



359427

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

por "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR PRODUCTOS DE CONDENSACION",
a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, residente en
BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

- Se ha descubierto que se llega a nuevos y valiosos productos de condensación, capaces de eliminar en alto grado los empeoramientos de las propiedades mecánicas que se producen al aprestar con aminoplastos
5. los materiales textiles celulósicos, si,
en medio acuoso y a temperatura de -10 a $+ 30^{\circ}$ C,
siempre en la proporción molecular de $1 : 2$
a $1 : 0,5$ y preferentemente de $1 : 1,5$ a $0,5$,
se hace reaccionar un compuesto heterociclo incoloro,
 10. que presenta a lo menos dos átomos de nitrógeno en el



.....
anillo heterocíclico y que tiene a lo menos dos átomos de halógeno ligados a átomos de carbono del anillo heterocíclico, con

5. A) un compuesto de tiourea que contenga a lo
menos un átomo de hidrógeno ligado al nitrógeno de preferencia la propia tiourea, o con un sulfhidrato alcalino o amónico y
- B) una mono- o di-alcanolamina con 4 átomos de carbono a lo sumo, de preferencia mono- o dietanolamina,
- 10.

se termina luego la reacción a temperaturas entre 30 y 100°C (preferentemente, entre 45 y 70°C) y, eventualmente, se elimina de la mezcla resultante el agua, por destilación.

15. El compuesto heterocíclico que ha de emplearse aquí como materia de partida debe ser prácticamente incoloro y presentar a lo menos un anillo heterocíclico (de preferencia, uno solo), que puede ser en suma el único anillo del compuesto, o contener, por ejemplo, todavía un anillo hexagonal aromático yuxtacondensado. Entran en cuenta, principalmente, los compuestos con anillos heterocíclicos hexagonales, en particular los de 2 a 3 átomos de nitrógeno y 4 a 3 átomos de carbono en el anillo, como los compuestos piridacínicos, pirimidínicos, quinazolínicos y, en particular, 1,3,5-tricocínicos. Estos compuestos contienen a lo menos dos átomos de halógeno ligados a átomos de carbono del
- 20.
- 25.



heterociclo, por ejemplo átomos de bromo o, preferentemente, átomos de cloro. Como ejemplos cabe citar la tricloropiramidina, la tetracloropiramidina, la 2,4-dicloroquinazolina, la 2,4,6-tribromo-1,3,5-triacina y, sobre todo, la 2,4,6-tricloro-1,3,5-triacina (cloruro de tricianógeno).

5. Como otras materias de partida se necesitan un compuesto de tiourea que contenga a lo menos un átomo de hidrógeno ligado al nitrógeno, pero de preferencia la propia tiourea ó sulfhidratos alcalinos y amónicos, además de mono- o di-alcanolaminas con 4 átomos de carbono a lo sumo, de preferencia monoetanolamina o dietanolamina.

10. La reacción se efectúa en medio acuoso, que además del agua puede contener todavía disolventes orgánicos, sobre todo de los que son miscibles con el agua. Cabe señalar los alcoholes inferiores y la acetona.

15. No se prescribe un orden determinado de sucesión de las diversas fases de reacción; es decir, el compuesto heterocíclico puede hacerse reaccionar primeramente con el compuesto sulfuroso o primeramente con la alcanolamina.

20. Para la reacción de 1 mol de cualquiera de los componentes A) o B) con el compuesto heterocíclico, se introduce 1 mol (o un pequeño exceso) de álcali en forma de soluciones acuosas de hidróxido alcalino o carbonato alcalino en la mezcla reaccional, y ello ya sea de una vez,



ya sea en porciones.

- La reacción se efectúa a temperaturas entre -10° y $+30^{\circ}$ C, pues en presencia de disolventes orgánicos puede actuarse por debajo de 0° C, mientras que si existen medios de reacción puramente acuosos es ventajoso elevar
5. la temperatura hasta 0° C o hasta un poco más.

- Resulta conveniente que la segunda fase de reacción en cada caso se deje empezar sólo cuando se haya terminado en gran parte la primera reacción. Tal ocurre, por
10. ejemplo, cuando después de la adición de la cantidad de álcali, o respectivamente de su última porción, se establece un pH de 7 aproximadamente en el medio de reacción. La reacción se completa entonces a temperaturas entre 30 y 100° C (preferentemente, entre 40 y 70° C) y puede terminarse al
15. cabo de 2 a 3 horas. El pH de la mezcla reaccional debería hallarse durante este tiempo en el campo neutro o ligeramente alcalino. El descenso del pH empeora considerablemente las propiedades de solubilidad del producto de la reacción y puede evitarse con la adición de otras cantidades de ál-
20. cali. Los productos de la condensación pueden prepararse también haciendo actuar en medio acuoso, a temperaturas de -10° a $+25^{\circ}$ C y con índices de pH de 6 a 9, en la proporción molecular de 1 : 1,5 a 1 : 0,5, un compuesto heterocíclico incoloro, que presente a lo menos dos átomos de nitrógeno
25. en el heterociclo y a lo menos dos átomos de halógeno liga-



- dos a los átomos de carbono del heterociclo, sobre un compuesto de tiourea y, terminada esta primera fase de reacción, añadiendo sin segregación intermedia, por mol de compuesto halogenado heterocíclico introducido, 0,5 a 1,5 de una monoalcanolamina, mientras manteniendo índices de pH de 6 a 10, se sostiene la temperatura del medio reaccional primeramente, durante 8 horas a lo menos, a 30-50° C y luego, durante 5 horas a lo menos, a 60-65° C y, eventualmente, se elimina de la mezcla resultante el agua, por destilación.
- 5.
10. Si se emplea cloruro de triclorógeno como materia de partida, se consumen por lo general, por cada mol de este compuesto halogenado, en total unos 4 moles de base monoácida, o sea, por ejemplo 3 moles de hidróxido alcalino y 1 mol de alcanolamina. La cantidad del agua que sirve de medio de reacción puede elegirse libremente dentro de amplios límites; para mayor conveniencia, de modo que por una parte la mezcla reaccional sea, desde el mismo principio, fácil de agitar y se evite el riesgo de un calentamiento superior a los límites de temperatura prescritos, y por otra parte de modo que no se ponga en antedicho, con una dilución innecesaria, la capacidad práctica de realización. Dado que los compuestos halogenados heterocíclicos son normalmente de difícil solubilidad en el agua que sirve de medio de reacción, se recomienda ponerlos previamente en un estado de división lo más fina posible, lo cual puede efectuarse, de manera ya conocida, por
- 15.
- 20.
- 25.



- disolución en un disolvente orgánico, miscible con el agua (como la acetona), y vertimiento de la solución sobre hielo. Tal como se ha indicado al principio, la proporción molecular de compuesto halogenado heterocíclico respecto al compuesto sulfuroso debe hallarse en la escala de 1:2 a 1:0,5, y preferentemente de 1:1,5 a 1:0,5, y la proporción molecular de compuesto halogenado heterocíclico respecto a alcanolamina debe hallarse igualmente en la escala de 1:2 a 1:0,5, y preferentemente de 1:1,5 a 1:0,5. En particular, se logran resultados muy buenos con el cloruro de triclorógeno cuando se introducen cantidades equimoleculares, o poco discrepantes de éstas, de los tres componentes de la reacción.
- 5.
- 10.

- Terminada la reacción, el producto resultante puede emplearse sin más para la finalidad indicada al principio. Atendiendo a la concentración de la mezcla al final de la reacción, que por lo general no es muy alta, se recomienda, sin embargo, destilar el agua bajo presión reducida, parcialmente o por completo. De esta manera se obtienen normalmente productos estables, que a lo sumo están ligeramente teñidos y que se disuelven en agua con facilidad y por completo.
- 15.
- 20.

- Los productos obtenidos por el procedimiento que se ha indicado al principio son aptos, como ya se ha dicho, para emplearlos en combinación con aminoplastos en el apresto de materiales textiles, sobre todo para aumentar la estabilidad de la forma. Entran aquí especialmente en
- 25.



- cuenta los materiales textiles de celulosa, eventualmente en combinación con otras fibras (por ejemplo, fibras de poliéster). De consiguiente, el empleo preferido de los productos de este invento se caracteriza por aplicarse a materiales textiles una preparación acuosa que contiene un precondensado endurecible de aminoplasto, un catalizador del endurecimiento y un producto de condensación de la composición que se ha indicado y por endurecerse, mediante tratamiento a temperatura elevada, el material textil secado.
- 5.
10. Entre los precondensados de aminoplasto se comprenden los productos de adición de formaldehído a compuestos de nitrógeno metilolables. Cabe señalar a este respecto las amino-1,3,5-triacinas, como las melaminas substituídas en el nitrógeno (por ejemplo, ammelina) y las guanaminas (por ejemplo, benzoguanamina o acetoguanamina).
15. Entran además en cuenta: las alquiltriazonas simétricas, el biuret, la tiourea, los alquilcarbamatos, la guanidina, las alquil- o aril-ureas y -tioureas, las alquilen-ureas o -diureas (por ejemplo, etilenurea, propilenurea y acetilendiurea) y la 4,5-dihidroxi-imidazolidona-2 y sus derivados (por ejemplo, la 4,5-dihidroxi-imidazolidona-2 substituída en la posición 4 del grupo hidroxílico con el radical $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{OH}$). Se prefieren los compuestos metilólicos de la urea y de la melamina y, particularmente en
- 20.
25. el caso de la melamina, pueden emplearse compuestos meti-



lolados más bajos o más altos. Asimismo es posible el empleo de compuestos cuyos grupos metilólicos están eterificados más o menos completamente, por ejemplo con grupos metílicos.

5. En calidad de catalizadores del endurecimiento, pueden emplearse los compuestos ácidos o potencialmente ácidos que son usuales, como el cloruro de amonio, el cloruro de magnesio o el fluoroborato de zinc.
- Pueden también lograrse resultados muy valiosos si en el apresto de los materiales textiles, además del precondensado de aminoplasto, del agente de endurecimiento y del producto de condensación según este invento, se añade todavía un polimerizado de emulsión que se haya preparado a base de una N-metilolamida de un ácido carboxílico insaturado alfa:beta-etilénicamente, o de un éter de una metiloamida de esta índole, y una sal alcalinotérrea de un ácido monocarboxílico insaturado alfa:beta-etilénicamente; en particular, los copolimerizados, obtenibles en emulsión acuosa, a base de:
- 10.
- 15.
20. a) 0,25 a 10 % en peso de una sal alcalinotérrea de un ácido monocarboxílico insaturado alfa:beta-etilénicamente (por ejemplo, acrilato cálcico),
- b) 0,25 a 30 % en peso de una N-metilolamida o un éter N-metilolamídico de un ácido mono- o di-carboxílico alfa:beta-insaturado (por ejemplo, metilolamida de ácido acrílico, metilolamida de ácido metacrílico
- 25.



- o los éteres metílicos de estas metilolamidas) y
- c) 99,5 a 6) % en peso de otro compuesto, a lo menos, copolimerizable (por ejemplo, de un éster a base de ácido acrílico o metacrílico y un alcohol, como metanol, etanol, n-butanol, butilamida terciaria de ácido acrílico, cloruro de vinilideno, acetato de vinilo, acrilonitrilo o estireno).
- 5.

- Según la finalidad del apresto, las preparaciones acuosas pueden contener todavía otros componentes; por ejemplo, agentes hidrofobantes, aclaradores ópticos apropiados, humectantes y dispersantes o agentes incombustibilizantes, en particular compuestos de fósforo como las metilolamidas de ácido dialquilfosfono-propiónico. En muchos casos se recomienda también la adición de un agente suavizador del tacto (por ejemplo, no ionógeno), como una emulsión acuosa de un éter alquílico de metilolmelamina modificado por radicales de alquilolamida de ácido esteárico.
- 10.
- 15.

- Las proporciones cuantitativas de las diversas materias en las preparaciones acuosas pueden variar dentro de amplios límites y ajustarse al fin perseguido en cada caso. Por lo general está indicado emplear, por 10 partes de precondensado de aminoplasto, de 1 a 4 partes del producto de condensación a base de compuesto halogenado heterocíclico, tiourea y alcoholamida. Por lo demás, el material
- 20.
- 25.



- textil se puede tratar de la manera usual, ya conocida. Por ejemplo, se puede impregnar en el fular, con las preparaciones, tejido o género de punto sin teñir o teñido y, de conveniencia después de un secado intermedio a temperaturas hasta 100° C, someterse a un tratamiento térmico seco a temperaturas de 140 a 180° C durante 2 a 20 minutos, eligiendo el nivel de la temperatura y la duración del tratamiento según la finalidad de éste, el cual puede consistir, por ejemplo, en una mejora de la solidez a la humedad para
5. los colorantes substantivos, en un apresto contra el arrugamiento o en una modelación duradera de la forma (Permanent Press). El apresto puede combinarse también con un proceso tintóreo; por ejemplo, haciendo que el líquido de fulardeo contenga además un colorante que, a causa de substituyentes especiales, sea reactivo para las fibras o en particular para el precondensado de aminoplasto y que a causa de esta propiedad se fije al substrato durante el tratamiento térmico o aún antes de él.

- Como se sabe, mediante el apresto con resinas aminoplásticas se influye desfavorablemente en las propiedades mecánicas de los materiales de fibra celulósica, sobre todo en la resistencia al desgarró y al roce, y la merma es por lo general tanto más intensa cuanto mayor es el contenido de aminoplasto y cuanto más enérgico es el endurecimiento. Como ya se ha dicho al principio, estas graves desventajas pueden obviarse en alto grado con ayuda de los
- 20.
 - 25.



- nuevos productos de condensación o reducirse hasta una medida soportable. Como efecto complementario de estos productos de condensación, se ha podido observar una mejora de la fibra en la capacidad de desprendimiento de la suciedad (soil-release).
- 5.

Ejemplo 1

- Se disuelven en 1 litro de acetona 190 g (1 mol) de cloruro de triclorógeno, se vierte esta solución en 1 litro de agua y 1 kg de hielo y se separa por filtración el cloruro de triclorógeno precipitado. Se introduce entonces la pasta en una solución preparada a 45° C a base de 76 g (1 mol) de tiourea y 500 cc de agua y que luego se ha enfriado por adición de 500 g de hielo. En esta primera fase de condensación, se mantiene el índice de pH a 6,7-6,9 por instilación de solución 5-n de hidróxido sódico y la temperatura a 8-10° C mediante refrigeración indirecta. Al cabo de unas 5 horas y consumidos ya alrededor de 3,5 moles de hidróxido sódico, el pH se mantiene constante y todo está prácticamente disuelto en la mezcla reaccional. Se añaden entonces, de una vez, 61 g (1 mol) de monoetanolamina y la solución, ahora límpida, se mantiene, en una ulterior fase de condensación, durante 15 horas a 35-40° C y luego, en una tercera fase, durante 8 horas a 55-60° C. En este intervalo se añade según necesidad más solución de hidróxido sódico para que el índice
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.



- de pH sea siempre de 7,0, lo cual requiere alrededor de 0,5 moles de hidróxido sódico. Por último, se concentra la solución en vacío a temperatura de 90 a 100° C, hasta sequedad, y se muele el residuo en el molino de bolas. Se
5. obtienen 410 g de un polvo higroscópico de color amarillo pálido, fácil de disolver en agua: es el producto de condensación A.

- Además de este producto A, en la tabla que sigue se reseñan otros productos de condensación asequibles por este procedimiento, junto con los datos pertinentes para la preparación.
- 10.



TABLA I

	Cantidad en moles			Primera fase		Segunda fase			Tercera fase			Acabado	
	Cloru ro de tricia- nogeno	Tiourea	Etanol- amina	Temp. °C	Tiem- po, horas	pH	Temp. °C	Tiem- po, horas	pH	Temp. °C	Tiem- po, horas	pH	E: concentración en vacío a.... °C
A	1	1	1	8-10	5	6,7-6,8	35-40	15	7	55-60	8	7	E 90-100
B	1	1	1	0-10	8	6,0-6,5	35-40	14	7	55-60	9	7	E 90-100
C	1	1	1	0-12	2	8-9	35-40	15	7	55-60	8	7	E 90-100
D	1	1	1	0-10	4½	7	35-40	15	7	55-60	8	7	E 90-100
E	1	1	1	0-8	5	7	35-40	14	7	55-60	9	7	E 90-100
F	1	1,5	0,5	0-10	8	7	35-40	13	7	55-60	7	7	E 90-100
G	1	0,5	1,5	0-10	22	7	35-40	22	7	55-60	8	7	separado por fil- tración del resi- duo insoluble y luego E 90-100
H	2	2	2	0-12	14	7	35-40	16	7	55-60	8	7	E 90-100

TABLA I

	Cantidad en moles						Primera fase		Segunda fase		Tercera	
	Cloru ro de tricia- nogeno	Tiourea	Etanol- amina	Temp. °C	Tiem- po, horas	pH	Temp. °C	Tiem- po, horas	pH	Temp. °C	Tiem- po, horas	
A	1	1	1	8-10	5	6,7-6,9	35-40	15	7	55-60	8	
B	1	1	1	0-10	8	6,0-6,5	35-40	14	7	55-60	9	
C	1	1	1	0-12	2	8-9	35-40	15	7	55-60	8	
D	1	1	1	0-10	4½	7	35-40	15	7	55-60	8	
E	1	1	1	0-8	5	7	35-40	14	7	55-60	9	
F	1	1,5	0,5	0-10	8	7	35-40	13	7	55-60	7	
G	1	0,5	1,5	0-10	22	7	35-40	22	7	55-60	8	
H	2	2	2	0-12	14	7	35-40	18	7	55-60	8	



TABLA I

l-	Primera fase			Segunda fase			Tercera fase			Acabado	
	Temp. °C	Tiempo, horas	pH	Temp. °C	Tiempo, horas	pH	Temp. °C	Tiempo, horas	pH	E:	concentración en vacío a.... °C
	8-10	5	6,7-6,9	35-40	15	7	55-60	8	7	E	90-100
	0-10	8	6,0-6,5	35-40	14	7	55-60	9	7	E	90-100
	0-12	2	8-9	35-40	15	7	55-60	8	7	E	90-100
	0-10	4½	7	35-40	15	7	55-60	8	7	E	90-100
	0-8	5	7	35-40	14	7	55-60	9	7	E	90-100
	0-10	8	7	35-40	13	7	55-60	7	7	E	90-100
	0-10	22	7	35-40	22	7	55-60	8	7	separado por filtración del residuo insoluble y luego E 90-100	
	0-12	14	7	35-40	18	7	55-60	8	7	E	90-100



Ejemplo 2

- Se disuelven en 100 cc de acetona 18,5 g (0,1 mol) de cloruro de triclorógeno, se vierte esta solución en 0,1 litro de agua y 0,1 kg de hielo y se separa por
5. filtración el cloruro de triclorógeno precipitado. Se introduce la pasta en una solución que se ha preparado a 45° C a base de 7,6 g (0,1 mol) de tiourea y 50 cc de agua y que luego se ha enfriado por adición de 50 g de hielo. En esta primera fase de condensación, se mantiene
 10. el índice de pH entre 6,7 y 6,9 por instilación de solución 5-n de hidróxido sódico y la temperatura entre 8 y 10° C mediante refrigeración indirecta. Al cabo de unas 5 horas y consumidos ya unos 3,5 moles de hidróxido sódico, el
 15. pH se mantiene constante y todo está prácticamente disuelto en la mezcla reaccional. Se añaden entonces de una vez 10,5 g (0,1 mol) de dietanolamina, se calienta la mezcla reaccional a 55 - 60° C, durante la ulterior adición de 10 cc de lejía de sosa cáustica 5-n (0,05 moles) y se la deja a dicha temperatura durante 5 horas, con agitación.
 20. Luego se evapora la solución en vacío y a 60° C, hasta sequedad. Se obtienen 45 g de un polvo de color amarillo pálido y buena solubilidad en agua: es el producto de condensación J.



Ejemplo 3

Se suspenden en 100 cc de alcohol 18,5 g (0,1 mol) de cloruro de triclorógeno y luego se enfría la suspensión a temperatura entre 5 y 10° C. A continuación se añaden de una vez 6,1 g (0,1 mol) de monoetanolamina, se trata la mezcla a 5. gotas, durante 15 minutos, con 20 cc de lejía cáustica 5-n (0,1 mol) y se la agita a la misma temperatura durante una hora aproximadamente, hasta que se ha ajustado un pH constante de 2,7 aproximadamente.

Por adición de 7,6 g (0,1 mol) de tiourea y 10. 30 cc de lejía 5-n de sosa cáustica (0,15 moles), en ambos casos en una sola porción, la mezcla reaccional adquiere transitoriamente un pH de 11, que al cabo de otros 30 minutos de reacción, con los que la temperatura sube hasta 30 ó 40° C, vuelve alrededor de 7. Se añaden entonces otros 15. 20 cc de lejía 5-n de sosa cáustica y, después de agitar durante 2 1/2 horas, se da fin a la reacción.

La suspensión incolora así obtenida se evapora en vacío y a 40° C, hasta sequedad. Se obtienen 40 g de un producto de color amarillo claro, fácilmente soluble 20. en agua. Es el producto de condensación K.

Ejemplo 4

Se suspenden 18,5 g (0,1 mol) de cloruro de triclorógeno en 200 cc de una mezcla de 100 cc de agua y 100 cc de acetona. A 0° C, se añaden luego de una vez 6,1 g



(0,1 mol) de monoetanolamina. Por instilación de 5,3 g (0,05 moles) de carbonato sódico anhidro en 15 cc de agua se mantiene durante una hora el pH de la mezcla reaccional alrededor de 7.

5. Se agregan entonces 7,6 g (0,1 mol) de tiourea y 20 cc (0,1 mol) de lejía 5-n de sosa cáustica. Cuando el pH a vuelto a 7, se aumenta la temperatura hasta 50° C y se da fin a la reacción agitando durante 90 minutos, mientras se añaden todavía, gradualmente, 40 cc (0,2 moles) de lejía 5-n de sosa cáustica.
10. Se concentra en vacío la mezcla reaccional obtenida, hasta sequedad, y se obtienen así 40 g de un producto de condensación fácil de disolver en agua. Es el producto de condensación L.

Ejemplo 5

15. Se suspenden en 150 cc de agua 18,5 g (0,1 mol) de cloruro de triclorógeno y, a 0° C y en el curso de 60 minutos, se trata la suspensión con 14,35 cc (0,1 mol) de una solución al 39,1 % de sulfhidrato sódico.

20. En la suspensión amarilla así originada se introducen a la temperatura ambiente 6,1 g (0,1 mol) de monoetanolamina y a continuación, en una sola porción, 20 cc (0,1 mol) de lejía 5-n de sosa cáustica; luego se calienta hasta 50° C y se deja en agitación a esta temperatura por unas 2 horas. Transcurrido este tiempo, se ajusta el
25. pH de la mezcla reaccional a 7 aproximadamente.



- Después de una nueva adición de 5 cc (0,1 mol) de lejía 5-n de sosa cáustica y de tres horas más de reacción a la misma temperatura, se da fin a la reacción, se ajusta el pH a 10 y se filtra primeramente la mezcla reaccional, para separar los componentes insolubles (5,5 g de substancia amarillenta). A continuación se evapora el filtrado a 60° C y en vacío, hasta sequedad. Se obtienen 26,5 g de un polvo blanco.
- 5.

El el producto de condensación M.

10.

Ejemplo 6

Se preparan unos baños de fulardeo empleando las siguientes materias:

- a) Precondensado de aminoplasto
solución acuosa al 50 % de una mezcla de dimetilol-etilenurea y éter metílico de una melamina muy metilolada.
- 15.
- b) Suavizante del tacto
Dispersión acuosa al 30 % de un éter metílico, modificado con alcanolamidas de ácido esteárico, de una melamina muy metilolada.
- 20.
- c) Copolimerizado
Emulsión acuosa al 27 % de un copolimerizado a base de 80 partes de éster n-butílico de ácido acrílico, 13 partes de cloruro de vinilideno, 6 partes de metilolamida de ácido acrílico y 1 parte de acrilato
- 25.



cálcico.

d) Producto de condensación

5. A base de cloruro de triclorógeno, tiourea y monoetanolamina, preparado según el Ejemplo 1 (producto de condensación A).

10. Con los baños de fulardco cuya composición puede verse en la Tabla II se impregna, con una retención de líquido del 60 % (respecto al peso del tejido), popelín de algodón mercerizado y blanqueado. Después de secar a temperatura de 60 a 80° C, se somete el tejido durante 4 1/2 minutos a un tratamiento térmico a 155° C y luego se le lava a temperatura de ebullición con solución al 0,2 % de carbonato sódico, durante 5 minutos, se le enjuaga en frío y se le seca.



TABLA II

	0	1	2	3	4	5	6	7	8
a) Precondensado de aminoplasto, gramos/litro	-	150	150	150	150	100	100	100	100
b) Suavizante del tacto, gramos/litro	-	30	30	30	30	30	30	30	30
c) Emulsión de copolimerizado, gramos/litro	-	-	-	40	40	-	-	40	40
d) Producto de condensación A, gramos/litro	-	-	40	-	40	-	40	-	40
$MgCl_2 \cdot 6H_2O$ gramos/litro	-	19	19	19	19	13	13	13	13
CH_3COOH , al 40 %, gramos/litro	-	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
pH del baño de fulardeo	-	5,6	6,2	5,6	6,2	5,6	6,2	5,6	6,2
Resistencia al desgarro (%) 1)	100	43	61	50	61	55	65	54	69
Resistencia al roce (%) 2)	100	18	65	28	73	43	89	54	105
Resistencia al arrugamiento) 3)	50	130	113	137	124	119	100	124	110
Angulo de arrugamiento en húmedo) ° 4)	59	128	111	137	128	119	113	124	125



- 1) Para determinar la resistencia al desgarro, en muestras de 25 cm x 50 cm, por carga creciente hasta la rotura (SNV 98 461), la carga ponderal necesaria para ello se asume como 100 % en el tejido no tratado. Las cifras de las
5. columnas 1 a 8 indican qué tanto por ciento de esta carga se necesita hasta el desgarro de las muestras de tejido tratadas.
- 2) Para determinar la resistencia al roce, un elemento restregador cargado (cepillo con cerdas de nilón) realiza un movimiento giratorio uniforme sobre el material de
10. ensayo, que gira también con uniformidad. Se comprueba el número de giros de restregamiento (n) necesarios para la formación de agujero en el material de ensayo, después de haber determinado esta cifra en el material no tratado (m). A base de estos datos se calculan las resistencias de roce (S) de
15. las muestras de tejido tratadas:
$$S = \frac{100n}{m}$$
- 3) y 4) Para determinar el ángulo de arrugamiento, se pliegan paralelamente al lado más corto unos trozos de tejido cortados en rectángulo diagonalmente respecto a los hilos, de 16 mm x 44 mm y secos o humedecidos uniformemente,
20. y, entre placas de vidrio, se los carga con pesas de 2 kg. Al cabo de 5 minutos de carga y de una hora de reposo, se colocan las muestras en un aparato medidor del ángulo, de construcción usual, y se mide el ángulo de arrugamiento.



Ejemplo 7

Ajustándose a las indicaciones de la tabla III y empleando los aditivos b), c), d) y e), se preparan baños de fulardeo. La composición de las materias b), c) y d) está descrita en el Ejemplo 2. En calidad de precondensado de aminoplasto se emplea aquí, en lugar del compuesto melamínico a), la glioxalmonoureína metilolada e). Con los baños de esta composición se impregna popelín de algodón mercerizado, que luego se seca a temperatura de 60 a 80° C y a continuación se trata durante 13 minutos a 170° C. Se lava luego el tejido a temperatura de ebullición con solución al 0,2 % de carbonato sódico, durante 5 minutos, se le enjuaga en frío y se le seca.



TABLA III

	0	1	2	3	4
a) Precondensado de aminoplasto gramos/litro	-	140	140	140	140
b) Suavizante del tacto gramos/litro	-	30	30	30	30
c) Copolimerizado gramos/litro	-	-	-	40	40
d) Producto de condensación A gramos/litro	-	-	40	-	40
$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ gramos/litro	-	13	13	13	13
pH del baño de fulardeo	-	4,5	5,1	4,6	5,1
Resistencia al desgarro, % 1)	100	25	51	28	52
Resistencia al rocc, % 2)	100	6	40	5	48
Angulo de arrugamiento, en seco \sphericalangle° 3)	47	143	126	149	132
Angulo de arrugamiento, en húmedo \sphericalangle° 4)	64	124	112	131	119

1), 2), 3) y 4): A continuación de la tabla II se hallan las indicaciones para la determinación de estas magnitudes.



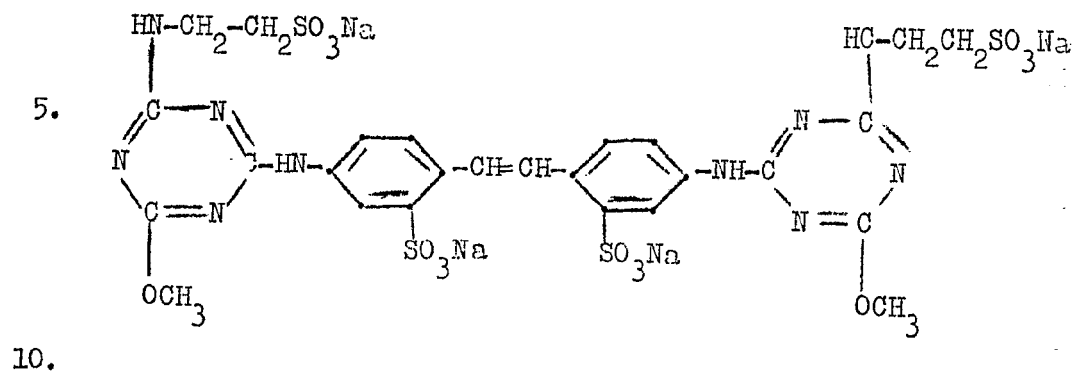
Ejemplo 8

Se preparan unos baños acuosos de fulardeo empleando las materias siguientes:

- a) Precondensado de aminoplasto
5. Solución acuosa al 50 % de una mezcla de dimetilol-etilenurca y éter metílico de una melamina muy metilolada.
- b) Suavizante del tacto
10. Dispersión acuosa al 30 % de un éter metílico, modificado con alcanolamidas de ácido esteárico, de una melamina muy metilolada.
- c) Copolimerizado
15. Emulsión acuosa al 27 % de un copolimerizado a base de 80 partes de éster n-butílico de ácido acrílico, 13 partes de cloruro de vinilideno, 6 partes de metilolamida de ácido acrílico y 1 parte de acrilato cálcico.
- d) Humectante
20. Solución acuosa al 25% del producto de adición de p-nonilfenol y 9 moles de óxido de etileno.



e) Aclarador de la fórmula



f) Uno de los productos de condensación siguientes:

- 15.
- 1) producto de condensación de cloruro de tricianógeno, tiourea y monoetanolamina, preparado según el Ejemplo 1; es el producto de condensación A;
 - 2) producto de condensación de cloruro de tricianógeno, monoetanolamina y tiourea, preparado según el Ejemplo 3; es el producto de condensación K;
 - 20.
 - 3) producto de condensación de cloruro de tricianógeno, sulfhidrato sódico y monoetanolamina, preparado según el Ejemplo 5; es el producto de condensación M.
- g) Hexahidrato de cloruro magnésico ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$).

25.

Como baños de fulardeo cuya composición puede verse en las tablas IV, V y VI se impregna, con una retención de líquido del 60 % respecto al peso, del tejido, popelín de algodón mercerizado y blanqueado. Después de secarlo a temperatura de 60 a 80° C, se somete el tejido



durante 4 1/2 minutos a un tratamiento térmico a 155° C y luego se le lava durante 5 minutos a temperatura de ebullición con solución al 0,2 % de carbonato sódico, se le enjuaga en frío y se le seca.

TABLA IV

		0	1	2	3	4
a) Precondensado de aminoplasto	gramos/litro	-	150	150	150	150
b) Suavizante del tacto	gramos/litro	-	30	30	30	30
c) Emulsión de copolimerizado	gramos/litro	-	-	-	40	40
d) Humectante	gramos/litro	-	3	3	3	3
e) Aclarador	gramos/litro	-	3	3	3	3
f) Producto de condensación A	gramos/litro	-	-	10	-	10
g) $MgCl_2 \cdot 6 H_2O$	gramos/litro	-	15	15	15	15
pH del baño de fulardeo		-	5,9	5,9	5,9	5,9
Resistencia al desgarro (%)	1)	100	63	69	63	69
Resistencia al roce (%)	2)	100	19	59	39	103
Angulo de arrugamiento : \angle °						
a) en seco	3)	53	133	122	130	127
b) en húmedo	4)	65	116	121	124	126

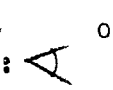


TABLA V

		0	1	2	3	4
a)	Precondensado de aminoplasto gramos/litro	-	150	150	150	150
b)	Suavizante del tacto gramos/litro	-	30	30	30	30
c)	Emulsión de copolimerizado gramos/litro	-	-	-	40	40
d)	Humectante gramos/litro	-	3	3	3	3
e)	Aclarador gramos/litro	-	3	3	3	3
f)	Producto de condensación K gramos/litro	-	-	5	-	5
g)	$MgCl_2 \cdot 6 H_2O$ gramos/litro	-	15	15	15	15
pH del baño de fulardeo		-	5,9	5,9	5,9	5,9
Resistencia al desgarro (%)	1)	100	63	69	63	72
Resistencia al roce (%)	2)	100	19	55	39	88
Angulo de arrugamiento :	\sphericalangle °					
	a) en seco 3)	53	133	123	130	120
	b) en húmedo 4)	65	116	120	124	117



TABLA VI

		0	1	2	3	4
a) Precondensado de aminoplasto	gramos/litro	-	150	150	150	150
b) Suavizante del tacto	gramos/litro	-	30	30	30	30
c) Emulsión de copolimerizado	gramos/litro	.	-	-	40	40
d) Humectante	gramos/litro	-	3	3	3	3
e) Aclarador	gramos/litro	-	3	3	3	3
f) Producto de condensación M	gramos/litro	-	-	10	-	10
g) $M \frac{Cl_2}{g} \cdot 6H_2O$	gramos/litro	-	15	15	15	15
pH del baño de fulardeo		-	5,9	5,9	5,9	5,9
Resistencia al dosgarro (%)	1)	100	63	69	63	71
Resistencia al roce (%)	2)	100	19	48	39	94
Angulo de arrugamiento :						
a) en seco	3)	53	133	119	130	127
b) en humedo	4)	65	116	119	124	126

1), 2), 3) y 4): A continuación de la tabla II se hallan las indicaciones para la determinación de estas magnitudes.



N O T A

Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de las demandas de patentes suizas núms. 14826/67 del 24 de Octubre de 1.967 y 13967/68 del 18 de Septiembre de 1.968.

- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 1.- Procedimiento para preparar productos de condensación, caracterizado por hacerse reaccionar en medio acuoso, a temperaturas de -10 a $+30^{\circ}$ C, siempre en la proporción molecular de 1:2 a 1:0,5, un compuesto heterocíclico incoloro, que presenta a lo menos 2 átomos de nitrógeno en el heterociclo y a lo menos 2 átomos de halógeno ligados a átomos de carbono del heterociclo, con
- A) un compuesto de tiourca que contenga a lo menos un átomo de hidrógeno ligado al nitrógeno, o un sulfhidrato alcalico o amónico, y
- B) una mono- o di-alcanolamina de 4 átomos de carbono a lo sumo,
- darse fin a la reacción a temperaturas entre 30 y 100° C y eliminarse de la mezcla originada el agua, por destilación.



2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplearse, en calidad de compuestos heterocíclico halogenado, cloruro de triclorógeno.

5. 3.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por emplearse, en calidad de compuesto de tiourea, la propia tiourea.

4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por emplearse en calidad de alcanolamina, mono- o di-etanolamina.

10. 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que la proporción molecular del compuesto heterocíclico respecto a los componentes A) y B) es en todos los casos de 1:1,5 a 1:0,5.

15. 6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por hacerse actuar en medio acuoso, a temperaturas de -10 a $+25^{\circ}$ C, con pH de 6 a 9 y en la proporción molecular de 1:1,5 a 1:0,5, un compuesto heterocíclico incoloro, que presenta a lo menos 2 átomos de nitrógeno en el heterociclo y a lo menos 2 átomos de halógeno ligados a átomos de carbono del heterociclo, sobre un compuesto de tiourea y a continuación, sin separación intermedia, añadirse por mol de compuesto halogenado heterocíclico introducido 0,5 a 1,5 moles de una monoalcanolamina, mantenerse la temperatura del medio reaccional primeramente entre 30 y 50° C,

20.



durante 8 horas a lo menos, y luego entre 60 y 65° C, durante 5 horas a lo menos, mientras se conservan índices de pH de 6 a 10, y, eventualmente, eliminarse de la mezcla originada el agua, por destilación.

5. 7.- Procedimiento para preparar productos de condensación.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 30 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 23 de Octubre de 1968.

p. a.

P. P.

Firmado: JOSÉ RODRÍGUEZ

mpc.