



20 ENE 1979
Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

19 ES	11	NUMERO	472673	10 A 1
	21			
	22	FECHA DE PRESENTACION	18 AGO. 1973	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
P 27 37 423.8	19 de Agosto de 1977	República Federal Alemana
Int. Cl. ³ C08G 12/42, 12/38//D06M15/38		

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08G/D06C	

54 TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE PRECONDENSADOS DE AMINOPLASTOS

71 SOLICITANTE (S)
CASSELLA AKTIENGESELLSCHAFT

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Hanauer Landstrasse 526, 6000 Frankfurt a.M.-Fechenheim, República Federal Alemana

72 INVENTOR (ES)
Wolfgang Kaiser Dr. Walter Michel

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
GOMEZ-ACEBO

Ya se conoce el obtener los precondensados de aminoplastos por condensación de formadores de aminoplastos, tales como úrea, benzoguanamina o acetoguanamina, con formaldehído, en caso dado en presencia de alcanóles inferiores, en medio alcalino. También es conocido modificar esta obtención de los precondensados de aminoplastos en el sentido de condensar primeramente el formador de aminoplasto con el formaldehído en medio alcalino y a continuación eterar total o parcialmente con alcanóles en medio debilmente ácido los grupos metilólicos contenidos en el precondensado.

Los precondensados de aminoplasto se emplean para numerosas finalidades industriales. Así sirven, por ejemplo, para la preparación de materiales prensados en capas, para el ennoblecimiento de las superficies de los materiales de madera, como agente para el alto ennoblecimiento de materiales textiles de celulosa, para el ennoblecimiento del papel y como reticulador para los polímeros que contienen grupos OH. Mediante la selección de los componentes de partida y sus condiciones de reacción, así como por el empleo de condiciones de reacción especiales y el empleo adicional de agentes modificadores se pueden obtener precondensados de aminoplastos que están muy ampliamente adaptados a la finalidad de empleo deseada. Los precondensados de aminoplastos que son adecuados para la reticulación de polímeros que contienen grupos OH, se pueden emplear en los aprestos de fácil cuidado o bien en los aprestos rigidizadores para textiles. Aquí se le imponen al precondensado de aminoplasto una serie de condiciones que solo muy difícilmente se pueden cumplir simultáneamente. Así, los agentes para el aprestado rígido no deben tener ninguna tendencia a amarillear, deberán poseer una alta permanencia al lavado y mostrar una reducida retención de cloro, habrán de contener poco formaldehído libre ya que este es muy molesto en la aplicación, y deberán estar libres del olor a amina. Bajo las condiciones de aplicación de-

berán condensar, es decir, reticular, rápida y totalmente, pero simultáneamente tener una buena estabilidad al almacenamiento bajo temperaturas normales.

5 Los precondensados de aminoplastos hasta ahora conocidos para la reticulación de los polímeros que contienen grupos OH no han cumplido en esta propiedad las exigencias industriales de aplicación en la combinación de arriba.

10 Se ha descubierto ahora que los precondensados de aminoplastos compuestos de una solución acuosa de productos de condensación de úrea-formaldehído y melamina-formaldehído parcialmente eterados con metanol, donde la proporción molar entre los productos de condensación de úrea y melamina, referido a la urea o bien melamina asciende a 1:0,2 hasta 0,65, preferentemente 1:0,3 hasta 0,6, el grado de eterización de los grupos metilólicos es de un 40 hasta 75%,
15 preferentemente un 50 hasta 65 %, y donde el producto de condensación de úrea-formaldehído parcialmente eterado se presenta principalmente como dimetilolurona parcialmente eterado y el producto de condensación de melamina-formaldehído parcialmente eterado principalmente como hexametilmelamina parcialmente eterada, muestran en relación con
20 los precondensados de aminoplastos conocidos que mas se pueden comparar con respecto a las propiedades industrialmente deseables arriba mencionadas, unas ventajas esenciales..

La composición química y las propiedades de aplicación industrial de los precondensados según la presente invención
25 están esencialmente determinadas por el contenido en dimetilolurona parcialmente eterada de como mínimo 60 moles-%, preferentemente como mínimo 80 moles-% y en hexametilmelamina parcialmente eterada de como mínimo 74 moles-%, preferentemente como mínimo 80 moles-%, referido a los formadores de aminoplasto úrea y melamina en que se basan,
30 así como por un contenido de 0,2 hasta 0,4 moles de úrea metilolada

parcialmente eterada, referido a 1 mol de úrea empleada, y por el grado de eterización de los grupos metilólicos indicado.

Respecto a esta composición química era extraordinariamente sorprendente que los productos de la presente invención se puedan emplear para la reticulación de polímeros conteniendo grupos OH bajo condiciones de condensación benignas y que después de efectuada la reticulación se obtengan productos que muestren una excepcional permanencia al lavado, una reducida retención de cloro y no presenten amarilleamiento, y, que además, sean inodoros y durante la elaboración casi no liberen formaldehído. La reducida retención de cloro de los aprestos rigidizadores obtenidos bajo el empleo de los precondensados de aminoplastos según la presente invención resulta mucho más sorprendente ya que por la literatura (véase Melliland-Textilberichte, Tomo 42, pág. 1292 y siguientes (1961)) es conocido que tanto el dimetilol-uron-dimetiléter como también las metilolaminas eteradas con metilo muestran una retención de cloro relativamente fuerte.

Los precondensados de aminoplastos según la presente invención se obtienen condensando en solución acuosa úrea con, referido a 1 mol de úrea, 8 - 12 moles, preferentemente 8 hasta 10 moles, de formaldehído a valores pH superiores a 11 y temperaturas de 45 hasta 55°, después mezclando con 0,2 hasta 0,65 moles, preferentemente 0,3 hasta 0,6 moles, de melamina y continuando la condensación a 65 - 80°C, preferentemente 70°C, durante 10 - 20 minutos, preferentemente 15 minutos y después eterando con 17 - 23 moles, preferentemente 20 moles, de metanol a valores pH de 2 hasta 1, especialmente a un pH de 1,5, a 30 hasta 40°C, preferentemente 35 - 37°C, neutralizando y evaporando a continuación. La evaporación se efectúa preferentemente bajo presión normal, por ejemplo, a temperaturas de 120 hasta 170°C, por regla general hasta un contenido en sólidos de un 60 hasta 100 % en peso.

La condensación de los formadores de aminoplastos con el formaldehído y la eterización a continuación se efectúan convenientemente en el mismo recipiente de reacción; la evaporación de la mezcla de reacción se realiza convenientemente en un aparato que permita unos tiempos de residencia breves. Aparatos de esta clase conocidos son, por ejemplo, los evaporadores de capa delgada o de película delgada o los secadores por pulverización.

Los precondensados de aminoplastos de la presente invención se pueden aplicar junto con los polímeros que contienen grupos OH o en etapas de procedimiento independientes, en cada caso bajo adición de aceleradores del endurecimiento adecuados, por ejemplo, aceleradores de endurecimiento ácidos o latentes ácidos conocidos. Para el apresto rigidizante de textiles es usual una aplicación por separado de los polímeros que contienen grupos OH y de los precondensados de aminoplastos según la presente invención. Aquí se impregnan los materiales textiles a rigidizar primeramente con los polímeros que contienen grupos OH, preferentemente un alcohol de polivinilo, o los ésteres de polivinilo parcialmente saponificados, especialmente acetato de polivinilo parcialmente saponificado y, en caso dado después de un secado intermedio, se impregnan a continuación con el precondensado de aminoplastos de la presente invención, y la reticulación del polímero se completa mediante un tratamiento térmico a 130 hasta 150°C.

Las flotas descritas en el párrafo anterior pueden contener naturalmente ulteriores agentes auxiliares usuales que den efectos adicionales, tales como, por ejemplo, agentes avivantes, agentes hidrofobizantes y/o blanqueadores ópticos. Además, una flota de impregnación contiene además el catalizador ácido necesario. Con recepciones de flota de un 50 hasta 100 % contienen las flotas de impregnación 40 hasta 200 g/l de la solución al 75 % de un producto de condensación según la presente invención.

Los siguientes ejemplos de ejecución muestran la preparación de los precondensados de aminoplastos según la presente invención y su empleo como apresto de fácil cuidado o bien apresto rigidizante de materiales textiles.

5 Ejemplo 1

120 kg de úrea, 1232 kg de formaldehído acuoso al 39 % en peso se calientan junto con 50 kg de lejía sódica al 27 % en peso en un recipiente provisto de agitador, termómetro, serpentín de calentamiento y de enfriamiento, de acero inoxidable, a 50°C y a esta temperatura se agita durante 5 horas a un pH de 9,8 - 10. La solución clara se calienta a 71°C y después se introducen 68 kg de melamina. Se sigue agitando sin ulterior calentamiento con lo que la temperatura sube a 74°C y la melamina se disuelve. Después se enfría bajo agitación, en el transcurso de 15 minutos, a 64°C. Mediante enfriamiento con agua de hielo se baja la temperatura de la masa en el transcurso de 6 minutos a 35° formándose así un precipitado. Se agita entonces con 1280 kg de metanol, la temperatura de la suspensión se ajusta a 32°C y con aproximadamente 73 kg de ácido nítrico al 65 % se regula a un pH de 1,5, medido en un electrodo de vidrio, con lo que la temperatura sube a 36°C. Después de agitar durante 5 minutos se forma una solución clara que se sigue agitando aún a 36°C durante 10 minutos. En el transcurso de este tiempo baja el pH a 1,45. Se ajusta entonces con aproximadamente 50 kg de lejía sódica al 50 % a un pH de 10 presentándose una elevación de la temperatura a unos 50°C. Una delgada película de la solución se conduce brevemente por encima de una pared metálica calentada a 120 - 140°C ajustándose el tiempo de permanencia de manera que en la solución saliente se presente un contenido en sólidos de un 74 %.

Los aprestos rigidizantes conteniendo alcohol

polivinílico para tejidos de celulosa, que se reticulan con el producto arriba obtenido bajo las condiciones descritas en el ejemplo 10 muestran una excelente permanencia al lavado, un alto efecto de rigidez y unos valores favorables respecto a la retención de cloro. El contenido en formaldehído libre en el producto se encuentra en valores inferiores a un 3 %.

Ejemplo 2

Se repite el ejemplo 1 con la única diferencia que en lugar de la cantidad de 68 kg de melamina allí empleada se utilizan 118 kg de melamina.

La solución conteniendo un 75 % en peso de sólidos tiene un contenido en formaldehído libre inferior a un 2 %.

La permanencia al lavado y el efecto de rigidez del apresto preparado según el ejemplo 10 es muy bueno y con respecto a la retención de cloro el producto es especialmente ventajoso.

Ejemplo 3

120 kg de úrea, 1232 kg de formaldehído acuoso al 39 % y 50 kg de lejía sódica acuosa al 27 % se calientan en un aparato como descrito en el ejemplo 1, durante 5 horas a 50°C y a continuación se introducen a 70°C 94 kg de melamina. En el transcurso de 15 minutos se enfría de 75°C a 65°C, a continuación se ajusta con agua de hielo a una temperatura de 40°C. Después de agregar 1280 kg de metanol y ajustar a una temperatura de 33°C se gradua con unos 73 kg de ácido nítrico al 65 % en peso a un pH de 1,6 - 1,7. Se disuelven aquí los compuestos metilólicos precipitados en el transcurso de 10 minutos y la temperatura sube a 37°C. Se neutraliza entonces con unos 55 kg de lejía sódica al 50 % en peso acuosa a un pH de aproximadamente 10 y la solución se concentra, como ya se ha descrito en el ejemplo

1 a un contenido en sólidos de un 74 hasta 75 % en peso.

Ejemplo 4

5 En la preparación y elaboración se procede como en el ejemplo 1, con la única diferencia de que en lugar de la cantidad de 1280 kg de metanol utilizada se emplean 1088 kg de metanol.

Al emplear el producto según uno de los ejemplos 10 hasta 12 se obtienen aprestos con excelente permanencia al lavado y rigidez con muy reducida retención de cloro.

Ejemplo 5

10 Se repite el ejemplo 2 con la única diferencia de que en lugar de 1280 kg de metanol se emplean 1088 kg de metanol. El producto obtenido da, empleado según uno de los ejemplos 10 hasta 12, unos aprestos con muy buena permanencia al lavado, efecto de rigidez y valores de retención del cloro.

15 Ejemplo 6

Se repite el ejemplo 3 con la única diferencia de que en lugar de 1280 kg se emplean 1088 kg de metanol. El producto obtenido, empleado según uno de los ejemplos 10 hasta 12, da aprestos con excelente permanencia al lavado y efecto de rigidez con una retención de cloro muy reducida.

Ejemplo 7

25 Se repite el ejemplo 1 con la única diferencia de que en lugar de 1280 kg se emplean 1472 kg de metanol. Con el producto obtenido se logran según los ejemplos 10 hasta 12 unos aprestos con excelente permanencia al lavado, alto efecto rigidizante y muy buena retención de cloro.

Ejemplo 8

Se repite el ejemplo 2 con la única diferencia de que en lugar de la cantidad de 1280 kg de metanol allí empleada se utilizan 1472 kg de metanol. Los aprestos, obtenidos empleando el producto así preparado, muestran excelente retención del cloro y unos valores muy buenos respecto a permanencia en el lavado y efecto de rigidez.

Ejemplo 9

Se repite el ejemplo 3 con la única diferencia de que en lugar de la cantidad de 1280 kg de metanol allí empleada se utilizan 1472 kg de metanol. Los aprestos, obtenidos según los ejemplos 10 hasta 12, empleando este precondensado, tienen excelente permanencia al lavado; el efecto de rigidez y la retención de cloro son excelentes.

Ejemplo 10

Tejido de algodón, que es adecuado como inserto para cuellos de camisas, se blanquea en la forma usual y se seca. Después se impregna el tejido secado con una solución que tiene la siguiente composición:

80 g de solución acuosa al 75 % de precondensado, obtenido según el ejemplo 3

50 g de alcohol polivinílico (® Vinarol SVH)

10 g de fécula modificada (® Solvitose HDF)

10 g de dispersión de polietileno aproximadamente al 40 % en agua (® Cassappret P conc.)

2 g de blanqueador de estilbena (® Hostalux CN conc.)

20 g de cloruro de magnesio cristalizado

838 g de agua

El tejido se exprime a una recepción de flota

del 70 %, se seca a unos 130°C y se condensa durante 4 minutos a 150°C. El tejido sufre así un alto ennoblecimiento respecto al apresto anti-arrugas y encogimiento y una estabilización al lavado con hipoclorito sódico. La fijación de los agentes rigidizantes, tales como alcohol polivinílico y almidón muestra una excelente permanencia en el lavado.

Ejemplo 11

Un tejido de poliéster-celulosa 65/35 teñido y secado se impregna con una flota de la siguiente composición:

60 g de solución acuosa al 75 % de precondensado, obtenida según el

10 ejemplo 2

20 g de polidimetilsiloxano (emulsión acuosa al 35 %)

10 g de dispersión de polietileno, acuosa, al 40 % (® Cassappret P conc.)

12 g de cloruro de zinc, anhidro

15 1 g de ácido acético, al 60 %

897 g de agua

Se exprime hasta una recepción de flota de un 60 %, se seca a 130°C y se condensa durante 3 minutos a 150°C. Se obtiene un apresto de fácil cuidado excelente; los tejidos son excelentemente adecuados para telas de vestidos y trajes.

20

Ejemplo 12

Para el apresto de fácil cuidado de tela de dental de algodón se prepara la siguiente flota:

70 g de solución acuosa al 75 % del precondensado obtenido según el

25 ejemplo 6

10 g de dispersión al 55 % en agua de acetato de polivinilo (® Appretan MB extra)

20 g de dispersión al 40 % en agua de polietileno (® Cassappret P conc.)

20 g de producto de condensación de ácido graso (® Leomin NJ)

14 g de cloruro de magnesio, cristalino

866 g de agua

5 El apresto del tejido se efectua bajo las condiciones que se describen en el ejemplo 11 y muestra una excelente permanencia al lavado, libertad de arrugas con muy buenos valores de retención de cloro.

Ejemplo 13 (Ejemplo comparativo)

10 Se sintetizó un precondensado de aminoplasto como en el ejemplo de obtención 1, con la diferencia de que no se empleo melamina alguna.

15 El producto claro, eterado, disuelto en un 75 % en agua se empleo según el ejemplo 10 como reticulador para un apresto rigidizador sobre tejido de algodón. En comparación con el precondensado de aminoplasto obtenido según el ejemplo 3 se observó un comportamiento muy empeorado con respecto a la retención de cloro.

Ejemplo 14 (Ejemplo comparativo)

20 Se repitió el ejemplo 3, pero en lugar de 1280 kg de metanol y 73 kg de ácido nítrico en la etapa de eterización se emplearon solo 640 kg de metanol y 40 kg de ácido nítrico. Empleado análogo el ejemplo de utilización 10 se observó en la mercancía aprestada una retención de cloro considerablemente mas fuerte.

25 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, asi 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.

Reivindicaciones

5 1. Procedimiento para la obtención de precondensados de aminoplastos, compuestos de una solución acuosa de productos de condensación de úrea-formaldehído y melamina-formaldehído parcialmente eterados con metanol, donde la proporción molar entre úrea y
10 productos de condensación de melamina, referido a la úrea o bien melamina, asciende a 1:0,2 hasta 0,65 y el grado de eterización de los grupos metilólicos a un 40 hasta 75 % y el producto de condensación de úrea-formaldehído parcialmente eterado se presenta principalmente como
15 dimetilolurona parcialmente eterada y el producto de condensación de melamina-formaldehído parcialmente eterado principalmente como hexametilol-melamina parcialmente eterada, caracterizado porque en solución acuosa la úrea se condensa con, referido a 1 mol de úrea, 8 - 12 moles de formaldehído a valores pH superiores a 11 y temperaturas de 45 hasta 55°C, después se mezcla con 0,2 hasta 0,65 moles
20 de melamina y a 65 - 80°C se sigue condensando durante 10 hasta 20 minutos y seguidamente se eteriza con 17 hasta 23 moles de metanol a valores pH inferiores a 3 a 30 - 40°C, se neutraliza y a continuación se evapora.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se condensa con 8 hasta 10 moles de formaldehído.

3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque se mezcla con 0,3 hasta 0,6 moles de melamina.

4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 hasta 3, caracterizado porque se eteriza a valores pH de 2 a 1.

5. Procedimiento según las reivindicaciones 1 hasta 4, caracterizado porque la solución neutralizada se evapora bajo presión normal.

5 6. Procedimiento según las reivindicaciones 1 hasta 5, caracterizado porque en la evaporación de la solución neutralizada se mantienen unos tiempos de residencia breves.

7. Procedimiento según las reivindicaciones 1 hasta 6, caracterizado porque la solución neutralizada se evapora hasta un contenido en sólidos de un 60 hasta 100 % en peso.

10 8. Procedimiento para la obtención de precondensados de aminoplastos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 12 hojas escritas a máquina por una sola cara.

15

Madrid,

18 ABO 1972

CASSELLA AKTIENGESELLSCHAFT

I. M. GOMEZ ACEBO Y POMBO

p. p. Firmado: I. Suarez Mon

