las fibras de aquéllos, para producir efec-  
25 tos como la resistencia al arrugado, es necesario emplear  
soluciones de las que no se deposite la sal menos ácida del  
metal seleccionado hasta que se haya separado una proporción



229 150

mayor del disolvente ionizante. Tales soluciones se utilizan del mismo modo que las soluciones ordinarias de los ingredientes de una resina amino-formaldehídica catalizadas por ácidos. El material textil se impregna con una solución, se  
5 se seca a una temperatura por debajo de 100°C. y el tejido seco se calienta durante un corto periodo de tiempo, es decir 2 a 6 minutos, a una temperatura por encima de 100°C, esto es 120-180°C. Una solución de un producto de condensación cristaloides, como la que se emplea normalmente para este tipo de procesos, se prepara en primer lugar pudiendo  
10 disolverse en ella las sales necesarias, como por ejemplo, fosfato de sodio dihidrógeno y cloruro cálcico o cloruro magnésico, para dar una solución de acuerdo con el presente invento.

15 El invento se aclarará más refiriéndose a los ejemplos siguientes: Los ejemplos 1 al 15 aclaran el empleo de las soluciones del invento para mejorar la resistencia al arrugado de géneros textiles; los ejemplos 16 a 18 aclaran su empleo para el deslustre de géneros textiles y los ejemplos 19 a 24 aclaran su empleo con otros objetos.

20 "C.R" es el valor de la resistencia al arrugado midiendo la recuperación del arrugado de un tejido que ha sido acondicionado durante un mínimo de 24 horas en una atmósfera con un 65 % de humedad relativa y a 21°C. en el instrumento indicado en la página 388 de "Introducción to Textile Finishing" por J.T. Marsh, publicado por Chapman and Hall en 1948.

25 "Ringwear" es el valor de la resistencia al desgaste



229150

obtenida utilizando la máquina Ringwear, descrita en  
Proceedings of the Textile Institute, 1935, volúmen  
26, página 101.

5 "Tensile WP" es el valor de la resistencia a la  
tracción en la dirección a la urdimbre utilizando una  
máquina de ensayo de tejidos como la fabricada por  
Messrs. Goodbrand & Co. of Stalybridge, Cheshire, In-  
glaterra, empleando tiras de tejido de 2,54 cm. en la  
10 dirección de la trama; aplicándose la tensión en la  
dirección de la urdimbre y habiendo sido acondiciona-  
das las tiras de tejido por lo menos 24 horas en una  
atmósfera con 65 % de humedad relativa a 21º C.

15 "Rip" es el valor de la resistencia al desgarre  
obtenida en una máquina de ensayo de tracción simple fa-  
bricada por Messrs, Goodbrand & Co., of Stalybridge,  
England, y modificada por elevación permanente del gati-  
llo del brazo del cuadrante y provisión de un amortigua-  
dor para recibir al impacto del peso unido al brazo del  
cuadrante. Las tiras de ensayo utilizadas eran de 30 cm.  
20 de largo por 5 de ancho y están cortadas por 10 cm. a lo  
largo de la línea central de la tela, estando unido un  
extremo de cada sección de medio ancho a cada agarrade-  
ra de la máquina y antes de realizar el ensayo cada ti-  
ra de ensayo se acondiciona por lo menos 24 horas en  
25 una atmósfera con un 65 % de humedad relativa a 23º C.



229 150

EJEMPLO 1.

Obtención de resistencia al arrugado en algodón  
Comparación con un catalizador conocido

Un precondensado de urea-formaldehído se preparó como sigue:

Se mezclaron

2.375 cc. de solución acuosa neutra al 40 % de formaldehído

1.000 g. de urea, y

100 cc. de hidróxido amónico ( por ejemplo, 0,88 )  
y se dejó estar durante la noche.

Se prepararon tres soluciones de impregnación mezclando:

A. 310 cc. de la solución precondensada anterior.

100 cc. de una solución acuosa molar de sulfato magnésico (solución  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  aproximadamente al 24,6 % p/v),

100 cc. de una solución acuosa molar de fosfato de sodio dihidrógeno ( solución de  $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$  aproximadamente al 15,6 % p/v).

Una solución acuosa de 10 g. de un suavizador como el acetato de dietil-amino-etil-alquil-amina, por ejemplo el producto que se vende con el nombre comercial de "Sapamine WP", y agua para hacer 1.000 cc.

B. 310 cc. de la solución precondensada anterior,  
70 cc. de una solución acuosa molar de cloruro



229150

magnésico (solución de  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  aproximadamente al 20,5 % p/v).

140 cc. de una solución acuosa molar de fosfato de sodio dihidrógeno (solución  $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$  aproximadamente al 15,6 % p/v

5 Una solución acuosa de 10 g de un suavizador como el que se vende con el nombre comercial de "Sapamine"WP" y agua para hacer 1.000 cc.

10 C. 310 cc. de la solución al 10 % de fosfato de amonio dihidrógeno,  $NH_4H_2PO_4$ .

Una solución acuosa de 10 g de un suavizador, como por ejemplo, el que vende con el nombre comercial de "Sapamine WP", y agua para hacer 1.000 cc.

15 El baño de impregnación C se preparó con objeto de comparación.

20 Una tela cuadrada de algodón de 80 se sumergió en el baño de impregnación A, se hizo pasar a través de una calandra ajustada para dejar el 68 % (calculado sobre el peso de tela seca) de la solución sobre la tela, y se secó a 60°C. El tejido seco se calentó durante tres minutos a 145°C. se hirvió durante 20 minutos en una solución acuosa de 0,25 % de jabon y 0,25 % de carbonato sódico, se aclaró en agua, se exprimió y secó.

25 Otras piezas de una tela cuadrada de algodón de 80 similar se sumergieron en los baños de impregnación B y C y se trataron de manera exactamente análoga a la anterior. Los valores de los ensayos de tejidos llevados a cabo con las tres



229150

series de muestras tratadas en los baños de impregnación A, B y C se indican en la tabla siguiente:

Mues- tra.	Resi- na %	C.R.Ur- dimbre y trama	Ringwear	Tensile w. p.	Ur dimbre	Rip a través trama	
5	A	8,2	6,7	1440	34	890	860
	B	9,1	6,7	920	34	820	720
	C	8,4	6,4	1160	36	880	740

Las estabildades de los tres baños de impregnación se obtu-  
vieron midiendo el tiempo que tarda en aparecer la opalescen-  
cia debida a la precipitación de metilan-ureas. Los tiempos de  
estabilidad fueron los siguientes:

	A	B	C
Tiempo de precipitación (horas)	24	24	5

EJEMPLO 2.

Obtención de resistencia al arrugado en rayón

Comparación con un catalizador conocido.

Se preparó un precondensado urea-formaldehido como  
sigue:

1.000 cc. de formaldehido neutro acuoso al 40 %

500 g. de urea y

45 cc. de hidróxido amónico (por ejemplo 0,88 )

se mezclaron y se dejaron estar durante la noche.

Se prepararon tres soluciones de impregnación mezclando:

A. 375 cc. de la solución precondensada anterior

100 cc. de una solución acuosa molar de sulfato magnésico



229150

(solución  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  aproximadamente al 24,6 % p/v

100 cc. de una solución acuosa molar de fosfato de sodio dihidrógeno (solución  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  aproximadamente al 15,6 % p/v.

5 agua para hacer 1.000 cc.

B. 375 cc. de la solución precondensada anterior, 100 cc. de una solución acuosa normal de fosfato de magnesio dihidrógeno (solución de  $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  aproximadamente al 12,7 % p/v

10 agua para hacer 1.000 cc.

C. 375 cc. de la solución precondensada anterior, 125 cc. de una solución al 10 % de fosfato de amonio dihidrógeno,  $\text{MH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ , agua para hacer 1.000 cc.

15 El baño de impregnación C se preparó con objeto de comparación.

Una tela de rayón de viscosa hilada se sumergió en el baño de impregnación A, se hizo pasar a través de una calandra ajustada para dejar el 80 % (calculado sobre el peso de tela seca) de la solución sobre la tela, y se secó a 60°C. La tela seca se calentó durante tres minutos a 145°C, se lavó durante dos minutos en una solución acuosa de 0,25 % de jabón 0,25 % de carbonato sódico, se aclaró con agua, se exprimió y se secó.

25 Otras piezas de un tejido de rayón de viscosa hilada análogo se sumergieron en los baños de impregnación B y C y se trataron de manera exactamente análoga a la anterior. Los



229 150

valores de los ensayos de tejidos llevados a cabo con las tres series de muestras tratadas en los baños de impregnación A, B. y C anteriores, se indican en la siguiente tabla:

Muestra	Resina %	C.R. (Urdimbre y trama)	Ringwear	Urdimbre	Rip a través trama
A	13,5	6,I	290	1270	1400
R	13,4	6,1	310	1440	1450
C	12,7	6,1	300	1180	1390

10

La resistencia al lavado de estas muestras se obtuvo comparando el contenido en resina de las telas sin lavar con muestras de estas telas que se habían lavado durante treinta minutos a 00°C en una solución acuosa de 0,25 % de jabón y 0,25 % de carbonato sódico. Los valores de pérdida por lavado expresados como porcentaje del contenido inicial de sólidos sobre la tela fueron los siguientes:

15

	A	B	C
Pérdida por lavado	31 %	27 %	25 %

20

Los tiempos de estabilidad del baño, obtenido como se describió en el ejemplo 1 fueron los siguientes:

	A	B	C
Tiempo de precipitación (horas)	26	36	8

### EJEMPLO 3.

Obtención de resistencia al arrugado

25

Empleo de una solución de impregnación sin amoniaco.

Se preparó una solución precondensada de urea-formaldehído como sigue:



229 150

1445 cc. de formaldehido acuoso, neutro, al 40 %  
720 g. de urea  
20 g. de borax

5 se mezclaron y se dejaron estar durante la noche. A la mañana siguiente las metilol-ureas precipitadas se redisolvieron por adición de un volúmen igual de agua caliente.

10 Se preparó una solución de impregnación mezclando: 900 cc. de la solución precondensada anterior 127,5 de una solución acuosa molar de sulfato magnésico (solución de  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  aproximadamente al 24,6 % p/v 127,5 cc. de una solución acuosa molar de fosfato de sodio dihidrógeno (solución  $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$  aproximadamente al 15,6 % p/v, agua para hacer 1.500 cc.

15 Una tela de rayón de viscosa hilado se sumergió en este baño de impregnación, se hizo pasar a través de una calandra ajustada para dejar 100 % (calculado sobre el peso de tela seca) de la solución sobre la tela y 20 se secó a 60°C. La tela seca se calentó durante tres minutos a 140°C, se lavó en una solución acuosa de 0,25 % de jabón y 0,25 % de carbonato sódico, se aclaró en agua, se exprimió y se secó. La tela resultante poseía buena 25 resistencia al arrugado y resistencia al lavado de la resina.

EJEMPLO 4.

Obtención de resistencia al arrugado



229 150

Comparación de sistemas catalizadores con componentes de estos.

Se prepararon una serie de soluciones de impregnación mezclando:

- 5     A.   30 cc. de una solución precondensada preparada como en el ejemplo 2.  
Una solución 1,78 g. de  $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$  en unos 30 cc. de agua.  
Agua para hacer 100 cc.
- 10    B.   30 cc. de una solución precondensada preparada como en el ejemplo 2.  
10 cc. de una solución acuosa molar de sulfato magnésico (solución de  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  aproximadamente al 24,6 % p/v.  
10 cc. de una solución acuosa molar de fosfato de sodio dihidrógeno (solución de  $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$  aproximadamente al 15,6 % p/v  
Agua para hacer 100 cc.
- 15    C.   30 cc. de una solución precondensada preparada como en el ejemplo 2.  
10 cc. de una solución acuosa molar de cloruro magnésico (solución de  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  aproximadamente al 20,5 % p/v  
10 cc. de una solución acuosa molar de fosfato de sodio dihidrógeno (solución  $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$  aproximadamente al 15,6 % p/v  
Agua para hacer 100 cc.
- 20
- 25



229 150

D. 30 cc. de una solución precondensada preparada como en el ejemplo 2.

10 cc. de una solución acuosa molar de sulfato magnésico (solución  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  aproximadamente al 24,6 % p/v.

Agua para hacer 100 cc.

E. 30 cc. de una solución precondensada preparada como en el ejemplo 2.

10 cc. de una solución acuosa molar de cloruro magnésico (solución  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  aproximadamente al 20,5 % p/v ).

Agua para hacer 100 cc.

F. 30 cc. de una solución precondensada preparada como en el ejemplo 2.

10 cc. de una solución acuosa molar de fosfato de sodio dihidrógeno (solución de  $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$  aproximadamente al 15,6 % p/v)

Agua para hacer 100 cc.

Los baños de impregnación D, E y F se prepararon como comparación con objeto de demostrar la eficacia catalítica relativamente escasa de los componentes separados del catalizador en los baños B y C.

Una tela de rayón viscoso hilada se sumergió en el baño de impregnación A se hizo pasar a través de una calandra ajustada para dejar el 100 % (calculado sobre el peso de tela seca) de la solución sobre la tela y se secó a 60°C. El tejido seco se calentó a continuación durante tres minu-



229 150

5      tos a 140°C. Otras piezas de un tejido de rayón de viscosa hilado análogo se sumergieron en los baños B, C, D, E, y F y se trataron de manera similar. Los valores de resistencia al lavado de la resina, medidos como se describió en el ejemplo 2 fueron los siguientes:

	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>	<u>E</u>	<u>F</u>
Pérdida al lavado	25 %	27%	28%	81%	72%	45%

EJEMPLO 5.

Obtención de resistencia al arrugado

10      Empleo de una solución de impregnación que tenga un pH por encima de 7

Se preparó una solución de impregnación mezclando: 180 cc. de un precondensado preparado como en el ejemplo 2.

15      72 cc. de una solución acuosa molar de cloruro de litio (Solución LiCl.H<sub>2</sub>O aproximadamente al 6 % p/v  
24 cc. de una solución acuosa molar de fosfato de disodio monohidrógeno (solución de Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O aproximadamente al 17,8 % p/v.)

Agua para hacer 600 cc.

20      Una tela de rayón de viscosa hilado se sumergió entonces en esta solución de impregnación y se trató de la manera descrita en el ejemplo 3, excepto el curado que se llevó a cabo durante tres minutos a 160°C. en lugar de tres minutos a 140°C. El tejido resultante tenía buena resistencia al  
25      arrugado y buena resistencia al lavado de la resina.

El pH de la solución de impregnación fué 7,9 y se mantuvo estable durante muchos días.



229 150

EJEMPLO 6.-

Obtención de resistencia al arrugado.

Empleo de un sistema catalizador que no sea de fosfato.

5 Se preparó una solución de impregnación mezclando  
justamente:

30 cc. de un precondensado preparado como en el ejemplo 2.

10 10 cc. de una solución acuosa molar de cloruro cálcico (solución  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  aproximadamente al 21,9 % p/v

10 cc. de una solución acuosa molar de malonato de sodio e hidrógeno (solución de  $\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_4\text{Na} \cdot \text{H}_2\text{O}$  aproximadamente al 14,4 % p/v.

Agua para hacer 100 cc.

15 Una tela de rayón de viscosa hilada se sumergió entonces en esta solución de impregnación y se trató en la forma descrita en el ejemplo 3. El tejido resultante poseía buena resistencia al arrugado y buena resistencia al lavado de la resina.

20 EJEMPLO 7.

Obtención de resistencia al arrugado.

Empleo de un sistema catalizador que no sea de fosfato. y una solución de impregnación sin amoníaco.

25 Se preparó una solución de impregnación mezclando  
juntamente:

30 cc. de un precondensado preparado como en el ejemplo 3.

10 cc. de una solución acuosa molar de cloruro cálcico



228150

(solución  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  aproximadamente al 21,9 % p/v  
10 cc. de una solución acuosa molar de malato de  
sodio e hidrógeno (solución de  $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_5\text{Na} \cdot \text{H}_2\text{O}$  apro-  
ximadamente al 17,4 % p/v)

5 Agua para hacer 100 cc.

Una tela de rayón de viscosa hilado se sumergió en  
esta solución de impregnación y se trató de la manera des-  
crita en el ejemplo 3. El tejido resultante poseía buena  
resistencia al arrugado y buena resistencia al lavado de  
la resina.

10

#### EJEMPLO 8.

##### Obtención de resistencia al arrugado

##### Empleo de un agente formador de complejos

Se preparó una solución de impregnación mezclando  
juntamente:

15

30 cc. de un precondensado preparado como en el  
ejemplo 3.

5 cc. de una solución acuosa molar de cloruro de  
estroncio (solución de  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  aproximadamente  
al 26,7 % p/v.)

20

5 cc. de una solución acuosa molar de fosfato de  
sodio dihidrógeno (solución de  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  apro-  
ximadamente al 15,6 % p/v)

3 cc. de una solución acuosa medio molar de la sal  
disódica del ácido cicloexilen-diamina tetra-acético  
(solución de  $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2\text{Na}_2$  aproximadamente al 19,5 %  
p/v.

25



220150

Agua para hacer 100 cc.

5 Un tejido de rayón de viscosa hilado se sumergió entonces en esta solución de impregnación y se trató en la forma descrita en el ejemplo 3. El tejido resultante poseía buena resistencia al arrugado y buena resistencia al lavado de la resina.

EJEMPLO 9.

Obtención de resistencia al arrugado.

Empleo de un agente formador de complejos

10 Se preparó una solución de impregnación mezclando juntamente:

30 cc. de un precondensado preparado como en el ejemplo 3.

15 10 cc. de una solución acuosa molar de cloruro opal- cico (solución  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  aproximadamente al 21,9 % p/v.

10 cc. de una solución acuosa molar de fosfato de sodio dihidrógeno (solución de  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  aproximadamente al 15,6 % p/v.)

20 22 cc. de una solución acuosa medio molar de la sal de magnésico disódica del ácido etilendiamina tetra- acético (solución de  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_2 \text{MgNa}_2$  aproximadamen- te al 17,9 % p/v.)

Agua para hacer 100 cc.

25 Una tela de rayón de viscosa hilado se sumergió enton- ces en esta solución de impregnación y se trató en la forma descrita en el ejemplo 3. El tejido resultante poseía buena resistencia al arrugado y buena resistencia al lavado de la



229150

resina.

EJEMPLO 10.

Obtención de resistencia al arrugado.

Empleo de un agente formador de complejos, efectuando el curado a 100°C.

5

Se preparó una solución de impregnación mezclando juntamente:

30 cc. de un precondensado preparado como en el ejemplo 3.

10

5 cc. de una solución acuosa molar de cloruro cálcico (solución de  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  aproximadamente al 21,9 %

5 cc. de una solución acuosa molar de fosfato de sodio dihidrógeno (solución de  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  aproximadamente al 15,6 % p/v.)

15

8 cc. de una solución acuosa cuarto molar de la sal disódica del ácido etilendiamina tetra-acético (solución  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  aproximadamente al 9,3 % p/v.)  
Agua para hacer 100 cc.

20

Una tela de rayón de viscosa hilado se sumergió entonces en esta solución de impregnación y se trató en la forma descrita en el ejemplo 3, excepto que el curado se llevó a cabo durante tres minutos a 100°C. en vez de tres minutos a 140°C. El tejido resultante poseía buena resistencia al arrugado y buena resistencia al lavado de la resina.

25

EJEMPLO 11.

Obtención de resistencia al arrugado.



228150

Empleo de un agente formador de complejos.

Se preparó un precondensado urea-formaldehído como sigue:

5 Se disolvieron 100 gramos de urea en 200 cc. de solución acuosa de formaldehído neutra al 40 % y se añadieron 9 cc. de solución de amoniaco (p.e. 0,88). Esta solución se calentó a reflujo durante tres minutos y se enfrió después rápidamente.

10 Se preparó una solución de impregnación mezclando juntamente:

60 cc. de la solución precondensada anterior  
10 cc. de una solución acuosa molar de cloruro cálcico (aproximadamente 21,9 % p/v de  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ).  
15 10 cc. de una solución acuosa molar de fosfato de sodio dihidrógeno (aproximadamente 15,5 % p/v de  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ).

4 cc. de una solución acuosa molar de nitrilotriacetato de disodio e hidrógeno (aproximadamente 26,7 % de  $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6\text{NNa}_2$ )

20 Una tela de rayón de viscosa hilado se sumergió en esta solución de impregnación, se hizo pasar a través de una calandra ajustada para dejar 110 % (calculado sobre el peso de tejido seco) de la solución sobre el tejido y se secó a 60°C. El tejido seco se calentó durante tres minutos a 140°C, se  
25 lavó en una solución acuosa de 0,25 % de jabón y 0,25% de carbonato sódico, se aclaró, escurrió y secó. El tejido resultante poseía buena resistencia al arrugado y buena resistencia



228150

al lavado de la resina.

EJEMPLO 12.

Obtención de resistencia al arrugado.

Empleo de metilol melamina.

5 Se tomaron 75 cc. de solución de formaldehído co-  
mercial al 40 % p/v y se añadieron 5 cc. de sosa cáustica  
acuosa al 4 % p/v para hacer el pH de la mezcla resultante  
10,2.

10 Se añadieron 42 g. de melamina mientras la mezcla  
se agitaba mecánicamente y a continuación se añadieron 280  
cc. de agua a una temperatura de 50°C. continuándose la agi-  
tación mecánica a tal velocidad que no se sedimente melami-  
na sólida y hasta que la melamina se haya disuelto. La solu-  
ción resultante, que estaba ligeramente turbia, se ajustó a  
15 pH 8,0 por adición de ácido clorhídrico diluido y se filtró  
entonces a través de una tela completando el filtrado hasta  
un volúmen total de 500 cc. lo que dió una solución que con-  
tenía 14 % p/v de sólidos.

20 Se tomaron 70 cc. de esta solución, se añadieron 1 1/2  
g. de fosfato de sódio dihidrógeno ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) disueltos  
en 10 cc. de agua y 2 1/2 g. de sal de Epsom ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )  
disueltos en 10 cc. de agua, y el volúmen total se completó  
hasta 100 cc. con agua. Se sumergió en esta solución una  
tela de rayón de viscosa hilado, se prensó a través de una  
25 calandra que exprimía el agua hasta un 115 % y se secó a una  
temperatura de unos 60°C. Una vez seco, el tejido impregna-  
do se calentó en un horno durante tres minutos a 145°C. para



229150

efectuar el curado. Después de la calefacción, el tejido se lavó durante dos minutos en una solución acuosa de 1/4 % p/v de jabón y 1/4 % de carbonato sódico a una temperatura de 80°C y después en agua caliente y fría, y a continuación se secó.

El tejido resultante poseía buena resistencia al arrugado y contenía 8 % de resina.

EJEMPLO 13.

Obtención de resistencia al arrugado.

Empleo de metilol-melamina metilada.

7,5 d. de un precondensado comercial melamina-formaldehído, vendido con el nombre de Aerotex y que contenía un 80 % p/v de sólidos, se disolvieron en 50 cc. de agua. A esta solución se añadieron 1 y 1/2 g de fosfato de sodio dihidrógeno ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) disueltos en 10 cc. de agua y 2 y 1/2 de sal de Epsom ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) disueltos en 10 cc. de agua y la mezcla resultante se completó a un volumen total de 100 cc. por adición de agua.

Una tela de rayón de viscosa hilado se impregnó con la solución anterior, se prensó a través de una calandra que exprimía el agua hasta un 110 % y se secó a una temperatura de 60°C. Después de seca, la tela se calentó en un horno durante tres minutos a 160°C. y se lavó durante dos minutos en una solución acuosa que contenía 1/4 % p/v de jabón y 1/4 % p/v de carbonato sódico y después en agua caliente y fría. Después de seco, el tejido resultante contenía 4,5 % de resina



y poseía buena resistencia al arrugado.

229 150

EJEMPLO 14.

Obtención de resistencia al arrugado por impregnación sucesiva con DOS soluciones.

5 Una tela de rayón de viscosa hilado se sumergió en una solución decimolar de fosfato de sódio dihidrógeno (solución de  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  aproximadamente a 1,55 % p/v) se hizo pasar a través de una calandra ajustada para dejar unos 100% (calculado sobre el peso de tela seca) de la solución sobre  
10 el tejido y se secó a 60°C.

Se preparó una solución de impregnación mezclando juntamente:

500 cc. de un precondensado preparado como en el ejemplo 2.

15 100 cc. de una solución acuosa molar de sulfato magnésico (solución de  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  aproximadamente al 24,6 % p/v)

Agua para hacer 1.000 cc.

20 El tejido seco se sumergió entonces en esta solución de impregnación y se trató en la forma descrita en el ejemplo 5. El tejido resultante poseía buena resistencia al arrugado y resistencia al lavado de la resina.

EJEMPLO 15.

25 Obtención de resistencia al arrugado; comparación de una solución de impregnación que contiene un amortiguador con una solución de impregnación que no contiene amortiguador.



229150

Se prepararon dos precondensados de urea-formaldehído como sigue:

A. 200 cc. de solución acuosa neutra de formaldehído al 40 %

5 100 g. de urea.

1,7 g. de borax

se mezclaron y dejaron estar durante la noche

B. 200 cc. de solución acuosa neutra de formaldehído al 40 %.

10 100 g. de urea

se mezclaron juntos y se dejaron estar durante la noche.

Se prepararon dos soluciones de impregnación como sigue:

I. Se mezclaron los siguientes ingredientes:

15 300 cc. de precondensado A,

100 cc. de una solución acuosa normal de fosfato de magnesio dihidrógeno (solución  $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$  al 12,7 % p/v ).

y agua para hacer 1.000 cc.

20 II. 300 cc. de precondensado B,

100 cc. de una solución acuosa normal de fosfato de magnesio dihidrógeno (solución  $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$  al 12,7 % p/v).

y agua para hacer 1.000 cc.

25 Una muestra de una tela de rayón de viscosa hilado se sumergió en la solución de impregnación I, se hizo pasar a



229150

través de una calandra que exprimía el agua hasta un 100 %  
y se secó a una temperatura de 60°C. Una vez seco, el tejido  
impregnado se calentó en un horno durante tres minutos a  
14°C para efectuar el curado. Después de la calefacción, el  
5 tejido se lavó en una solución acuosa de 0,25 % de jabón  
y 0,25 % de carbonato sódico, se aclaró, escurrió y secó.  
El tejido resultante poseía buena resistencia al arrugado  
y resistencia al lavado de la resina.

Otra pieza de un tejido de rayón de viscosa hilado  
10 semejante se sumergió en la solución de impregnación II y  
se trató de una manera totalmente análoga a la anterior.  
Este último tejido poseía también buena resistencia al  
arrugado y resistencia al lavado de la resina.

Las estabilidades de las dos soluciones de impreg-  
15 nación obtenidas como en el ejemplo I, fueron respectiva-  
mente 40 horas a 1 y 1/2 horas.

EJEMPLO 16.

Obtención de deslustre por concentración.

Se preparó un precondensado urea-formaldehído como  
20 sigue:

100 g. de urea

200 cc. de solución de formaldehído, neutralizada  
a pH 7,0.

Estos se mezclaron juntos y se dejó estar durante  
25 la noche. A la mañana siguiente la mezcla se calen-  
tó suavemente hasta que la solución de las metilol-  
ureas, que se habían separado durante la noche, fué



229 150

completa, añadiendo un volumen igual de agua a la solución.

Se tomaron 60 cc. de esta solución. Se añadieron 15,6 cc. de una solución acuosa al 10 % de fosfato de sodio dihidrógeno ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), 11,1 cc. de una solución acuosa al 10 % de cloruro cálcico y 13,3 cc. de agua.

Una pieza de raso de 10 lizos 5 cabos, que tiene una urdimbre de filamento de rayón de viscosa y una trama de rayón de viscosa hilado, se embebió en la solución anterior, se hizo pasar a través de una calandra que exprimía el agua hasta un 110 % y se secó durante 75 minutos a 34°C. , en una atmósfera que tenía una humedad relativa de un 67 %.

Después de seco, el tejido se calentó en un horno durante tres minutos a 140°C. se lavó entonces durante 5 minutos a 80°C. en una solución de 0,25 % de jabón y 0,25 % de carbonato sódico y, después de lavar para eliminar el jabón y carbonato sódico, se secó. El tejido resultante poseía un notable aspecto mate, deslustrado.

Una pieza de tejido similar, impregnada en una solución de 60 cc. de precondensado, 15,6 cc. de solución al 10 % de fosfato de sodio dihidrógeno ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) y 24,4 cc. y 24,4 cc. de agua, secada, lavada y tratada como la anterior, no presentó ningún grado de deslustre.

#### EJEMPLO 17.

Producción de deslustre por calefacción.

60 cc. de solución diluida de precondensado urea-formaldehído, preparada como en el ejemplo 16, se mezcla-



229150

ron con 20 cc. de una solución acuosa molar de sulfato magnésico y 20 cc. de solución acuosa molar de fosfato de sodio dihidrógeno.

5 Una pieza de raso de 10 lizos 5 cabos, que tiene una urdimbre de filamento de rayón de viscosa y una trama de rayón de viscosa hilado, se embebió en esta solución y se hizo pasar a través de una calandra que exprimía el agua hasta un 110 %. El tejido exprimido se hizo pasar durante un minuto por una atmósfera de 100 % de vapor a la presión atmosférica. El tejido  
10 resultante se secó y se calentó en un horno durante tres minutos a 140°C. Después de la calefacción, el tejido se lavó durante 5 minutos en una solución de 0,25 % de jabón y 0,25 % de carbonato sódico a 80°C y, después de eliminar por lavado el jabón y carbonato sódico, se secó.

15 El tejido resultante tenía un buen aspecto mate deslustrado.

Una pieza similar de tejido, impregnada en una solución de 60 cc. de precondensado, 20 cc. de solución acuosa molar de fosfato de sodio dihidrógeno y 20 cc. de agua, no presentó  
20 ningún grado de deslustre cuando se trató con vapor y se trató después como la anterior.

EJEMPLO 18.

Obtención de estampados brillantes sobre un fondo.  
sin brillo por simple impregnación.

25 Una pieza de raso de 10 lizos 5 cabos, que tiene una urdimbre de filamento de rayón de viscosa y una trama de rayón de viscosa hilado, se estampó con una pasta de estamper de la composición siguiente:



229 150

20 % de British gum D26.

8% de fosfato trisódico.

2,5 % de Formosul

5 % de urea

3 % de glicerina

5 % de color (Caledon, Jade Green XN200)

Volúmen hasta 100, con agua

5

10

15

20

25

Después de seco, el tejido se hace pasar a través de una calandra de dos rodillos, estando enrollado el cilindro inferior con una tela de lana y estando dispuesta la mitad inferior del citado rodillo para sumergirse en una cuba que contiene una solución acuosa de sulfato magnésico ( $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ) al 15 %, fosfato de sodio dihidrógeno al 9 % ( $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ ), y 23 % de contenido en sólidos de un precondensado urea-formaldehído, preparado como se describió en el ejemplo 16, estando ajustada la presión de la calandra y la cantidad de tela de lana enrollada de tal manera que la calandra ceda al tejido el 86 % de agua calculada sobre el peso seco de la tela, cuando la cuba contiene agua. Después de pasar a través de la calandra, se trató inmediatamente con vapor durante 1 minuto a una temperatura de 100°C, se secó y se calentó durante tres minutos a 140°C. La muestra se sumerge en solución de perborato sólido al 0,2 % a 20°C. durante 20 minutos, se lava y se sumerge en ácido clorhídrico al 3/4 % durante 15 minutos para asegurar la recuperación del brillo en las superficies estampadas. El tejido se lavó y se hirvió durante 1 1/2 ho-



229 150

5 ras en una solución acuosa de 1/4 % de jabón, 1/4 de carbonato sódico para separar el color y deslustrador desprendido y a continuación se lavó en agua caliente y se secó. Después se secó, se observó que el tejido tenía superficies estampadas coloreadas brillantes sobre un fondo sin brillo, y poseía buena resistencia al arrugado sobre las dos superficies, brillante y deslustrada.

EJEMPLO 19.

10 Obtención de planchas incombustibles y cubiertas aislantes del calor.

15 Se obtuvo un jarabe aglutinante de resina urea-formaldehído disolviendo 120 g. de urea en 280 g. de solución comercial de formaldehído al 40 % p/v que se había llevado previamente a pH 7 con solución de sosa cáustica diluida. Una vez que la urea se ha disuelto completamente, se añadieron con agitación 6 cc. de solución de sosa cáustica al 10 % p/v y cuando la adición fué completa, se añadieron 5 cc. de solución de amoníaco (peso específico 0,880), continuándose la agitación hasta que fué completa la adición de la  
20 solución amoniacal. La solución resultante se calentó a reflujo durante 2 horas y se dejó enfriar. Una vez fría, se midió el pH que se encontró ser 7,84. El pH de la solución se ajustó a 7,4 por adición de ácido acético diluido (al 24 % p/v y se concentró entonces a presión reducida hasta que se  
25 eliminaron 55 cc. de agua, teniendo cuidado de evitar que se eleve la temperatura de la solución por encima de 45°C. durante la concentración.



229150

El jarabe resultante se filtró a través de una capa de lana de vidrio para separar trazas ligeras de sólido en suspensión.

5 A 45 cc. del jarabe aglutinante anterior se le añadieron 5 cc. de una solución acuosa al 11 % p/v de fosfato de magnesio dihidrógeno ( $Mg(H_2PO_4)_2$ ) y la mezcla resultante que se agitó para asegurar la uniformidad de la misma, se utilizó para impregnar completamente una capa floja de fibras de vidrio. Después de la impregnación, la capa de fibras de vidrio se intercaló entre dos capas de tela de algodón y el conjunto se colocó en el tambor de una centrífuga de 23 c de diámetro y se hizo girar a una velocidad de 2.200 revoluciones por minuto durante 30 segundos, al cabo de cuyo tiempo las fibras estaban solamente humedecidas con el jarabe. El conjunto se separó, las capas de algodón se desprendieron de la capa de fibra de vidrio y la última se secó a 40°C y se dividió en dos porciones.

15 La primera porción se colocó en una prensa de calefacción y se comprimió durante 10 minutos a 160°C, aplicando una presión de 10 kgs. por centímetro cuadrado. Cuando se eliminó la presión se encontró que la capa se había transformado en una plancha dura muy adecuada para su empleo como protección incombustible.

20 La segunda porción se colocó sobre una rejilla de alambre en un horno de calefacción provisto de un ventilador para conseguir una eficaz circulación de la atmósfera del horno, y se calentó durante 6 minutos a 140°C. Al final



229150

5 de este periodo se secó la capa encontrándose que era un conglomerado poroso, elástico, no pegajoso, del que no se desprenden fibras fácilmente y estaba en una forma muy adecuada para su utilización en el aislamiento del calor; incluso cuando se sumerge en agua hirviendo durante diez minutos, no se desintegra.

EJEMPLO 20.

Laminado de algodón para filtración.

10 Un jarabe aglutinante de urea-formaldehído, catalizado por fosfato de magnesio dihidrógeno, preparado como en el ejemplo 19, se utilizó para impregnar completamente una capa de algodón en rama suelto. Después de la impregnación, la capa de algodón en rama se intercaló entre capas de tela de algodón y se centrifugó durante treinta  
15 segundos en un tambor de centrifuga de 23 cm. de diámetro girando a 2.200 revoluciones por minuto. Después del centrifugado, se sacó el conjunto y las telas protectoras de algodón se desprendieron de la capa de algodón en rama y ésta se secó a 40°C y se calentó durante seis minutos entre planchas calentadas, aplicándose la presión de 0,84 kg. por  
20 centímetro cuadrado. Al final de este periodo se separó la capa encontrándose que se había convertido en una lámina delgada, porosa, elástica, muy adecuada para su empleo en filtración, que no se desintegra incluso después de 10 minutos de inmersión en agua hirviendo.  
25

EJEMPLO 21.

Papel laminado cruzado.

Un jarabe aglutinante de urea-formaldehído, cataliza-



229150

do por fosfato de magnésio dihidrógeno, preparado como en el ejemplo 19, se utilizó para impregnar hojas de papel "crepé". El líquido superficial en exceso se separó haciéndolas pasar a través de una calandra de tipo doméstico de 33 cm. Después de exprimidas se secaron a 40°C. y después de secas, se amontonaron 11 hojas una encima de la otra, de tal manera que la dirección del rizado en hojas adyacentes formara ángulos rectos. El montón resultante se curó en una prensa con calefacción durante 45 minutos a una temperatura de 150°C. y a una presión de 10 Kgs. por centímetro cuadrado

Después de sacarlo de la prensa, se encontró que el papel se había convertido en una plancha delgada que se parecía mucho a la chapa de madera y que permanecía prácticamente inalterada después de una inmersión en agua hirviendo durante 30 minutos.

#### EJEMPLO 22.

##### Preparación de polvo de moldeo.

Una cantidad de papel como la utilizada en el ejemplo 21 se hirvió durante una hora en media en solución de ácido clorhídrico H/10 (0,365 % p/v) para separar el material aglutinante, y la masa resultante se dejó estar. Se decantó el líquido que sobrenada y la masa celulósica residual se lavó con amoníaco diluido hasta neutralidad y después con agua para separar todas las trazas de sales amónicas. La celulosa se secó entonces a 80°C. Se mezclaron 55 g. de celulosa seca con 45 cc. de jarabe aglutinante como el preparado en el ejemplo 19, en el cual se había di-



229150

suelto previamente un gramo de sal de Epsom ( $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ) y un g. de fosfato de sodio dihidrógeno ( $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ ). La mezcla resultante se mezcló totalmente, se secó durante dos horas a  $80^{\circ}C$ . y se trituró hasta dar un polvo fino. Una muestra del polvo del moldeo resultante se colocó entre 2 planchas engrasadas con silicona y se calentó en una prensa durante cinco minutos a  $140^{\circ}C$ . y una presión de 280 kgs. por centímetro cuadrado. Al sacarlo de la prensa se encontró que el polvo se había convertido en una lámina parda dura, translúcida que incluso después de sumergirla durante dos minutos en agua caliente, seguida de secado, poseía una resistencia eléctrica de algunos cientos de megohmios con una separación de electrodos de menos de un milímetro.

EJEMPLO 23.

Contrachapeado aglutinado con resina.

Se preparó un jarabe aglutinante fenol-formaldehído disolviendo 180 g. de fenol en 150 cc. de formaldehído comercial al 40 % p/v. Cuando la solución de fenol fué completa, se añadieron 40 cc. de solución de sosa cáustica al 40 % p/v y la mezcla se dejó estar a temperatura ambiente durante 16 horas. Al final de este periodo se neutralizó el jarabe resultante a pH 7,0 con ácido clorhídrico concentrado y se extrajo entonces con éter y la solución etérea se evaporó a presión reducida hasta que no se pudo eliminar más éter.

Se tomaron dos muestras de 10 cc. del jaraba aglutinante fenol-formaldehído anterior y se añadió a una muestra 0,5 g. de perclorato magnésico cristalizado y a la otra mues-



228 150

tra 0,5 g. de fosfato de sodio dihidrógeno cristalizado. Las  
muestras se agitaron entonces y se dejaron estar durante  
media hora. Al final de este periodo la muestra que conte-  
nía fosfato de sódio dihidrógeno se decantó, dando una solu-  
5 ción clara a la que se denominará solución A. La mezcla que  
contenía perclorato magnésico se decantó, dando una solución  
clara que se denominará solución B.

Volúmenes iguales de soluciones A y B se mezclaron  
y se dejaron estar, no presentando al cabo de algunas horas  
10 signos de depositar ningún precipitado sólido.

Se tomaron dos chapas de madera, una pintada por un  
lado con solución A y la otra pintada por un lado con solu-  
ción B. Se colocaron entonces las dos chapas una encima de  
la otra con sus caras tratadas en contacto y colocadas de  
15 tal manera que las vetas de la madera de las dos chapas  
formaran ángulos rectos una con otra. Las dos piezas se co-  
locaron en una prensa calentada y se curaron durante 10 mi-  
nutos a 180°C. aplicando una presión de 35 kgs. por centí-  
metro cuadrado. Al final de este periodo se encontró que las  
20 chapas se habían unido firmemente la una a la otra, siendo  
la unión de tal naturaleza, que después de hervir las cha-  
pas en agua durante diez minutos, no pudo apreciarse ningún  
deterioro de la unión.

EJEMPLO 24.

25 Fibras de rayón de viscosa aglutinadas sin tejer.

Una capa delgada de fibra cortada de rayón de vis-  
cosa cardada con un peso de 40 gramos por metro cuadrado se



229150

intercaló entre dos capas de tela de algodón y se hizo pasar a través de una calandra cuyo rodillo inferior estaba envuelto con un material de lana y que se sumergía en una tina de jarabe aglutinante de urea-formaldehído como el  
5 preparado en el ejemplo 19. La envoltura de lana se ajustó de tal manera que el peso del jarabe trasladado a la capa intercalada de fibra de viscosa fué 80 % del peso seco de la viscosa y la última se secó a 60°C. Una vez seca, la viscosa tratada se dividió en dos partes.

10 Se tomó la primera parte y se curó entre las planchas cubiertas de papel de una prensa caliente durante 15 minutos a 150°C, aplicando una presión de 70 kgs. por centímetro cuadrado. La capa delgada de fibra cortada de viscosa resultante era una masa pegajosa que se desintegró fácilmente al manejarla.  
15

Se tomó la segunda parte y se pulverizó con una solución acuosa al 11 % p/v de fosfato de magnesio dihidrógeno hasta que la capa de viscosa contenía un 8 % de su peso de solución de fosfato de magnesio dihidrógeno. La capa  
20 de viscosa rociada por pulverización se secó a 60°C. y a continuación se curó entre las planchas cubiertas de papel de una prensa caliente, durante 15 minutos a 130°C., aplicando una presión de 70 kgs, por centímetro cuadrado. La capa delgada de viscosa resultante era un material no pegajoso análogo al papel, seco, que no se desintegra después de sumergirlo 15 minutos en agua hirviendo.  
25

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en



7 MAR

229150

Inglaterra, bajo el número 14.575, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

-----  
-----N O T A-----  
-----

5 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Patenta de Invención en España, por veinte años, son los siguientes:

10 1º.-Un procedimiento para el tratamiento de materiales fibrosos, caracterizado porque dicho material fibroso se impregna con una solución en un disolvente ionizante de los ingredientes de una resina aldehídica cuya formación se cataliza por ácido, conteniendo dicha solución, en disolución, una sal ácida de un ácido poli-  
15 básico, que tenga una constante de disociación primaria en agua no menor de  $10^{-6}$ , con un metal del que precipite antes que la mencionada sal, por separación del disolvente y/o por calefacción de la solución, una sal



228150

menos ácida con el mismo ácido polibásico, y a continuación se seca.

5 2º.- Un procedimiento para el tratamiento de materiales fibrosos, caracterizado porque dicho material fibroso se impregna con una solución en un disolvente ionizante de los ingredientes de una resina aldehídica cuya formación se cataliza por ácido, conteniendo dicha solución, en disolución, una sal ácida de un ácido polibásico, que tenga una constante de disociación primaria en agua no menor de  $10^{-6}$ , con un metal del que precipite una sal menos ácida con el mismo ácido polibásico antes que la mencionada sal ácida por separación del disolvente y/o calefacción de la solución, y a continuación se somete a un secado y calefacción efectuando con ello la condensación de los ingredientes formadores de resina sobre o dentro, o sobre y dentro de las fibras.

10 3º.- Un procedimiento como el reivindicado en las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque los ingredientes de una resina aldehídica son los de una resina amino-aldehídica.

15 4º.- Un procedimiento como el reivindicado en las reivindicaciones 1, 2 ó 3, caracterizado porque el ácido polibásico es ácido ortofosfórico.

20 5º.- Un procedimiento como el reivindicado en la reivindicación 4, caracterizado porque el metal es magnesio, calcio o bario.

25 6º.- Un procedimiento para el tratamiento de un



229 150

material fibroso, caracterizado porque dicho material fibroso se impregna con una solución en un disolvente ionizante de los ingredientes de una resina aldehídica cuya formación se cataliza por ácido, conteniendo la mencionada solución, en disolución, una sal ácida de un ácido polibásico que tenga una constante de disociación primaria en agua no menor de  $10^{-6}$ , y asimismo una sal con un ácido más energético que el citado ácido polibásico, de un metal del cual se separe de la solución una sal menos ácida del citado ácido polibásico antes que la sal ácida del citado metal con el mencionado ácido polibásico, por eliminación de disolvente y/o por calefacción de la solución, y después de ello se seca.

72.- Un procedimiento para el tratamiento de un material fibroso, caracterizado porque dicho material fibroso se impregna con una solución en un disolvente ionizante de los ingredientes de una resina aldehídica, cuya formación se cataliza por ácido, conteniendo dicha solución, en disolución, una sal ácida de un ácido polibásico que tenga una constante de disociación primaria en agua no menor de  $10^{-6}$ , y asimismo una sal con un ácido más fuerte que el citado ácido polibásico, de un metal del cual se separe de la solución una sal menos ácida del citado ácido polibásico antes de la sal ácida de dicho metal con dicho ácido polibásico por eliminación de disolvente y/o por calefacción de la solución, y a continuación se somete a secado y calefacción para efectuar con



229150

ello la condensación de los ingredientes formadores de resina sobre ó dentro, ó sobre y dentro de sus fibras.

5 82.- Un procedimiento como el reivindicado en la reivindicación 7, caracterizado porque los ingredientes de una resina aldehídica son los de una resina aminoaldehídica.

10 92.- Un procedimiento como el reivindicado en la reivindicación 8, caracterizado porque la sal ácida del ácido polibásico es una sal ácida de un metal alcalino o de amonio.

102.- Un procedimiento como el reivindicado en las reivindicaciones 8 ó 9, caracterizado porque el ácido polibásico es ácido ortofosfórico.

15 112.- Un procedimiento como el reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 7 a 10, caracterizado porque la sal de un ácido más enérgico que el ácido polibásico es sulfato o cloruro.

20 122.- Un procedimiento como el reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 7 a 11, caracterizado porque dicho metal es magnesio, calcio o bario.

132.- Un procedimiento como el reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el disolvente ionizante es agua.

25 142.- Un procedimiento como el reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque dicha solución contiene también un agente tampón.



229150

152.- Un procedimiento como el reivindicado en la reivindicación 14, caracterizado porque el disolvente ionizante es agua y el agente tampón es borax.

5 162.- Un procedimiento como el reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque dicha solución contiene también un agente formador de complejos capaz de formar un complejo soluble con el citado metal.

10 172.- Un procedimiento como el reivindicado en la reivindicación 16, caracterizado porque el disolvente ionizante es agua, el citado metal es magnesio y el agente formador de complejos es ácido etilen-diamina-tetraacético.

15 182.- Un procedimiento como el reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque los ingredientes de una resina aldehídica son urea y formaldehído, o un producto intermedio de condensación de ellos.

20 192.- Un procedimiento como el reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, caracterizado porque los ingredientes de la resina aldehídica son melamina y formaldehído o un producto intermedio de condensación de los mismos.

25 202.- Un procedimiento como el reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el material fibroso es un material textil.

212.- Un procedimiento como el reivindicado en la reivindicación 20, caracterizado porque el material textil



229 150

impregnado se seca primeramente a una temperatura por debajo de 100°C. y se realiza después una cocción a una temperatura por encima de 100°C.

5 22ª.- Un procedimiento como el reivindicado en la reivindicación 21, caracterizado porque antes del secado, el peso de la solución retenida en y sobre las fibras del material textil impregnado es del 80 al 100 % en peso referido al peso del material textil sin impregnar seco.

10 23ª.- Un procedimiento como el reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 20 a 22, caracterizado porque con objeto de producir un efecto de deslustrado, la solución se compone de tal manera que cuando se seca el material impregnado, se sobrepasa la concentración crítica (tal como se ha definido aquí) antes de que el peso de la solución  
15 retenida en y sobre las fibras del material textil se halle por debajo del 40 % en peso referido al peso de material textil seco sin impregnar.

20 24ª.- Un procedimiento como el reivindicado en la reivindicación 23, caracterizado porque la solución está compuesta de tal forma que se sobrepase la concentración crítica (tal como se ha definido aquí) antes de que el peso de la solución retenida en y sobre las fibras del material textil impregnado descienda por debajo del 60 % referido al peso de material textil seco sin impregnar.

25 25ª.- Un procedimiento como el reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 20 a 22, caracterizado porque la solución está compuesta de tal forma que cuando se



229150

seca el material impregnado, no se sobrepasa la concentración crítica (tal como se definió aquí) hasta después que la cantidad de solución retenida en y sobre las fibras del material textil ha descendido por debajo del  
5 40 % en peso referido al peso de material textil seco sin impregnar.

26º.- Un procedimiento como el reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 20 a 25, caracterizado porque la solución se forma sobre y en el material textil,  
10 efectuando la impregnación en dos fases, comprendiendo la primera fase la impregnación del material textil con una solución de los ingredientes de un producto de condensación aminoaldehídico, que contenga una sal ácida de un  
15 ácido polibásico que tenga una constante de disociación en agua no menor de  $10^{-6}$ , y el secado del material así impregnado, y comprendiendo la segunda fase la impregnación posterior del material textil con una solución de una sal de un ácido más enérgico que el citado ácido polibásico con un metal del que una sal menos ácida con el  
20 citado ácido polibásico se separe de la solución antes que la sal ácida de dicho metal con el citado ácido polibásico, por separación del disolvente y/o por calefacción de la solución.

27º.- Un procedimiento como el reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 20 a 25, caracterizado porque la solución se forma en y sobre el material  
25 textil efectuando la impregnación en dos fases, compren-



229150

diendo la primera fase la impregnación del material textil con una solución que contenga los ingredientes de un producto de condensación aminoaldehídico y una sal ácida metálica y el secado del material impregnado, y comprendiendo la segunda fase la impregnación posterior del material textil con una solución de una sal ácida de un ácido polibásico que tenga una constante de disociación en agua no menor de  $10^{-6}$ , y en el que la sal metálica contenida en la solución utilizada en la primera fase es una sal de un ácido más enérgico que el ácido polibásico empleado en la segunda fase con un metal del que una sal menos ácida del citado ácido polibásico se separe de la solución antes que la sal ácida de dicho metal con el citado ácido polibásico, por eliminación del disolvente y/o calefacción de la solución.

28º.- Un procedimiento para la producción de laminados de material fibroso, caracterizado porque una superficie de una primera lámina de material fibroso se recubre con un líquido acuoso que contenga los ingredientes de una resina aldehídica cuya formación se cataliza por ácido, juntamente, en solución, con una sal ácida de un ácido polibásico que tenga una constante de disociación primaria en agua mayor de  $10^{-6}$ , una superficie de una segunda lámina de material fibroso se recubre con un líquido acuoso que contenga la misma resina aldehídica juntamente, en solución, con una sal de un ácido más enérgico que el citado ácido polibásico con un metal del que una sal menos



229150

5      ácida del citado ácido polibásico se separe cuando se  
evapore agua de una solución acuosa que contiene la ci-  
tada sal ácida del citado ácido polibásico y la mencio-  
nada sal metálica del citado ácido más fuerte que el  
10      mencionado ácido polibásico, antes que la sal ácida del  
citado metal con el mencionado ácido polibásico, y las  
superficies recubiertas de las láminas se ponen en con-  
tacto y las láminas puestas en contacto se someten al  
calor y presión, para efectuar así la unión de las lá-  
minas una con otra.

15      29ª.- Un procedimiento como el reivindicado en  
la reivindicación 28, caracterizado porque la resina  
aldehídica es una resina fenol-formaldehido la sal  
ácida del ácido polibásico es fosfato de sodio y dihi-  
drógeno y la sal metálica de un ácido más enérgico que  
el ácido polibásico es perclorato magnésico.

20      30ª.- Un procedimiento como el reivindicado en  
las reivindicaciones 28 ó 29, caracterizado porque las  
láminas de material fibroso son chapas de madera y porque  
las chapas de madera recubiertas se ponen en contacto  
de tal forma que las vetas de la madera de la primera  
chapa formen ángulos rectos con las vetas de la madera de  
la segunda chapa.

25      31ª.- Un procedimiento para el tratamiento de mate-  
riales fibrosos.

Tal y como se ha descrito en la memoria que an-  
tecede, representado en los dibujos que se acompañan y



229150

con los fines que se ha especificado.

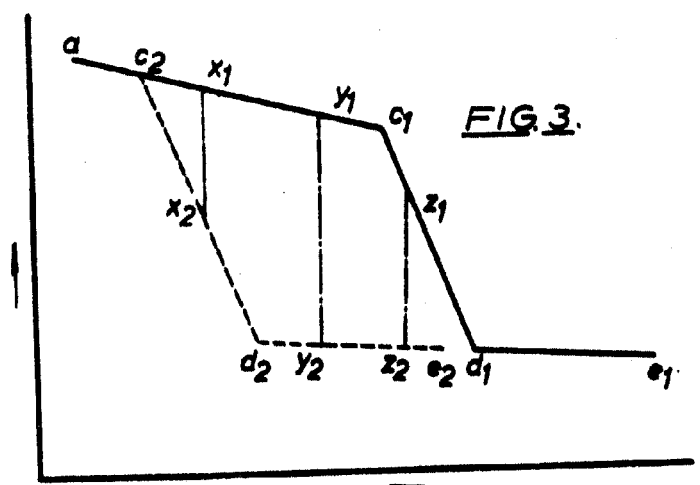
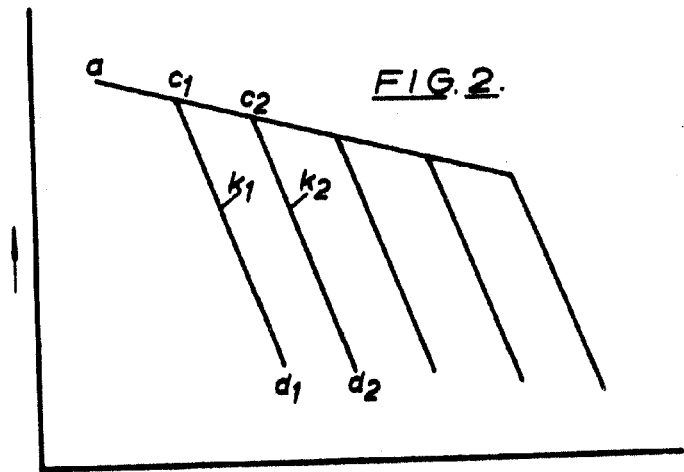
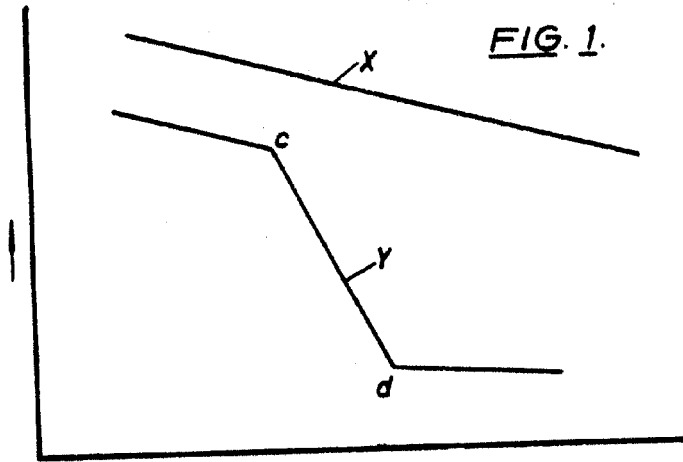
Esta memoria consta de ochenta y ocho hojas escritas por una sola cara.

Madrid, - 7 MAR. 1957

Alberto de Izaburu  
Por Poder

229150

11



*Handwritten signature or initials.*

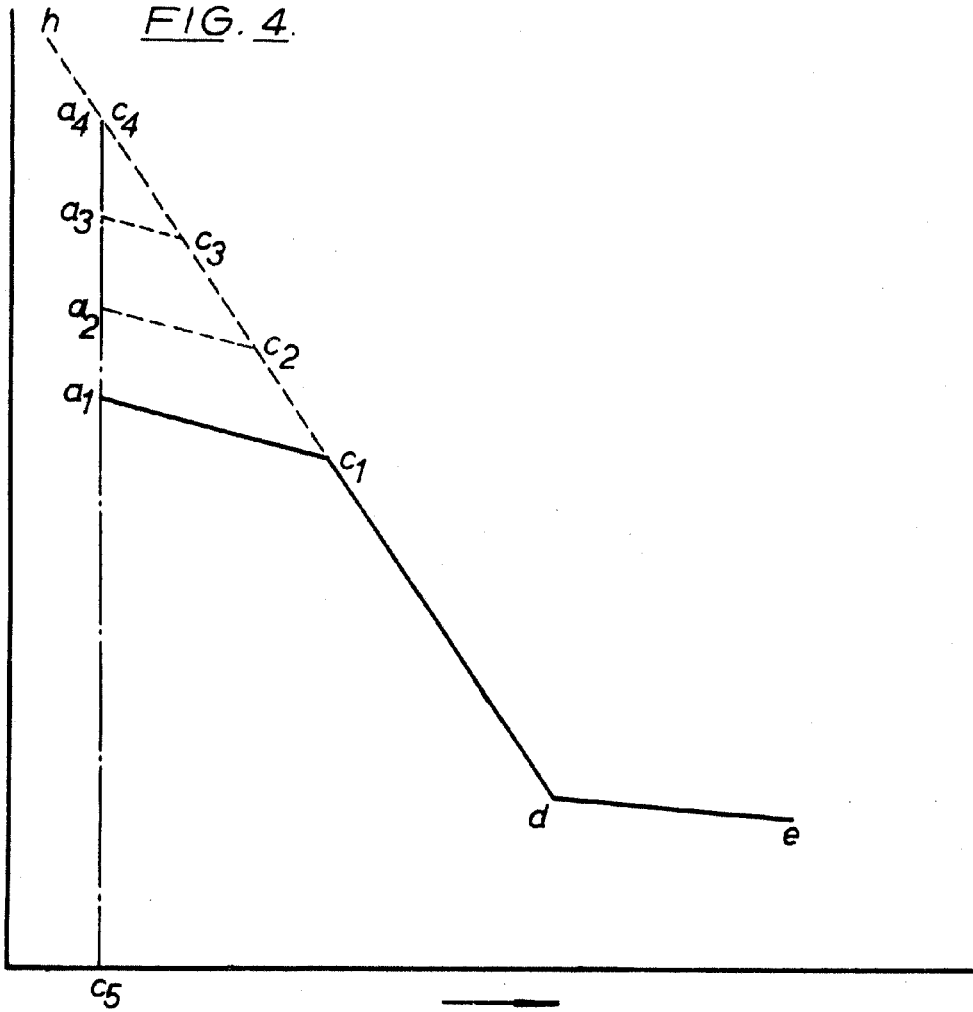
211575

229 50

11



FIG. 4.



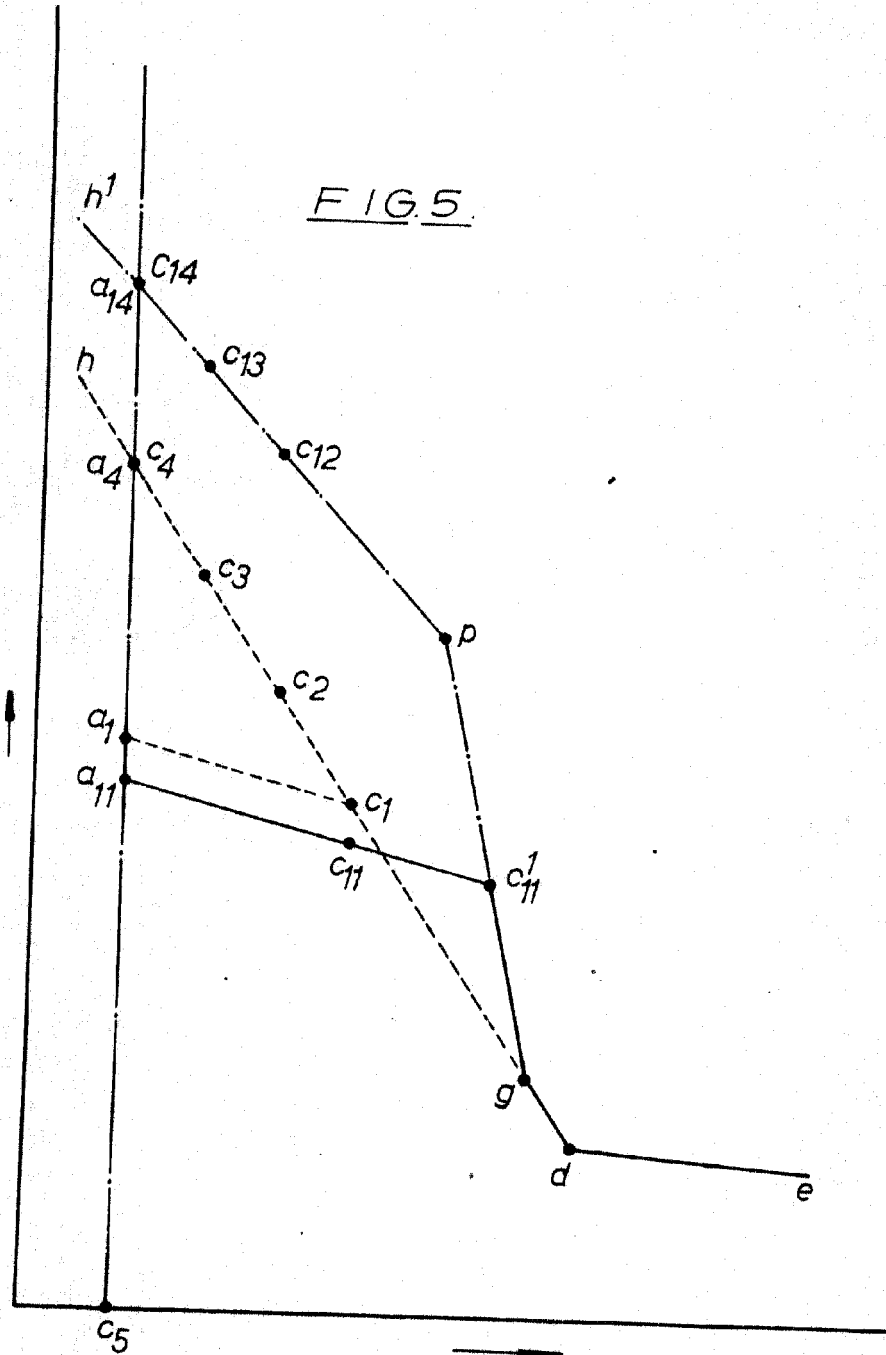
*[Handwritten signature]*

P145.75

229150



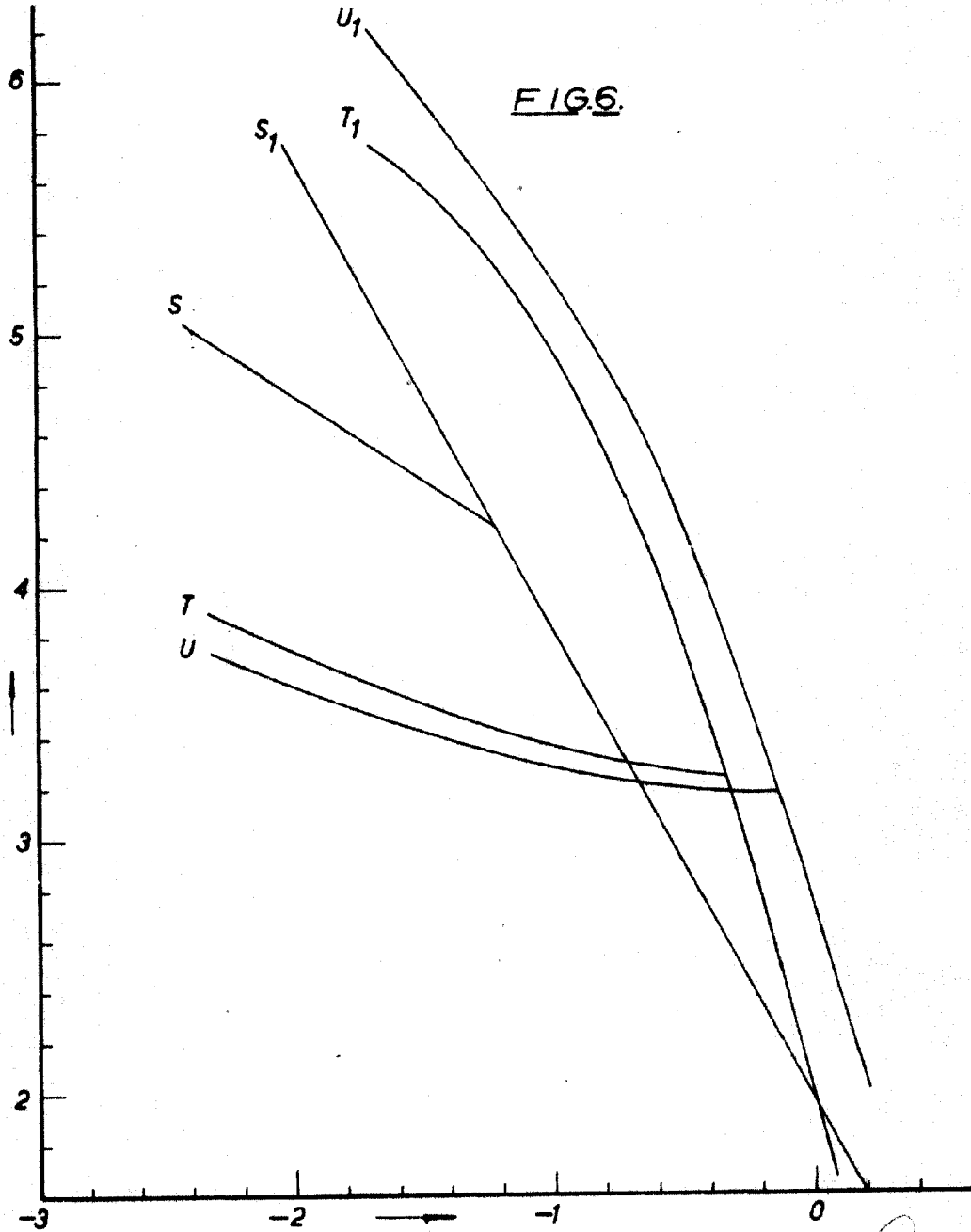
FIG. 5.



Alfonso de...  
*[Handwritten signature]*

P 143/75

229150



*[Handwritten signature]*

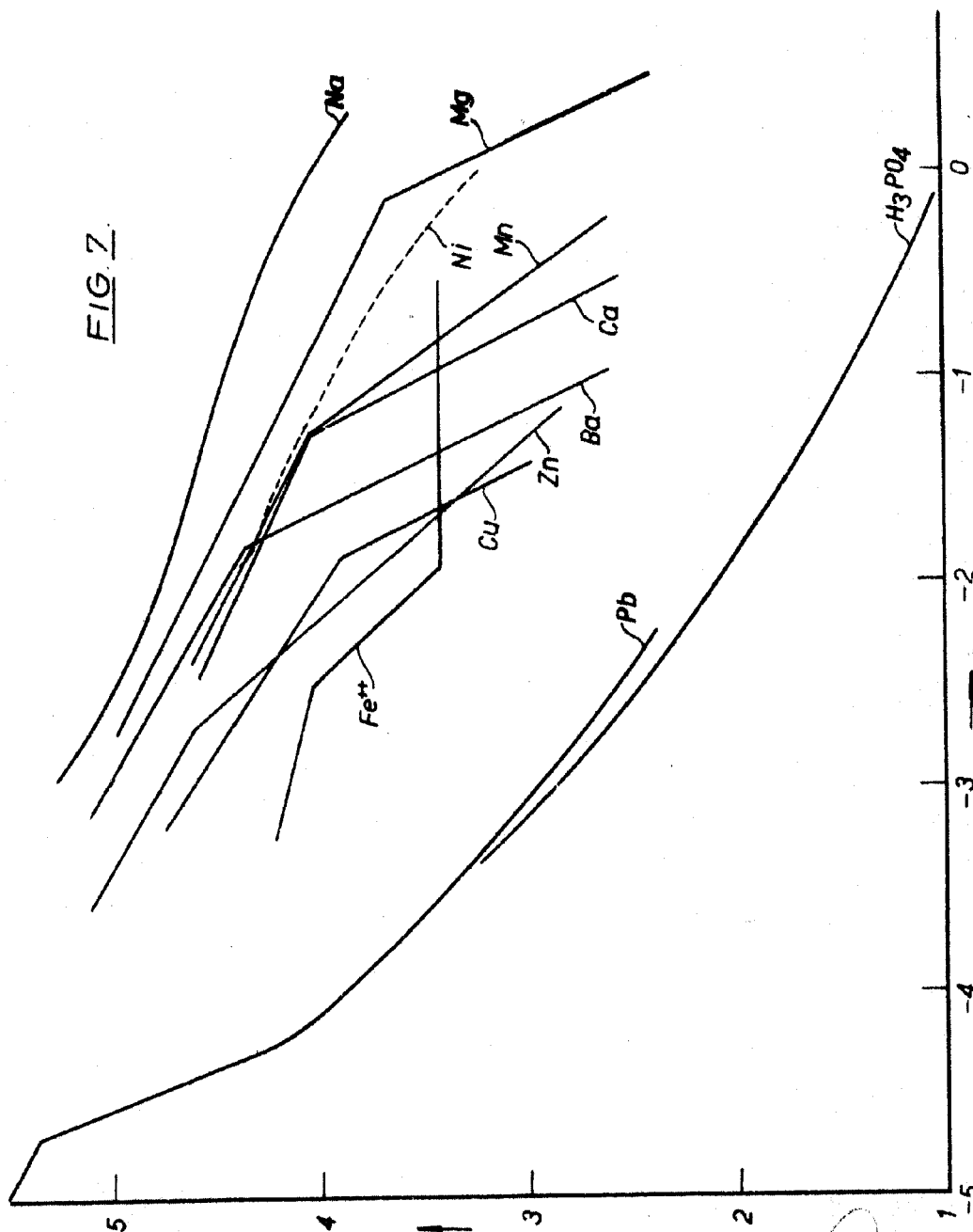
VN  
14575

229150

11 JUN



FIG. 2



Alberto de Elizaburu  
Por Poder.