



PATENTE DE INVENCION

O.Z.29 568

FC-6-10-75

421184

Int. Cl. C08G; D06M

# Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE AGENTES DE APRESTO HIDROSOLUBLES.

=====

*Solicitante:* BASF AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en 6700 Ludwigshafen, República Federal Alemana.

=====

5 La presente invención se refiere a la obtención y al empleo de productos de condensación aniómicamente modificados, viscosos, hidrosolubles, de úrea, melamina, formaldehído, alcoholes monovalentes, hidrosolubles y, en caso dado, polioles, como agentes de apresto



sólidos al cloro y estables al lavado.

Ya es conocido el emplear productos de condensación de úrea ó tioúrea o de ambas, formaldehido y alcoholes hidrosolubles mono- y/o polivalentes, como agentes de apresto. También se ha propuesto emplear productos de condensación de bajo peso molecular de melamina y formaldehido o mezclas de úrea-melamina y formaldehido como agentes de apresto estables al lavado.

Estos productos, sin embargo, cuando son solubles en agua no suministran aprestos resistentes al cloro.

Para el apresto de textiles se han recomendado en las patentes US 3.043.718 y 3.079.279 mezclas hidrosolubles, de bajo peso molecular, de metilolmelaminas, dimetiloltriazinonas, dimetilolimidazolidonas y compuestos metilólicos de la glioxalmonoureina. Estos productos sirven para el apresto antiarrugable y la estabilización contra el encojimiento de tejidos de algodón. No dan sin embargo ninguna rigidez a las fibras.

En la patente belga 707.033 se describen productos de condensación, insolubles en agua, de úreas heterocíclicas, melamina, formaldehido y alcoholes. Los productos solo son solubles en ácidos diluidos. Los valores pH de las flotas de apresto se encuentran entre 1 y 3. En los materiales de forro aprestados se presentan, por esta razón, por lo demás con buenas propiedades de uso, pérdidas en la resistencia a la rotura.

También es conocido (DOS 1.941.635) que la melamina, los derivados de úrea cíclicos y los aminoácidos orgánicos o sulfuro sódico o hidrogeno-sulfuro sódico, se pueden condensar a productos hidrosolubles que representan

421184

- 3 -



el funcionamiento de esta "lampe flash".

5. En estos dispositivos clásicos el disparo del aparato durante el contacto con el fondo submarino, es, por ejemplo gobernado por el desplazamiento de un imán permanente alojado en la caja estanca y por el desplazamiento de un iman seguidor asociado que está conectado por órganos mecánicos clásicos al botón de disparo del aparato fotográfico.

10. Estos dispositivos conocidos presentan un cierto número de inconvenientes entre los que es preciso citar en primer término su falta de fiabilidad: Son a menudo el objeto de disparos intempestivos, en particular a causa de las manipulaciones durante la puesta en agua, e inversamente, ocurre que no se disparan durante el contacto con el fondo, por ejemplo, a causa de un atasco del imán de control o del mecanismo ligado al imán seguidor.

15. También una de las finalidades de la presente invención es proporcionar un dispositivo de este tipo que se dispara automáticamente y con seguridad durante el contacto con el fondo sin ser el objeto de disparos intempestivos.

20. Otra finalidad de la invención es hacer dicho dispositivo perfectamente estanco a profundidades de inmersión del orden de 6.000 metros.

25. Una finalidad de la invención es también separar los circuitos ópticos del aparato tomavistas, y del generador de relámpagos luminosos.

30. Una finalidad suplementaria es igualmente poder dar con facilidad al aparato fotográfico una orientación predeterminada respecto a la vertical, durante



5 carbono por mol de los grupos amida contenidos en la mezcla y 0 a 150 % en peso, referido a la mezcla de ureamelamina, de un compuesto alifático o cicloalifático con 2 a 24 átomos de carbono y 2 a 16 grupos hidroxilo, a valores pH de 1 a 6,5 a temperaturas de 40 a 100°C, hasta que se haya logrado la viscosidad deseada (entre 100 y 4000 cp), el alcohol, en caso dado en exceso, se separa por destilación y el residuo se ajusta a un pH de 7 a 9.

10 Sorprendentemente, los aminoplastos según la presente invención son -contrario al prejuicio antes mencionado, en que se basa toda la experiencia hasta ahora habida entre los especialistas- que contienen úrea acíclica como componente esencial, sólidos al cloro.

15 La ropa no aprestada en forma sólida al cloro se amarillea al planchar después de un lavado con agentes de lavado o de aclarado que contienen aditivos disociadores de cloro y la resistencia mecánica disminuye considerablemente. De esto se desprende lo que se entiende bajo un "aprestado sólido al cloro". El que las expresiones "sólido al cloro" 20 o también "estable al almacenamiento" no se hayan de interpretar en forma absoluta, sino siempre en forma relativa, es natural para el especialista.

25 Bajo "agentes de apresto" el especialista entiende los polimeros o policondensados que, aplicados sobre textiles, les imprimen en cualquier aspecto, en la mayoría de los casos con respecto al tacto y a la estabilidad al encojimiento y a la forma, unas propiedades mejoradas.

30 Bajo productos de alcoximetilación de melamina y úrea se entienden aquellos con grupos alcoxi conteniendo de 1 a 4 átomos de carbono y bajo la metilolación o

421184



-5-

alcoximetilación completa de los grupos amida, la sustitución de todos los átomos de hidrógeno de la úrea y de la melamina por grupos de fórmula  $-CH_2OH$  ó  $-CH_2OR$  (donde R = resto alquilo con 1 a 4 átomos de carbono).

5 Si como productos de partida se emplean compuestos metilólicos (= hidroximetílicos) o alcoximetílicos, en la condensación se empleará correspondientemente menos formaldehido y en caso dado alcohol.

10 En el procedimiento de la presente invención se puede variar entre amplios límites la proporción entre melamina y úrea. Son posibles proporciones en peso de 1:9 a 9:1 y especialmente favorables son las proporciones en peso de 2:3 a 3:2.

15 Por razones prácticas, el formaldehido se emplea preferentemente como solución acuosa al 30 - 40 %. Pero como ya se ha mencionado, se puede emplear también como grupo hidroximetílico de la melamina o de la úrea. En el procedimiento de la presente invención, se emplea tanto formaldehido (en total como mínimo 6 moles por mol de melamina y  
20 como mínimo 4 moles por mol de úrea, entendiéndose por "en total" la suma de formadehido libre y ya enlazado a un grupo amida) de manera que los productos de condensación ya no contengan en la posible ningún grupo N-H libre, ya que estos posiblemente influyen la solidez al cloro de la mercancía  
25 aprestada.

30 Para obtener productos de condensación solubles en agua, se condensan al mismo tiempo agentes de modificación aniónicos. Como tales entran en consideración: los aminoácidos orgánicos, tales como, por ejemplo, glicol, los ácidos aminosulfónicos orgánicos, tales como, por ejemplo,



5 taurina o, preferentemente sulfito o hidrogenosulfito sódico o amónico. También se pueden emplear mezclas de los mencionados agentes de modificación aniónicos. Se emplea tanto agente de modificación aniónico de manera que por 100 moles de grupos amida de la melamina y/o úrea se condensen 1 a 40, preferentemente 2 a 20 moles de agente de modificación.

10 Como alcoholes monovalentes se emplean el n- ó iso-propanol, etanol y especialmente metanol, y esto en cantidades de 0,5 a 10, preferentemente 1 a 3 moles por mol de formaldehído.

15 Como compuestos polihidroxi alifáticos o cicloalifáticos se pueden emplear los alcoholes polivalentes, tales como etilenglicol ó glicerina, u otros polioles hidrosolubles con 2 a 24, preferentemente 2 a 12 átomos de carbono y 2 a 16, preferentemente 2 a 8 grupos hidroxilo, tal como sorbita, pentaeritrita o, preferentemente, azúcar.

20 La obtención de los productos de condensación se logra mediante una precondensación alcalina a continuación de la cual se efectúa, en una segunda etapa, una condensación eterificante en medio ácido.

En la precondensación se hace reaccionar la úrea y la melamina, en presencia del agente de modificación aniónico, con formaldehído para obtener los compuestos hidroximetilo aniómicamente modificados.

25 La formación de estos compuestos metilólicos se efectúa en medio acuoso alcalino a 40 - 100, preferentemente 60 - 80°C. En esta zona de temperaturas se presentan tiempos de reacción de 30 a 300, preferentemente 60 a 180 minutos. El pH deberá encontrarse entre 8 y 12, preferentemente entre 8 y 11. Para ajustar el pH se pueden emplear bases inor-

30

421184



-7-

gánicas, tales como, por ejemplo, carbonato o hidróxido sódico y/o potásico. En la reacción se forma en la mayoría de los casos una solución clara, y el contenido en formaldehído baja a un valor que tampoco después de un periodo de reacción más largo se reduce en forma considerable.

5

Para la eterificación con un alcohol inferior que se efectúa a continuación en una segunda etapa (y en caso dado del compuesto polihidroxi) es ventajoso retirar previamente el agua introducida por el formaldehído acuoso. Esto se efectúa por separación por destilación, preferentemente bajo presión reducida. Después se agrega el alcohol inferior y en caso dado el compuesto polihidroxi.

10

Para la acidificación se pueden emplear ácidos arbitrarios, solubles en el medio de reacción, antes todo ácidos mono- o policarboxílicos orgánicos con 1 a 9, preferentemente 1 a 4 átomos de carbono, tales como ácido fórmico, ácido acético, ácido oxálico o, preferentemente, ácido maléico. Asimismo se pueden emplear también ácidos minerales, tales como ácido clorhídrico, ácido sulfúrico diluido o ácido fosfórico diluido.

15

20

El compuesto polihidroxi se emplea en cantidades de 0 a 150, preferentemente 15 a 75 % en peso, referido al peso de la mezcla de melamina-urea. La eterificación se efectúa a 40 - 100, preferentemente entre 55 y 95°C y valores pH entre 1 y 6,5, preferentemente a un pH de 3,5 a 6.

25

Después de 1/2 a 3 horas se comienza a separar por destilación el alcohol en exceso para condensar los compuestos alcoximetílicos.

La reacción de condensación se interrumpe cuando una muestra de la resina muestra la viscosidad deseada.

30



Para ello se neutraliza la mezcla de reacción o se ajusta ligeramente básica. Como bases se emplean convenientemente las inorgánicas, tales como sosa, lejía sódica o potásica o amoniacco; pero también se pueden emplear bases orgánicas, tales como, por ejemplo, alquil- o alquilolaminas.

5

Los productos de condensación así preparados representan soluciones con aproximadamente un 40 a 65 % de materia sólida que se pueden diluir con agua. Su viscosidad se encuentra, según el grado de condensación, entre 100 y 4000 cp a 20°C. Los productos son estables y se pueden almacenar bien. Bajo la influencia de sustancias de reacción acida condensan a productos totalmente insolubles en agua. Tales sustancias de reacción ácida, que sirven como catalizadores de endurecimiento, pueden ser ácidos orgánicos o inorgánicos o ésteres disociadores de ácidos o bien hidrolizantes, sales amónicas o sales metálicas. Se han acreditado especialmente el ácido fosfórico o los fosfatos amónicos ácidos, el ácido maléico, el cloruro de magnesio, el cloruro de zinc, el fluoroborato de zinc o el cloruro amónico.

10

15

20

Para el apresto de los textiles compuestos de celulosa o que contienen celulosa, tales como tejidos de algodón o celulosa regenerada o lino, o tejidos mixtos de algodón con fibras sintéticas, tales como poliéster o poliamida, con los productos según la presente invención, se emplean soluciones acuosas neutras o debilmente ácidas que contengan los productos de condensación en una concentración de 25 a 100 g por litro. Además del producto de condensación, la flota de apresto contiene un catalizador de endurecimiento de la clase arriba descrita. Las flotas de apresto son estables y pueden contener otros agentes auxiliares y de apresto, tales

25

30

421184

-9-



como colorantes, agentes de dispersión, agentes igualadores, agentes de humectación, agentes para el apresto antiarrugable, agentes protectores contra la inflación y agentes hidrofobizantes.

5

La flota de apresto se aplica sobre el tejido por pulverización, aplicación a brocha o impregnación, convenientemente en el Foulard y el tejido así impregnado se trata térmicamente después del secado para hacer insolubles los productos de condensación mediante una ulterior condensación. El tejido así aprestado tiene una excelente rigidez a la flexión y alta elasticidad. El apresto tiene una excelente solidez al cloro y también es ampliamente resistente al lavado.

10

15

La invención se explica con más detalle mediante los ejemplos dados a continuación. Las partes indicadas son partes en peso siempre que no se indique otra cosa.

EJEMPLO 1

20

Se calientan 320 partes de melamina y 80 partes de úrea en presencia de 83 partes de hidrogenosulfito sódico con 740 partes de formaldehído (empleado como solución acuosa al 40 %) a un pH de 10,5 durante 70 minutos a 80°C. Después se separan por destilación, a unos 100 mbar y 50°C, 1.000 partes de agua. El residuo se mezcla con 1500 partes de metanol y con ácido maléico se acidifica a un pH de 5,0. Después de hervir durante una hora bajo reflujo, se separan por destilación 880 partes de metanol en exceso y después se condensa a 85°C hasta 4200 cp (a 20°C). La condensación se para entonces por neutralización con lejía potásica. La resina hidrosoluble tiene un contenido en materia sólida de aproximadamente un 53%.

25

30

EJEMPLO 2

En igual forma que en el ejemplo 1, se precondensan en forma alcalina 80 partes de melamina y 320 partes de úrea en presencia de 83 partes de hidrogenosulfito sódico con 910 partes de formaldehído y con metanol se condensa en forma ácida a 1040 cp.

EJEMPLO 3

160 partes de melamina y 240 partes de úrea se precondensan en presencia de 83 partes de hidrogenosulfito con 568 partes de formaldehído (como solución acuosa al 40%) durante 90 minutos a un pH de 10 y a 60°C. Después se separa por destilación en vacío, a 50°C, 680 partes de agua y el residuo se mezcla con 1220 partes de metanol y 200 partes de azúcar (azúcar de remolacha) y con ácido maléico se ajusta a un pH de 4,5. Se mantiene durante una hora a 60°C, y después se separa por destilación el metanol en exceso hasta haberse pasado 1150 partes en volumen de metanol acuoso. Las últimas 250 partes en volumen de destilado se sustituyen en el residuo por la misma cantidad de agua. Después se condensa a 75-80°C, a una viscosidad de 2300 cp aproximadamente, y después se para la condensación mediante neutralización con lejía sódica. Con un contenido en materia sólida de un 57 a 60%, el producto tiene un peso específico de 1,22 g/cm<sup>3</sup> y se puede almacenar bien.

EJEMPLO 4

160 partes de melamina y 240 partes de úrea se precondensan junto con 92 partes de glicina-sodio con 570 partes de formaldehído (como solución al 40 %) durante 90 minutos a un pH de 10 y a 60°C. Después de la separación por destilación de 570 partes de agua (unos 100 mbar/50°C) se

421184

-11-



mezcla el residuo con 1215 partes de metanol y 200 partes de azucar y con ácido maléico se ajusta a un pH de 4,5. Después de 1 hora a 60°C, se separan por destilación 1150 partes en volumen de metanol acuoso sustituyéndose las últimas 250 partes en volumen de destilado en el residuo por la misma cantidad de agua. Durante la destilación aumenta la viscosidad a 1430 cp (a 20°C). Después se para la condensación mediante neutralización con lejía sódica.

EJEMPLO 5

Una mezcla de 160 partes de melamina y 240 partes de úrea se precondensan junto con 83 partes de hidrogenosulfito sódico con 570 partes de formaldehído (con solución al 40 %) durante 90 minutos a un pH de 10 y a 60°C. Después se separan por destilación en vacío a 50°C, 690 partes de agua. El residuo se mezcla con 1225 partes de metanol y 130 partes de pentaeritrita, se ajusta con ácido maléico a un pH de 4,4 y se mantiene durante 1 hora a 60°C. A continuación se separan 900 partes en volumen de metanol en exceso. Durante 3½ horas a 80-86°C aumenta la viscosidad a 2100 cp (a 20°C). Después se interrumpe la condensación por neutralización con NaOH. Se obtiene una solución de resina clara con un contenido en materia sólida de aproximadamente un 53 %.

EJEMPLOS 6 y 7

Un precondensado, obtenido en la misma forma que se ha descrito en el ejemplo 5, se mezcla con 1225 partes de metanol y 115 partes de glicerina (ejemplo 6) o bien 1225 partes de metanol y 100 partes de etilenglicol (ejemplo 7) y se sigue condensando como en el ejemplo 5. Se obtienen asimismo resinas claras y de buen almacenamiento.

La siguiente tabla muestra los efectos de



apresto de las resinas obtenidas según los ejemplos 1 - 3.

1 litro de flota de apresto contiene la resina obtenida según los ejemplos indicados y 2 g de un producto de adición de, en promedio, 5,7 moles de óxido etilénico a un alquilfenol como agente humectador (otros agentes humectadores también son adecuados), 3 g de blanqueador C.I. nº 40.600, 25 g de cloruro de magnesio. Con ácido acético se ajusta a un pH de 5,5.

La recepción de flota asciende a un 63 % (referido al tejido seco) sobre un tejido de algodón de un peso de 215 g por m<sup>2</sup>. Se seca a 110°C a una humedad residual de un 8 %, a continuación se condensa durante 5 minutos a 160°C. Como comparación sirve tejido sin tratar.

Producto del ejemplo nº	1	2	3	sin tratar
Cantidad empleada [g/ltr.]	190	160	90	-
Flexibilidad <sup>4)</sup> [cm]				
después del apresto (urdimbre)	11,3	12,0	10,5	4,3
(trama)	9,4	9,6	6,7	3,9
después de 1 lavado (urdimbre)	11,0	9,9	7,1	4,1
(20 Min. a 95°C)				
(trama)	2,4	2,0	1,8	1,5

Resistencia a la rotura en Kg (según

DIN 53 857 medido en probetas de 40 x 100 mm-) después del apresto

y clorar una vez	31,7	32,7	46,4	71,4
después de 3 lavados y clorar				
3 veces (trama)	33,7	32,5	44,9	71,2

<sup>4)</sup> La flexibilidad se mide según el método siguiente: una tira de tejido de 15 x 3 cm se pliega en zigzag cada 3 cm y se carga con un peso de 1 kg. Después de una hora

421184



-13-

5 se retira el peso y después de otra hora se mide la altura de las probetas que se han vuelto a estirar. La comprobación se efectúa en un recinto acondicionado (clima normal) después de haberse almacenado la probeta previamente durante 24 horas en el recinto acondicionado.

Los efectos de apresto de los productos de los ejemplos 4 a 7 son similares a los arriba mencionados.

N O T A .-

10 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental; también se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de Patente pre-  
15 sentada en Alemania, nº P 22 59 680.1, de fecha de 6 de diciembre de 1972, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España,  
20 sobre: Procedimiento para la obtención de agentes de apresto hidrosolubles; caracterizándose por lo siguiente:

25 1ª.- Procedimiento para la obtención de agentes de apresto hidrosolubles, sólidos al cloro, a base de resinas aminoplasto, caracterizado porque se hacen reaccionar entre sí una mezcla de melamina y úrea, o de sus productos de metilolación o alcoximetilación, en una proporción en peso de 1:9 a 9:1, calculado sobre los cuerpos básicos no metilosados,  
30 80 a 300% de la cantidad de formaldehído necesaria para la metilolación completa de los grupos amida contenidos en la mezcla, y 2 a 20 moles de un ácido aminocarboxílico o amino-



-14-

5 sulfónico orgánico o sulfito sódico o amónico o hidrogenosul-  
fito sódico o amónico por cada 100 moles de los grupos amida  
contenidos en la mezcla, en solución acuosa a un pH de 8 a  
12 y temperaturas de 40 a 100°C durante 1/2 a 5 horas, a con-  
10 tinuación se separa por destilación la mayor parte del agua  
y el residuo se calienta junto con 1 a 20 moles de un alcohol  
monovalente con 1 a 3 átomos de carbono por mol de los grupos  
amida contenidos en la mezcla y 0 a 150% en peso, referido a  
la mezcla de ureamelamina, de un compuesto alifático o ciclo-  
10 alifático con 2 a 24 átomos de carbono y 2 a 16 grupos hidró-  
xilo a valores pH de 1 a 6,5 a temperaturas de 40 a 100°C  
hasta que se haya logrado la viscosidad deseada (entre 100 y  
4000 cp), el alcohol, en caso dado en exceso, se separa por  
destilación y el residuo se ajusta a un pH de 7 a 9.

15 2.º.- Procedimiento para la obtención de  
agentes de apresto hidrosolubles; tal y como queda sustancial-  
mente descrito en la presente Memoria e ilustrado.

Esta Memoria consta de 14 hojas escritas a  
máquina por una sola cara.

Madrid, 15 ENE. 1974

BASF AKTIENGESELLSCHAFT.

J. GOMEZ ACENSO Y COMP.ª  
Ingenieros de la Granja Ferrafina