





24 06 68

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE EMULSIONES DE RESINA, ACUOSAS Y ESTABLES, DEL TIPO DE ACEITE EN AGUA", a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, domiciliada en BASILEA, (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente de invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de emulsiones de resina, acuosas y estables, del tipo de aceite en agua.

- Las emulsiones del tipo de aceite en agua a base de
5. resinas de carbamida endurecibles e hidroinsolubles se conocen ya y se emplean para diversos fines, por ejemplo como adhesivos, aglutinantes e impregnadores en la preparación de las materias fibrosas. Las combinaciones de dichas emulsiones de resinas de carbamida con dispersiones acuosas de polímeros
  10. homólogos o mixtos se han revelado apropiadas especialmente



24 06 6 8

para la fijación de pigmentos en los materiales fibrosos tales como el cuero, el papel y los textiles. En calidad de resinas de carbamida endurecibles e hidroinsolubles se emplean en tal caso productos de condensación obtenidos a base de

- 5. formaldehído, un compuesto con grupos amido que con el formaldehído forma resinas endurecibles y un alcohol no fundamentalmente miscible con el agua. Por lo general se recurre para la composición de las emulsiones a soluciones de dichos productos de condensación en los alcoholes empleados para la condensación,
- 10. con adición en ciertos casos de otros disolventes, como por ejemplo el xilol. En calidad de emulgentes que permiten la formación de emulsiones del tipo de aceite en agua y de la especie indicada, se utilizan, aparte albúminas como la caseína, productos de preferencia desionizados, tales como
- 15. los que se obtienen por reacción de mas de 4 moles de óxido de etileno con 1 mol de un compuesto hidroinsoluble que presenta un resto hidrocarburo de alta magnitud molecular y por lo menos un átomo activo de hidrógeno.

- 20. Se sabe, además, que la composición de emulsiones acuosas estables a base de resinas de carbamida tal como las indicadas ocasiona dificultades considerables. El motivo de ello reside en que los alcoholes presentes en la resina de laca de carbamida perturban la formación de la emulsión y en parte incluso la impiden cuando están presentes en cantidad
- 25. considerable. En los preparados acabados, estos componentes, solubles tanto en la fase oleosa como en la fase acuosa, merman la estabilidad en grado la mayor parte de las veces inadmisibile.

- 30. Por emulsiones acuosas "estables" deben entenderse en el sentido del invento que presentamos las emulsiones que



3

24 06 6 8

- guardadas por tiempo prolongado permanecen invariables, o sea que conservan su dispersidad. Las emulsiones estables pueden guardarse durante algunas semanas hasta a temperaturas de 30 a 50°. En este tiempo deberían experimentar todo lo más las
5. variaciones que pueden eliminarse fácilmente y por completo con la simple agitación. La estabilidad de las emulsiones acuosas de resina de carbamida tiene también importancia en particular en la mezcla con otros sistemas dispersos, como por ejemplo las suspensiones de pigmentos y (o) los retículos
10. o "lattices" de polímeros. En las combinaciones de esta clase las emulsiones inestables tienden fácilmente a la coagulación y a la separación completas, con lo cual son inducidas también total o parcialmente las demás fases dispersas. Los sistemas estables, en cambio, suponiendo igual la carga de las
15. partículas individuales, son miscibles sin merma de la dispersidad, en concentraciones no demasiado elevadas. Sin embargo, muchas veces aparece una estabilidad insuficiente de sistemas dispersos de dos o más fases después de grandes esfuerzos mecánicos, por ejemplo cuando se remueven intensamente o actúan
20. fuertes esfuerzos cortantes, tal como es el caso en el manejo de estas combinaciones de aglutinantes en máquinas de extender o de imprimir. Solamente cuando en dichos casos no aparecen perturbaciones, como coagulaciones, floculaciones, etc., puede hablarse de una estabilidad prácticamente suficiente de tales
25. productos.
- Se ha descubierto ahora que se pueden obtener emulsiones de resina acuosas y estables del tipo de aceite en agua si a una laca de resina a base de un compuesto de metilol
30. eterificado, endurecible e hidróinsoluble derivado de una sustancia de carácter amido que forma con el formaldehído



24 066 8

- aminoplastos endurecibles y un alcohol de baja magnitud molecular con 3 a 7 átomos de carbono y miscible con agua por lo menos en grado limitado, se le extrae en forma prácticamente completa este alcohol miscible con agua por lo menos
5. en grado limitado, mediante extracción con un líquido que no disuelva el compuesto de metilol eterificado de la especie indicada, pero que sea miscible con dicho alcohol por lo menos en grado limitado, y se emulsiona en agua, en presencia de emulgentes, el compuesto de metilol eterificado que se ha
10. extraído.
- En calidad de compuestos de metilol eterificados, hidroinsolubles y endurecibles de la especie indicada entran en consideración los productos que se obtienen, en forma conocida, por eterificación de compuestos de metilol derivados
15. de sustancias de carácter amido que forman con el formaldehído aminoplastos endurecibles, como la guanidina, la diciandiamida, el biuret, la tiourea y en particular la urea, y además de aminotriazinas con por lo menos dos grupos amino primarios reaccionables con el formaldehído, como la benzoguanamina, la acetoguanamina, la formoguanamina y en particular la
20. melamina, con alcoholes de 3 a 7 átomos de carbono, de baja magnitud molecular, miscibles con agua por lo menos en grado limitado, como por ejemplo el propanol, el alcohol amílico, el alcohol hexílico, el ciclohexanol, el alcohol bencílico y
25. en particular el n-butanol. Como sea que en la eterificación se trabaja con un exceso de alcoholes de la indicada especie, se obtienen en ella directamente soluciones de los compuestos de metilol eterificados en los alcoholes miscibles en agua por lo menos en grado limitado, o sea lacas de resina, que se emplean para el procedimiento que exponemos. De acuerdo con el
- 30.



-5- 24 06 6 8

invento se emplean por consiguiente soluciones de tales compuestos de metilol eterificados, hidroinsolubles y endurecibles, derivados de sustancias de carácter amido que forman con el formaldehído aminoplastos endurecibles, en los cuales

5. el átomo de oxígeno de por lo menos un grupo metilol está unido con el resto hidrocarburo de un alcohol, miscible con agua por lo menos en grado limitado, de 3 a 7 átomos de carbono.

En calidad de medios extractores puede servir, muy en general, todo líquido que no disuelva la resina, o sea el

10. indicado compuesto eterificado de metilol, pero que resulte miscible, por lo menos en grado limitado, con los alcoholes indicados, como por ejemplo el n-butanol. Por ejemplo, para resinas de la indicada especie insolubles en hidrocarburos alifáticos son utilizables para medio de extracción las bencinas.

15. Si se remueve la laca de resina con uno de tales medios de extracción y se deja luego reposar el todo durante algún tiempo, se forman dos capas, la superior de las cuales consta de bencina y de una parte del alcohol de solución extraído de la laca de resina, mientras la inferior está formada precisamente de

20. dicha resina extractada. Es fácil de ver que repitiendo varias veces esta operación se puede extraer a la resina, en forma prácticamente completa, el alcohol de la clase indicada más arriba.

De manera análoga puede emplearse también como medio

25. de extracción el agua, lo cual es preferible por motivos evidentes. A pesar de que la mayoría de los alcoholes indicados más arriba, como por ejemplo el n-butanol, sólo son miscibles en grado limitado con el agua, se logra sin más, con grandes cantidades de agua, extraer el alcohol de solución en forma

30. prácticamente cuantitativa. Al mismo tiempo que el alcohol



24 0668

miscible con el agua en grado por lo menos limitado, se extrae a la resina también una parte del formaldehído libre que siempre contiene.

5. Asimismo es posible emplear simultáneamente para el proceso de extracción dos líquidos distintos, en ciertos casos no miscibles entre sí, por ejemplo bencina y agua.

10. La extracción puede efectuarse también, en particular cuando se emplea agua como medio de extracción, en forma continua, según el principio de la contracorriente. Caso de que el alcohol que haya de extraerse sólo sea limitadamente miscible con el agua, es conveniente realizar la extracción de manera que el agua saliente esté casi saturada de este alcohol limitadamente miscible con ella, después de lo cual puede, si conviene, separarse y recuperarse el alcohol.

15. Una forma preferida de trabajo consiste en mezclar bien durante algún tiempo la laca de resina y el agua en un aparato de amasar, por ejemplo en una amasadora basculante de artesa doble (sistema Werner & Pfleiderer), decantar después de un breve reposo la fase acuosa formada, con el alcohol que contiene disuelto, y volver a tratar con agua la fase que la resina. Después de repetir varias veces esta operación se obtiene una resina que se halla prácticamente exenta por completo de los alcoholes de la especie indicada más arriba. Para hacer más fácil la mezcla irreprochable de la resina con el
20. medio de extracción y la consecutiva separación de las fases, en ciertos casos puede efectuarse la extracción a temperatura elevada en las etapas finales.

25. Las resinas que por extracción se han eximido del alcohol de disolución forman, según el grado de condensación logrado en su preparación, masas termoplásticas adhesivas, más
- 30.



- 7 - 24 06 6 8

- o menos viscosas. Las resinas de grado de condensación bajo, que en estado de exención de disolvente tienen una viscosidad relativamente baja, por lo general se dejan emulsionar sin más medidas. Sin embargo, en la mayoría de los casos es conveniente tratar estas resinas con un disolvente apropiado, a fin de facilitar la formación de la emulsión. Como disolventes aptos para esta finalidad cabe citar los líquidos orgánicos de toda clase que poseen buen poder de disolución para la resina pero son insolubles en agua, por ejemplo hidrocarburos como la bencina para lacas, las fracciones de petróleo, el toluol, el xilol, la decahidronaftalina; hidrocarburos halogenados, como el tetracloruro de carbono o el monoclorobenceno, y además alcoholes superiores insolubles en agua, como el n-octanol, y éteres y cetonas superiores, y aún ésteres, como por ejemplo el amilacetato o acetato de amilo. Particularmente interesantes son los ésteres de alto punto de ebullición, como el dioctilftalato o el trifosfato de cresilo, que se conocen como plastificantes típicos para los termoplastos. Se los emplea de preferencia cuando hay que manipular las emulsiones acuosas de resina junto con dispersiones acuosas de polímeros homólogos o mixtos. Siempre que en el procedimiento que exponemos se emplee agua como medio de extracción, el disolvente orgánico de la clase que se ha indicado puede agregarse a la resina antes de la extracción, durante ella o también inmediatamente después de ella.

La emulsificación de las resinas o las soluciones resinosas liberadas de los alcoholes miscibles con agua en grado por lo menos limitado no ofrece dificultades especiales y en general puede efectuarse con los emulgentes usuales, por ejemplo con jabones, oleatos de sulforricina, sulfonatos de



24 06 6 8

- alcoholes grasos o sustancias cationactivas, como por ejemplo con sales o compuestos cuaternarios de aminas de alta magnitud molecular. Emulgentes particularmente aptos para el procedimiento son los productos de condensación desionizados del
5. óxido de etileno y compuestos orgánicos hidroinsolubles que presenten por lo menos un átomo de hidrógeno reaccionable, por ejemplo ácidos grasos superiores o amidas grasas superiores que presenten por lo menos 8 átomos de carbono, aminas superiores, como la oleilamina, mercaptanes y, en particular, alcoholes superiores que presenten por lo menos 8 átomos de carbono, como el alcohol octadecílico, el alcohol oleílico ó el alcohol hidroabietílico, y también fenoles que presenten por lo menos un resto alquilo, por ejemplo isohexilfenol, octilfenol, dodecilfenol u octadecilfenol. Mencionaremos a guisa
  10. de ejemplo los productos de reacción derivados de 1 mol de alcohol hidroabietílico y 100 a 200 moles de óxido de etileno, el producto de 1 mol de alcohol oleílico y 80 moles de óxido de etileno, así como el producto de 1 mol de p-octilfenol y 25 a 30 moles de óxido de etileno. Particularmente apropiados
  15. son además los productos de reacción derivados de poliisocianatos y productos de condensación del óxido de etileno con compuestos que presenten por lo menos 8 átomos de carbono, con un átomo de hidrógeno activo, tal como se obtienen en conformidad con el procedimiento de la patente española núm.
  20. 230.337. Citaremos en concepto de ejemplo el producto que se obtiene por adición de 200 moles de óxido de etileno a 1 mol de alcohol hidroabietílico y subsiguiente tratamiento de este producto de adición con 1% de hexameten-1,6-diisocianato. También albúminas, como la caseína, sus productos de trans-
  25. formación con óxidos de alquilenos, como el óxido de etileno
  - 30.

-9. 24 0668



.9.

y el óxido de propileno, productos de condensación de albúmina con ácidos grasos, etc., son empleables como emulgentes.

- Según el contenido de resina, disolventes orgánicos, emulgente y agua, se obtienen emulsiones de consistencia que va de muy flúida a untosa, las cuales se distinguen por una estabilidad y una capacidad de almacenamiento que van de buenas a excelentes. Por sí solas o en combinación con dispersiones acuosas de polímeros homólogos o mixtos, medios hidrofobantes, opacificantes y para cargas de relleno, precondensados endurecibles hidrosolubles, como por ejemplo compuestos de metilol de la urea o la melamina, plastificantes, espesadores hidrosolubles o emulsiones acuosas hidrocarbурadas, forman aglutinantes o medios de apresto muy valiosos que pueden emplearse en particular para la fijación de pigmentos sobre papel, cuero y textiles por los procedimientos de extensión, inyección, impresión o tinción.
- 5.
- 10.
- 15.

- En los ejemplos que se dan a continuación se entiende por partes, en tanto no se indique otra cosa, "partes en peso", y los porcentajes significan "porcentajes de peso".
20. Las temperaturas están registradas en grados Celsius.

E J E M P L O 1.

- 1000 partes de una solución butilalcohólica que presenta un contenido seco de 80% aproximadamente de un compuesto formado por la condensación de melamina y formaldehído, eterificado con n-butanol y que es soluble en hidrocarburos bencénicos, se mezclan, agitando bien durante algunos minutos, con 2000 partes de agua a 20°.
- 25.

- Dejándola reposar, la emulsión grosera se separa rápidamente en dos capas, de las cuales la inferior consta prin-
- 30.



24 06 6 8

principalmente de solución resinosa, mientras la superior consta de agua que contiene disuelta una parte del butanol de disolución contenido en la resina original. La capa acuosa se elimina con cuidadosa decantación.

5. Se repiten estas operaciones - removimiento con agua, separación por reposo y decantación - todavía 6 veces en total, con 2000 partes de agua cada vez, haciendo subir gradualmente la temperatura del agua empleada hasta 60°. Después de la última decantación, el característico olor intenso de butanol ha desaparecido casi por completo y la capa de resina que queda, al principio relativamente flúida, se solidifica después del enfriamiento formando una masa tenaz y adhesiva, que a consecuencia del agua que contiene distribuída en forma de finas gotitas presenta un aspecto turbio lechoso.
10. Se obtiene en total 970 partes de masa de resina extraída, que contiene 11,5% de agua.
15. Se calientan a unos 60°, para reducir su viscosidad 680 partes de la masa de resina del párrafo anterior, correspondientes a 600 partes de resina pura, y luego, en una solución de 60 partes de un emulgente obtenido por adición de 200 moles de óxido de etileno a 1 mol de alcohol hidroabietílico y subsiguiente tratamiento de este producto de adición con 1% de hexametilendiisocianato, se emulsiona en 260 partes de agua. Mediante homogenización de la emulsión a elevada temperatura, se obtienen 1000 partes de una emulsión finamente dispersa, estable, que contiene 60% de resina pura y puede emplearse co-
- 20.
- 25.
- 30.



24 06 6 8

mo adhesivo endurecible para papel, cuero y textiles.

EJEMPLO 2.

- 5. 452 partes del condensado de melamina y formaldehído extraído con agua según el Ejemplo 1, correspondientes a 400 partes de resina anhídrica, se disuelven en 200 partes de bencina pesada con los límites de ebullición 100 a 140°. La solución flúida de resina se emulsiona a continuación en una solución de
- 10. 40 partes de un producto de adición de 20 moles de óxido de etileno a 1 mol de aceite de ricino en 208 partes de agua y se homogeniza finamente. Se obtienen, después de diluir con otras 100 partes de agua,
- 15. 1000 partes de una emulsión cremosa, finamente dispersa y estable, que de igual manera que la emulsión obtenida según el Ejemplo 1 puede emplearse como adhesivo endurecible.

EJEMPLO 3.

- 20. 1000 partes de una solución butilalcohólica que presenta un contenido seco de 75% aproximadamente, de un producto de condensación de melamina y formaldehído, eterificado con n-butanol e insoluble en hidrocarburos bencénicos, se mezclan íntimamente
- 25. durante algunos minutos en un aparato amasador con 2000 partes de agua. Luego se deja reposar algunos minutos y decantando el amasador se vierte la mayor parte del agua, que ahora ha tomado de la resina una



24 0668

- 5. parte del butanol, para separarla de la masa de resina. Se vuelve a llenar el amasador con agua fría y se repite la operación hasta cuatro veces más en total. La resina liberada ya en su mayor parte del disolvente forma una masa tenaz y coherente. Se provee ahora el aparato amasador con una tapa de cierre hermético, provista de tubuladura de entrada y de salida, y se cierra. Se sigue amasando 1 o 2 horas más, al mismo tiempo que se baña el aparato amasador haciendo pasar por él continuamente agua fresca para lavado. De esta manera se consigue librar la resina de las últimas huellas de butanol.

- 10. Se obtiene por último, después que se ha eliminado del amasador la última agua de lavado y la masa de resina ha sido eximida en todo lo posible de agua continuando el amasamiento, unas 950 partes de una masa termoplástica compacta que consta de unas 750 partes de resina exenta de disolvente y 200 partes de agua.

- 15. A continuación se disuelven 252 partes de la masa de resina extraída, que contiene agua, en 300 partes de dioctilftalato, con lo que se obtiene una solución siruposa, turbia a causa del agua que contiene. Esta solución se emulsiona en una solución de 50 partes del emulgente empleado en el Ejemplo 1 en 398 partes de agua y, para terminar, se homogeniza finamente.

- 20. Se obtienen 30. 1000 partes de una emulsión estable y móvil.

- 13 -



24 066 8

- Si se mezclan
- 100 partes de esta emulsión con
  - 100 partes de una dispersión al 50%, acuosa, de un polímero mixto de estírol y butadieno,
  - 5. 200 partes de agua y
    - 50 partes de la solución acuosa al 50% de una mezcla de emulgente compuesta de 8 partes del producto de adición de 100 moles de óxido de etileno a 1 mol de alcohol hidroabietílico y 3 partes de un producto de condensación preparado de acuerdo con la patente española 230.337 (Case 3459), Ejemplo 3, se obtiene, después de incluir en la emulsión
  - 10. 550 partes de petróleo, un preparado de emulsión que se presta admirablemente como medio para la impresión con pigmentos sobre materias textiles.
  - 15.

E J E M P L O 4.

- 1000 partes de una solución butilalcohólica que presenta un contenido seco de 75% aproximadamente, de un producto de condensación de melamina y formaldehído, esterificado con n-butanol e insoluble en hidrocarburos bencénicos, se mezclan con
- 20. 500 partes de dioctilftalato. Se trata la solución, según los datos del Ejemplo 1, 4 veces en total con 3000 partes de agua cada vez, haciendo subir gradualmente la temperatura del agua de 20 a 50°. Después de la última decantación se obtienen
- 25. 1400 partes de una masa resinosa viscosa, la cual fluye fácilmente incluso en tiempo frío y contiene unas 135 partes de agua en forma de finas gotitas uniformemente distribuidas.
- 30.



24 0668

663 partes de esta solución de resina (correspondientes a 600 partes de solución anhidra) se emulsionan en una solución de

5. 50 partes del emulgente empleado en el Ejemplo 1 disueltas en 287 partes de agua, y por medio de un aparato homogenizador se distribuyen finamente. Se obtiene una emulsión estable y móvil.

Si se mezclan

- 400 partes de esta emulsión con
10. 600 partes de una dispersión preparada por distribución de 192 partes de hollín en una solución de 128 partes del producto de adición de 80 moles de óxido de etileno a 1 mol de alcohol oleílico industrial en 280 partes de agua, se obtienen
15. 1000 partes de un preparado de pigmento estable y de buena conservación.

Si se mezclan por ejemplo

- 150 partes de este preparado con
20. 800 partes de la emulsión descrita al final del Ejemplo 3, la cual contiene 55% de petróleo,
- 30 partes de agua y
- 20 partes de una solución acuosa al 50% de nitrato amónico se obtiene una pasta que puede aplicarse a los textiles por los procedimientos ordinarios mediante clisés o rodillos. Se obtienen estampados de un negro profundo, que después de secado a temperatura de 20 a 70° aproximadamente y un tratamiento consecutivo de 5 minutos de calor seco a 130-150° quedan fijados de manera resistente
25. a la frotación y al lavado.
- 30.



-15-

24 0668

EJEMPLO 5.

- 1000 partes de la solución al 60% en ciclohexanol de un producto de condensación obtenido por tratamiento de éter dimetilcarbamilodimetílico cristalizado, con ciclohexanol, se tratan según los datos del Ejemplo 1 10 veces en total con
5. 2000 partes de agua cada vez a 80° aproximadamente, hasta que el característico olor de ciclohexanol haya desaparecido casi por completo. Se obtienen finalmente
10. 740 partes de una masa resinosa viscosa, turbia, que contiene en suspensión un 20% de agua en forma de gotas.
- Se disuelven
15. 500 partes del producto de extracción anterior en 200 partes de aceite de pino (pine-oil) y a continuación se emulsiona la solución siruposa en una solución de 80 partes del producto de adición de 25 moles de óxido de etileno a 1 mol de p-octilfenol en
20. 220 partes de agua, Se obtienen 1000 partes de una emulsión estable, finamente dispersa, que puede emplearse como adhesivo o aglutinante de pigmentos.

EJEMPLO 6.

25. 1000 partes de una solución butilalcohólica al 75% aproximadamente de un producto de condensación de urea y formaldehído eterificado con n-butanol, se mezclan con 100 partes de m-xilol. Se trata la solución siruposa, como se describe en el Ejemplo 1, 6 veces con 2000 partes de agua cada vez, haciendo subir gradualmente la temperatura del agua de 20 a
- 30.



24 06 6 8

60°. Se obtienen finalmente 1050 partes de un jarabe resinoso de gran viscosidad, el cual contiene un 20% de agua en forma de gotas finamente distribuidas.

5. 354 partes del producto de extracción anterior se disuelven en 286 partes de monoclorobenceno. El jarabe resultante, muy flúido y turbio, se emulsiona en una solución de 57 partes del producto que se obtiene por adición de 25 moles de óxido de etileno a 1 mol de octadecilamina y cuaternación consecutiva con sulfato de dimetilo en

10. 303 partes de agua. Se obtienen 1000 partes de una emulsión estable que contiene aproximadamente 28% del producto de condensación puro y 32% de disolvente.

Se mezclan

15. 500 partes de esta emulsión con 500 partes de una emulsión al 40%, cationactiva, de un polímero mixto de n-butilacrilato y vinilacetato preparado en presencia de un compuesto cuaternario de acrilamida.

20. Se obtienen 1000 partes de una emulsión estable, muy flúida, de carácter típicamente cationactivo.

E J E M P L O 7.

25. 624 partes del extracto exento de butanol obtenido según el Ejemplo 3, párrafo 1º (correspondientes a 500 partes de resina anhidra pura), se mezclan con 50 partes de m-xilol y 50 partes de sangajol, con lo que se obtiene una solución siruposa, turbia, que a continuación se emulsiona en 30. una solución de



-17-

24 06 6 8

- 50 partes de caseína de ácido purificada,
- 40 partes de urea,
- 10 partes de tiourea,
- 6 partes de bórax y
- 5. 10 partes de trietanolamina en
- 160 partes de agua, Se obtienen
- 1000 partes de una emulsión viscosa-móvil, finamente distribuída, que es apta como adhesivo o aglutinante para el estampado con pigmentos sobre textiles.
  
- 10. E J E M P L O 8.
- 1000 partes de una solución de un producto de condensación de benzoguanamina y formaldehído, modificado con n-butanol, que contiene como disolvente 15% de toluol y aproximadamente 25% de butanol, se tratan en la forma indicada en el Ejemplo 1 4 veces
- 15. con
- 2000 partes de agua cada vez, al mismo tiempo que se hace subir gradualmente la temperatura del agua de 20 a 60°. Después de la última decantación, se obtienen
- 20. 900 partes de un jarabe viscoso que contiene todavía un 17% aproximadamente de agua en forma de gotas finamente distribuídas.
- 724 partes del producto de extracción anterior se emulsionan
- 25. en una solución de
- 40 partes de oleato de trietanolamonio en
- 236 partes de agua, con lo que se obtienen
- 1000 partes de una solución untosa, finamente distribuída, que es apropiada para emplear como adhesivo endurecible para el papel, el cartón, el cuero y los tex-
- 30.



tiles.

24 0668

EJEMPLO 9.

- 1000 partes de una solución butilalcohólica de un producto de condensación de la melamina y el formaldehído, eterificado con n-butanol, solución que tiene un contenido seco de 75% aproximadamente, se diluyen con
5. 2000 partes de bencina pesada (zona de ebullición, 100 a 140°). La solución, al principio homogénea y transparente, empieza, después de la agregación de más de 800 partes de bencina, a enturbiarse paulatinamente. Se obtiene por último una solución muy flúida, fuertemente enturbiada, que al dejarla en reposo se separa en dos capas. Después de apartar la capa superior de disolvente, se repite la operación todavía 3 veces, con 1000 partes de bencina cada vez, y se obtiene finalmente un residuo de
10. 520 partes de una masa resinosa muy viscosa, que está prácticamente exenta por completo del butanol de solución que existía.
15. 160 partes de la resina de laca extraída se disuelven en una mezcla de
- 160 partes de acetato de butilo,
- 160 partes de decahidronaftalina y
25. 160 partes de dioctilftalato, con lo que se obtiene una solución transparente y muy flúida. Esta se emulsiona a continuación en una solución de
- 45 partes del producto de adición de 15 moles de óxido de etileno a 1 mol de alcohol oleílico en
30. 315 partes de agua. Después de la homogenización se obtienen



19- 24 0668

1000 partes de una emulsión estable, en forma de pomada.

Esta emulsión puede emplearse, como se describe en el Ejemplo 3, por adición de un emulgador desionizado preparado según la patente española núm. 230.337 e inclusión de petróleo en la emulsión, para preparar un medio para el estampado de textiles.

E J E M P L O 10.

- 10. 1000 partes de una solución butilalcohólica de un producto de condensación de formaldehído y melamina eterificado con n-butanol e insoluble en hidrocarburos bencénicos, solución que presenta un contenido seco de 75% aproximadamente, se diluyen cuidadosamente con
- 15. 600 partes de bencina pesada (zona de ebullición, 100 a 140°). Se origina una solución homogénea opalescente. Se agita ésta en un embudo separador con
- 20. 2000 partes de agua, durante algún tiempo y vigorosamente. Después de dejarla reposar un buen tiempo, la emulsión grosera que se ha originado se separa en tres capas, a saber: una capa inferior, compuesta predominantemente de
- 25. 1740 partes de agua y que contiene disueltos butanol y un poco de formaldehído; una capa media, compuesta predominantemente de
- 30. 1280 partes de una solución de resina, que contiene disuelta un poco de bencina y en la cual están distribuídas todavía finas gotitas que forman un 21% de agua; y una capa superior, de
- 580 partes, la cual consta predominantemente de bencina que lleva disuelto butanol.



24 0668

La capa media, que en substancia contiene toda la resina de melamina, puede volver a ser extraída con bencina, agua o ambos disolventes a la vez a fin de extraer ulteriormente el butanol, en tal forma que por último se obtenga una resina para lacas exenta de butanol que pueda transformarse en una emulsión estable tal como se ha descrito en los ejemplos anteriores.

5.

EJEMPLO 11.

Se hace pasar la solución butilalcohólica descrita y empleada en el Ejemplo 3, a base de un producto de condensación de formaldehído y melamina eterificado con n-butanol e insoluble en hidrocarburos bencénicos, por un tubo vertical de 120 cm de longitud y 5 cm de diámetro interior en el cual circula agua a 80° de abajo hacia arriba con una velocidad de 4 cm por minuto; la solución pasa de arriba hacia abajo con una velocidad de 8 g por minuto. En el extremo inferior del tubo existe un grifo de salida para la resina y en los lados, arriba y abajo, una tubuladura de entrada y otra de salida para el agua circulante. A unos 20 cm por debajo del extremo superior del tubo, la sección transversal de éste se halla interrumpida por una placa con agujeros, la cual se pone en intensa vibración por medio de un dispositivo electromagnético. La resina para laca que se reúne sobre la placa en gotas relativamente groseras es dividida en finas partículas al pasar por las aberturas, partículas que fluyen lentamente hacia abajo en contra de la corriente de agua que se precipita hacia arriba, se reúnen en el extremo inferior del tubo y son extraídas por el grifo de salida.

10.

15.

20.

25.

30.

Se obtienen, por ejemplo, de 480 g del producto de condensación disuelto en butanol que atraviesan el aparato en



- 21 - 24 06 6 8

una hora, 400 g de resina extraída, en el extremo inferior, la cual contiene todavía muy poco butanol y un 7% aproximadamente de agua. Durante el mismo tiempo unos 4800 g de agua atraviesan el tubo y salen de él por el extremo superior con

5. un contenido de un 2% aproximadamente de butanol. Empleando un aparato de mayores dimensiones puede extraerse el butanol a la resina en forma prácticamente completa.

La resina extraída, prácticamente exenta por completo de butanol, puede prepararse en forma análoga a como se describe en los Ejemplos 3, 4 y 7 para los productos de extracción, a fin de formar una emulsión estable.

10.

E J E M P L O 12.

15.

1000 partes de una solución butilalcohólica de un producto de condensación de formaldehído y melamina muy ete-  
rificado con n-butanol, solución que presenta un contenido seco de 92% aproximadamente, se remueven con

20.

2000 partes de agua a la temperatura ambiente durante algunos minutos. Se deja que la emulsión grosera que se ha formado se separe en dos capas por el reposo. A continuación se vierte el agua que queda encima y se repite la operación todavía 7 veces en total, con 2000 partes de agua fresca cada vez. Después de la última decantación se obtienen unas

25.

1000 partes de un jarabe de resina espeso, que contiene unas 80 partes de agua en forma de gotitas incluídas, más o menos finamente distribuídas. El intenso olor de butanol que al principio tenía la resina queda prácticamente desvanecido por completo después de terminada la extracción.

30.



24 06 6 8

A continuación se emulsionan

600 partes de la resina para lacas exenta de butanol por extracción con agua, en

5. 400 partes de una solución acuosa al 25% del producto de reacción de 2,5 partes de hexametilén-1,6-diisocianato con 97,5 partes del producto derivado de un mol de p-terc.-octilfenol y 100 moles de óxido de etileno

10. Homogenizando la emulsión se obtiene un preparado finamente distribuido, untoso y muy estable, que es apropiado para adhesivo endurecible, diluible con agua o, tras su mezcla con dispersiones de polímeros homólogos o mixtos, como aglutinante para pigmentos en la tinción de textiles.

E J E M P L O 13.

15. 100 partes de una solución propilalcohólica al 90% aproximadamente, de un producto de condensación de hexametilolmelamina con n-propanol, se agitan bien 8 veces con 200 partes de agua fría cada vez, durante algunos minutos, y al mismo tiempo se separa cada vez la capa acuosa superior cuando se han formado capas. Se obtiene así una resina espesa, completamente exenta de propanol, que contiene un 10% aproximadamente de agua en forma de gotitas dispersas de grande y pequeño tamaño.
- 20.
25. A continuación se emulsiona la resina en una solución que contiene
- 15 partes de un emulgente desionizado, el cual se ha obtenido por adición de 100 moles de óxido de etileno a 1 mol de dodecilfenol y tratamiento consecutivo
30. con 1% de 1,6-hexametilén-diisocianato, en



- 23 -

24 066 8

85 partes de agua. Se obtienen  
200 partes de una emulsión finamente dispersa, estable y exenta de disolvente, que puede emplearse como adhesivo endurecible para el papel.

5. La invención, dentro de su esencialidad, puede ser desarrollada en otras formas de realización que difieran en detalle de la indicada a título de ejemplo, a las cuales alcanzará igualmente la protección que se recaba. Podrá, pues, realizarse con los medios y aparatos más adecuados, por quedar todo ello comprendido dentro del espíritu de las reivindicaciones.
- 10.

= . =



24 0668

N O T A

240668

Descrito el objeto de la invención, se declaran nuevas las siguientes reivindicaciones con prioridad suizas números 43.523 del 6 de marzo de 1.957 y 55.309 del 31 de Enero de 1.958, existiendo en ellas unidad de invención;

5. 1. Procedimiento para la fabricación de emulsiones de resina, acuosas y estables, del tipo de aceite en agua, caracterizado por el hecho de que a una laca de resina a base de un compuesto de metilol eterificado, endurecible e hidrosoluble, derivado de una sustancia de carácter amido que con el formaldehído forma aminoplastos endurecibles, y un alcohol de baja magnitud molecular, con 3 a 7 átomos de carbono y miscible con agua por lo menos en grado limitado, se le extrae en forma prácticamente completa este alcohol miscible con agua por lo menos en grado limitado, mediante extracción con un líquido que no disuelva el compuesto de metilol eterificado
10. de la especie indicada pero que sea miscible con dicho alcohol por lo menos en grado limitado, y se emulsiona en agua, en presencia de emulgentes, el compuesto de metilol eterificado que se ha extraído.
15. 2. Procedimiento en conformidad con la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de emplear agua como medio de extracción.
20. 3. Procedimiento en conformidad con la reivindicación 2, caracterizado por el hecho de agregar a la resina para lacas, antes de la extracción, un disolvente orgánico insolu-
- 25.



-25-

24 06 68

bles en agua.

4. Procedimiento en conformidad con las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por el hecho de agregar a la resina para lacas extraída un disolvente orgánico insoluble en agua.
5. Procedimiento en conformidad con las reivindicaciones 3 y 4, caracterizado por el hecho de emplear como disolvente orgánico insoluble en agua una substancia de alto punto de ebullición, conocida como plastificante para termoplastos.
10. Procedimiento en conformidad con las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por el hecho de efectuar la extracción en forma continua según el principio de la contracorriente.
15. Procedimiento en conformidad con las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por el hecho de emplear como emulgente productos de condensación del óxido de etileno con compuestos orgánicos insolubles en agua que presentan por lo menos un átomo de hidrógeno reaccionable.
20. Procedimiento en conformidad con las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por el hecho de emplear como emulgente producto de transformación derivados de los poliisocianatos y productos de condensación del óxido de etileno con compuestos que presenten por lo menos 8 átomos de carbono, con un átomo activo de hidrógeno.
25. Procedimiento para la fabricación de emulsiones de resina, acuosas y estables, del tipo de aceite en agua.  
Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, que consta de veintiseis hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.
- 30.

24 066 8



Barcelona, para Madrid, 5 de Marzo de 1.958.

CIBA SOCIETE ANONYME.

P. a.

JAIME ISERN  
D. F. *[Handwritten signature]*

tr:sb  
.m.m.