

208679



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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE EMULSIONES ACUOSAS ESTABLES A BASE DE RESINAS EPOXIDO INSOLUBLES EN AGUA Y RESINAS AMINOPLASTICAS INSOLUBLES EN AGUA", a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, domiciliada en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

- Se conocen ya combinaciones de resinas epóxido y resinas aminoplásticas. Por lo general, para ellas se emplean soluciones de resinas epóxido y aminoplastos en disolventes orgánicos. Para muchos fines de aplicación, en particular para el campo del apresto textil, las soluciones de productos aprestantes en disolventes orgánicos son inapropiadas. En consecuencia se emplean con predilección, ya sea soluciones acuosas de dichos productos, ya sea dispersiones acuosas o bien emulsiones de agua-en-aceite o aceite-en-agua. Por ello se ha propuesto ya recurrir para el apresto textil a solucio-
- 5.
- 10.



268679

- nes acuosas de resinas epóxido solubles en agua o aminoplastos solubles en agua. También se han recomendado emulsiones acuosas de resinas epóxido, y es conocida la preparación de emulsiones de aceite-en-agua de estas resinas. Dichas emulsiones
5. se han preparado, verbigracia, de éteres poliglicídlicos del bis-fenol, de éteres polialilglicídlicos, de triglicéridos epoxidados, de vinilciclohexendiepóxido y de tetrahidrobenzoato de tetrahidrobencilo epoxidado. Asimismo se ha recomendado ya combinar estas emulsiones con poliaminas,, poliamidas,
10. resinas vinílicas, resinas acrílicas o bien condensados de urea y formaldehído o de melamina y formaldehído. En particular se conoce en este respecto el combinar emulsiones de las mencionadas resinas epóxido con aminoplastos solubles en agua, a saber, con dimetilol-urea, dimetiloletilen-urea, di-
15. y tri-metilol-melamina, y emplear estas preparaciones acuosas para el apresto textil, principalmente para realizar acabados inencogibles e inarrugables, así como aprestos rígidos sobre géneros textiles de toda clase. Por lo demás se conocen también dispersiones, en particular dispersiones pigmentarias, que
20. contienen aminoplastos insolubles en agua en forma emulsionada y asimismo, como ulterior fase dispersa con ácidos grasos insaturados, éteres poliglicídlicos esterificados del bis-fenol. En este caso los éteres poliglicídlicos se aplican como productos intermedios, a saber, como componentes alcohólicos,
25. y los productos esterificados no poseen ningún grupo epóxido más, de modo que no representan ninguna resina epóxido endurecible.

Ahora se ha descubierto que es posible preparar emulsiones estables de aceite-en-agua que contienen, como componentes esenciales de la fase dispersa, resinas epóxido insolu-

30.

3-268679



bles en agua y endurecibles y aminoplastos insolubles en agua y endurecibles.

5. El objeto del invento que aquí se expone son emulsiones acuosas y estables de aceite-en-agua, que contienen como componentes esenciales una mezcla, que se presentan en forma emulsionada y eventualmente contiene coloides protectores, de 3 a 85 porcentajes en peso de un compuesto 1,2-epóxido insoluble en agua y endurecible, con una equivalencia de epóxido mayor de 1, y 97 a 15 porcentajes en peso de una resina aminoplástica insoluble en agua y endurecible.

10. Por compuestos 1,2-epóxidos con una equivalencia de epóxido mayor de 1 se han de entender los compuestos que, calculando a base del índice promedio del peso molecular, contienen n grupos de la fórmula



en la que n es un número entero o fraccionario mayor que 1. Dichos grupos pueden ser grupos 1,2-epóxidos terminales o internos. De los grupos 1,2-epóxidos terminales entran particularmente en consideración los grupos 1,2-epoxietilo o 1,2-epoxipropilo. De preferencia se trata de grupo 1,2-epoxipropilo que están unidos a un átomo de oxígeno, o sea grupos de éter glicicíclico o éster glicidílico. Los compuestos con grupos epóxidos internos contienen por lo menos un grupo 1,2-epóxido en una cadena alifática



o en un anillo cicloalifático. El invento que aquí se expone

- 5 - 200079



con unos 0,5 a 3,5 equivalentes de epóxido por kilogramo, por ejemplo aquellos en que Z vale 2, 3, 4, 5 o 6. Estos compuestos son sólidos a la temperatura ambiente, por lo general. Para poderlos emulsionar, o bien se emplean soluciones el 50 a 90% en disolventes orgánicos como el xileno, o bien se calientan estas resinas epóxido hasta su punto de reblandecimiento y se les emulsiona en forma fundida.

5.

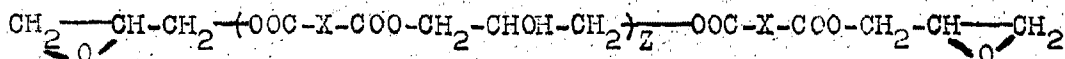
Entren además en consideración los ésteres poliglicídicos, como los que son asequibles por reacción de un ácido dicarboxílico con epiclorhidrina o diclorhidrina en presencia de álcali. Tales poliésteres pueden derivarse de

10.

ácidos dicarboxílicos alifáticos, como el ácido oxálico, el ácido succínico, el ácido glutárico, el ácido adipínico, el ácido pimélico, el ácido suberínico, el ácido secláico, el ácido sebácico, y en particular de ácidos dicarboxílicos aromáticos, como el ácido ftálico, el ácido isoftálico, el ácido tereftálico, el ácido 2,6-naftalin-dicarboxílico, el ácido difenil-o,o'-dicarboxílico, el éter etilenglicol-bis-(p-carboxi-fenílico), etc. Cabe mencionar, por ejemplo, el adipinato diglicídico y el ftalato diglicídico, así como el éster diglicídico, que corresponde a la fórmula promedio

15.

20.



25.

en la que X significa un radical hidrocarburo aromático, como un radical fenilo, y Z significa un número pequeño entero o fraccionario.

En calidad de compuestos epóxidos con grupo 1,2-epóxido interno entran en consideración las diolefinas epoxidadas,

268679



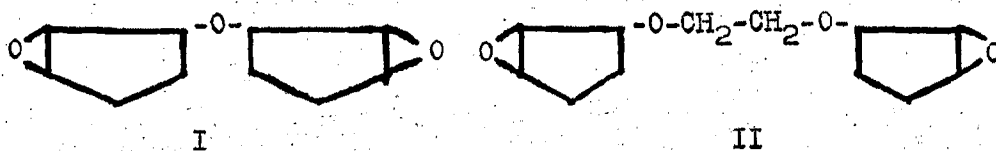
los dienos o los dienos cíclicos, como el 1,2,5,6-diepoxi-
hexano, el 1,2,4,5-diepoxiciclohexano, el dicitopentadien-
diepóxido, el dipenten-diepóxido y en particular el vinil-
ciclo-hexen-diepóxido; los ésteres carboxílicos insatura-

5. dos diolefínicamente y epoxidados, como el metil-9,10,12,13-
diepoxiestearato; y el éster dimetílico del ácido 6,7,10,11-
diepoxihexadecan-1,16-dicarboxílico. Además merecen mencio-

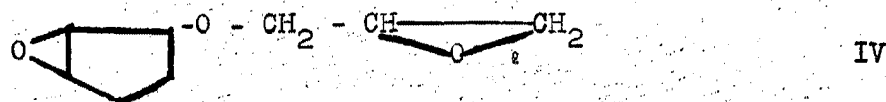
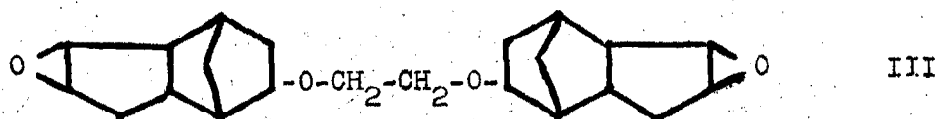
10. narse los monoéteres, diéteres o poliéteres epoxidados, los
monoésteres, diésteres o poliésteres epoxidados y los mono-
acetales, diacetales o poliacetales epoxidados que contie-

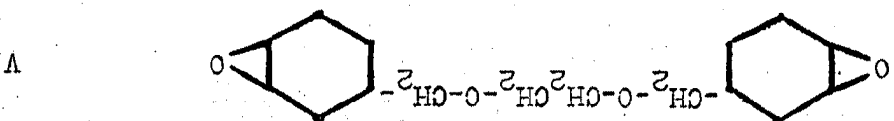
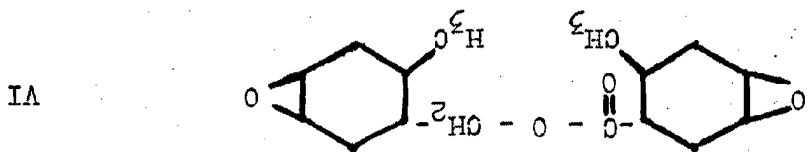
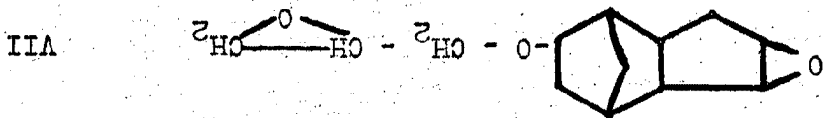
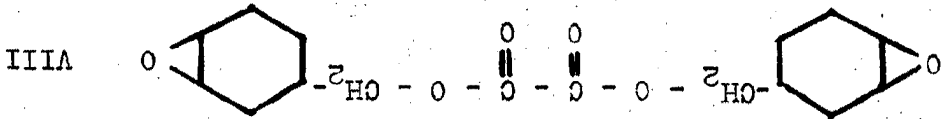
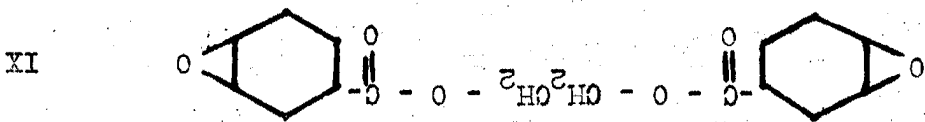
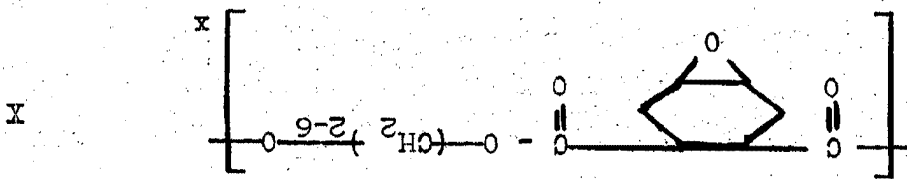
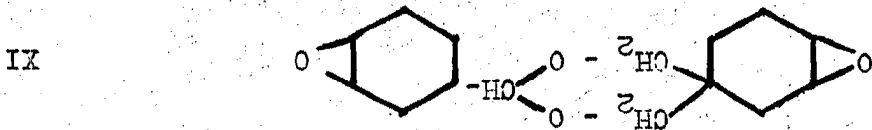
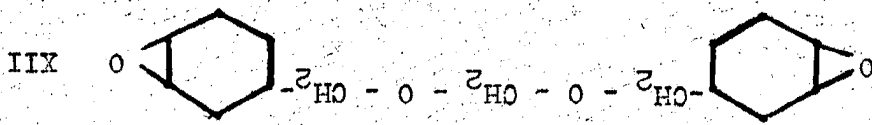
En calidad de tales entren en consideración los compuestos
de las fórmulas I a XII que siguen:

15.



20.





268679

20.

15.

10.

5.

268679



- Como ulteriores compuestos con grupo 1,2-epóxido interno, entran en consideración los polímeros diolefínicos epoxidados, en particular los polímeros de butadieno o de ciclopentadieno, y los ácidos grasos, aceites grasos y ésteres grasos epoxidados. De los polímeros del butadieno cabe mencionar con preferencia los copolimerizados epoxidados o productos de adición con estireno, acrilonitrilo, tolueno o xileno.
- 5.
- En el concepto de resinas aminoplásticas insolubles en agua y endurecibles, deben entenderse en el cuadro de este invento los productos siguientes:
- 10.
- Compuestos metilólicos, insolubles en agua y eterificados con monoalcoholes alifáticos o adicíclicos, de ureas o de las 1,3,5-aminotriazinas con 2 a 3 grupos amino.
- 15.
- De estos compuestos son aptos sobre todo los productos insolubles en agua que se originan, de manera conocida, por condensación con formaldehído y eterificación con un monoalcohol alifático, que posee 3 a 6, y de preferencia 3 a 4, átomos de carbono, de los compuestos metilólicos originados.
- 20.
- Teles productos de condensación con formaldehído, que por eterificación con alcoholes de la clase indicada dan resinas aminoplásticas insolubles en agua y endurecibles, se derivan de preferencia de la melamina, la benzoguanamina, la acetoguanamina o la formoguanamina. Dichos productos de condensación puede contener de 2 a 6 grupos metilol y de ordinario constituyen mezclas de diversos compuestos.
- 25.
- En muchos casos, como por ejemplo cuando se trata de los productos de condensación de melamina y formaldehído, basta ya la eterificación de una parte de los grupos metilol presentes con el monoalcohol que contiene 3 a 6 átomos de
- 30.

-9- 268679



carbono, para lograr la deseada insolubilidad en el agua. Por lo general, los compuestos metilólicos están eterificados con 2 a 6, y de preferencia 2 a 4, monoalcoholes.

5. Como alcoholes de la clase indicada que son sumamente aptos para dicha eterificación, cabe mencionar por vía de ejemplo: alcohol n-propílico, alcohol isopropílico, alcohol n-butílico, alcohol butílico secundario, alcohol isobutílico, alcoholes anhídricos, alcoholes hexílicos o el ciclohexanol.
10. Los compuestos metilólicos de la melamina eterificados con uno de los alcoholes butílicos, en particular el éter dibutílico de la tri- y tetrametilolmelamina o sus mezclas, se han revelado sumamente aptos para el empleo conjunto con los compuestos 1,2-epóxidos como componentes de la emulsión a que se refiere este invento.
15. Para la preparación de la mezcla, en forma emulsionada, del compuesto 1,2-epóxido y la resina aminoplástica, puede procederse transformando primeramente por separado, tanto el compuesto 1,2-epóxido como la resina aminoplástica
20. insoluble en agua en una emulsión estable finamente dispersa y mezclando luego entre sí estas dos emulsiones de partida de modo que (con relación al contenido seco de compuesto epóxido y aminoplasto, contando el de ambos juntos como 100%) existan de 3 a 85, y de preferencia 5 a 75, porcentajes
25. en peso de compuesto epóxido y 97 a 15, y de preferencia 95 a 25, porcentajes en peso de resina aminoplástica. Pero también se puede proceder de manera distinta, reuniendo la resina epóxido y la resina aminoplástica y emulsionando ambas resinas simultáneamente. Con este modo operatorio se obtiene
30. la emulsión deseada en una sola fase de trabajo.

268679



Las emulsiones de este invento pueden contener también 2 o más compuestos 1,2-epóxido o resinas aminoplásticas diferentes.

5. La expresión "compuesto 1,2-epóxido endurecible" y la expresión "resina aminoplástica endurecible" significan que estos productos, eventualmente con edición de catalizadores o endurecedores, pueden transformarse en resinas insolubles e infusibles. De preferencia el endurecimiento de los componentes de la emulsión de este invento se efectúa después de eliminar el agua por acción del calor y en presencia de un catalizador iónico.

10. La preparación de las emulsiones antes mencionadas se efectúa convenientemente en presencia de un emulgente. Sumamente ventajoso se ha demostrado en tal caso el empleo de emulgentes exentos de iones. En calidad de tales cabe mencionar por vía de ejemplo: productos de condensación con óxido de etileno de ácidos grasos superiores o amidas de ácidos grasos, de aminas, como la oleilamina, y en particular productos como los que se obtienen por reacción de

15. óxido de etileno, por ejemplo 10 a 100 moles de óxido de etileno, con un compuesto hidroxilado que presente un radical hidrocarburo de peso molecular elevado, por ejemplo con 1 mol de un alcohol de peso molecular elevado provisto de 8 átomos de carbono por lo menos, como el alcohol dodecílico, el alcohol cetílico, alcohol octadecílico, alcohol oleílico, alcohol ricinólico, alcoholes montánicos o alcohol hidroabietílico, o con 1 mol de un alquilfenol, como el isohexilfenol, el octilfenol, el nonilfenol, la isoocilresorcina, el dodecilfenol, el pentadecilfenol y el octadecilfenol. Tales emulgentes son conocidos o pueden prepararse

20. por métodos de suyo conocidos. Emulgentes apropiados para la

25.

30.

- // - 268679



5. preparación de las emulsiones son además los productos de reacción a base de 1 mol de alcohol hidroabiético u octilfenol y 25 a 100 moles o respectivamente 20 a 30 moles de óxido de etileno, así como el producto de 1 mol de dodecifenol y 10 moles de óxido de etileno. En muchos casos, especialmente cuando las emulsiones se emplean como medios de revestimiento, pueden emplearse, en lugar de los emulgentes exentos de iones, emulgentes ionógenos, por ejemplo emulgentes anionactivos, cationactivos o anfóteros. También puede agregarse a las emulsiones antes mencionadas una sustancia con la acción llamada "de coloide protector". Como sustancia de esta clase cabe mencionar:

15. El alcohol polivinílico, el éster del ácido algínico, la metilcelulosa, la carboximetilcelulosa, el almidón o bien productos de descomposición del almidón como la dextrina, lo mismo que la gelatina. También son aptos los polimerizados mixtos a base de éter metilvinílico y anhídrido de ácido maleico o a base de compuestos de vinilo y ácido acrílico o metacrílico que se hacen solubles en agua por neutralización. En los casos en que el coloide protector ejerce una influencia perturbadora sobre los productos endurecidos, puede renunciarse a su adición total o parcialmente. Si se emplea una resina epóxido apropiada, puede renunciarse por completo al empleo de emulgentes o coloides protectores extraños, porque la resina epóxido asume estas funciones.

20. Para mayor conveniencia, las emulsiones se ajustan a un pH aproximadamente neutro después de terminada la homogeneización. Las emulsiones obtenidas de ese modo se distinguen por una extraordinaria estabilidad.

30.



268679

- Las emulsiones pueden englobar un gran contenido de productos emulsionados, o sea de fase dispersa, que se hallen en forma disuelta o en forma exenta de disolventes. Este contenido puede ascender a 60-80 porcentajes en peso o más, en relación a la emulsión total. Por dilución con agua puede rebajarse la concentración hasta el 1% o menos.
- 5.
- Respecto a las proporciones de resina epóxido y aminoplasto, se deduce como regla general, independiente de la respectiva finalidad de empleo de las emulsiones, que cuando es elevado el contenido de epóxido del compuesto epóxido se han de añadir cantidades preponderantes de aminoplasto, y cuando es bajo el contenido de epóxido, cantidades secundarias de aminoplasto. El experto tiene a mano la facultad de determinar, mediante la elección de la clase y la cantidad de resina epóxido y de aminoplasto, la composición más apropiada para el empleo previsto. Las emulsiones de este invento pueden utilizarse en los más diversos campos de la técnica sin ulteriores adiciones o con aditivos de suyo conocidos como son los endurecedores, los plastificantes, los pigmentos o los agentes aprestantes.
- 10.
- 15.
- 20.
- Las emulsiones a que se refiere este invento son aptas, por ejemplo, para dar rigidez a los géneros textiles.
- El verdadero problema para dar rigidez a los géneros textiles que sirven para la preparación de artículos indumentarios reside en el hecho de que por una parte se aspira a un efecto de rigidez suficiente, que, sin embargo, debe dejar a los géneros textiles una elasticidad razonable. Ante todo, la composición y la concentración del líquido impregnante deben elegirse de tal modo que los géneros tratados no ocasionen ningún roce desagradable ni excoiraciones sobre
- 25.
- 30.

3. 288679



5. la piel del usuario. Al empleo de grandes concentraciones para obtener un efecto de rigidez suficiente se opone también el hecho de que en ese caso hay mayor pérdida de tenacidad. Esto es importante sobre todo en los géneros textiles sensibles, empleados para preparar telas para cuellos, etc. Además de eso, a los aprestos para dar rigidez se plantean también, en particular, elevadísimas exigencias respecto a la solidez al lavado y a la estabilidad frente a la acción del cloro. El apresto debe permanecer cuanto sea posible después de lavados repetidos y no debe presentar amarilleo o sjamiento por acción del cloro (lavado con agua de Javel).

10. Sorprendentemente se ha descubierto que por tratamiento de material textil con las emulsiones a que se refiere este invento se obtienen aprestos rígidos que satisfacen las máximas exigencias en cuanto a tacto, solidez al lavado, solidez al cloro, tenacidad y compatibilidad con la piel. Al mismo tiempo se ha comprobado que las emulsiones que contienen 3 a 50, y de preferencia 10 a 30, partes en peso de compuesto 1,2-epóxido y 97 a 50, y de preferencia 90 a 70, porcentajes en peso de resina aminoplástica, o sea de preferencia mayor porción de resina aminoplástica, dan resultados sumamente favorables. Con porciones preponderantes de resina epóxido se obtiene una estabilidad al lavado insatisfactoria y un mal tacto, mientras que empleando poca resina epóxido o ninguna se obtiene, además de peor estabilidad al lavado, una capacidad excesiva de retención de cloro y un tacto menos agradable. Si se emplean resinas aminoplásticas solubles en agua se obtienen aprestos rígidos completamente inutilizables.

15. Sumamente ventajoso es el empleo de la emulsión de

20.

25.

30.

288679



este invento para dar rigidez duradera y estable al lavado a los materiales para torro de cuellos.

5. Antes de emplearla sobre el género textil que se ha de tratar, se diluye con agua hasta la concentración deseada la emulsión que sirve de líquido de impregnación y se le agrega un agente endurecedor.

10. En calidad de endurecedores se utilizan convenientemente compuestos de carácter ácido. Los endurecedores pueden ser tanto de naturaleza orgánica como inorgánica. En el primer caso entran en consideración, por ejemplo, los ácidos carboxílicos polibásicos y sus anhídridos, entre otros el anhídrido del ácido ftálico, del ácido maleico o del ácido succínico, y también, por ejemplo, el anhídrido del ácido endometilentetrahydroftálico, el anhídrido del ácido hexacloro-endometilentetrahydroftálico, el anhídrido del ácido metilendometilentetrahydroftálico o mezclas de compuestos de esta clase. En calidad de compuestos inorgánicos de carácter ácido, o sea los que pertenecen a los catalizadores epóxidos iónicos, son utilizables tanto los ácidos propios, como por ejemplo los ácidos fosfóricos, las sales de reacción ácida, en particular el sulfato de aluminio y asimismo, por ejemplo, el fosfato amónico, el nitrato de cinc, el cloruro sílicoamónico, etc., como sobre todo las sales del ácido fluobórico. Como tales fluoboratos metálicos son aptos, por ejemplo:

25. El fluoborato de cobre, de cobalto, de magnesio, de cadmio, de mercurio, de calcio, de estroncio, de bario, de aluminio, de estaño, de plomo, de hierro y de níquel. En grado muy especial se presta como endurecedor el fluoborato de cinc.

30.

15- 268679



5. Para mayor ventaja, las emulsiones para dar rigidez a los géneros textiles contienen todavía almidón, de preferencia almidón de patata, así como sustancias de índole amídica que reaccionan con el formaldehído, como etilenurea, diciandiamida y en particular urea. Como endurecedor ácido tiene aptitud sumamente buena, en el líquido de impregnación anterior, el sulfato de aluminio.

10. El baño de tratamiento que se ha descrito no solamente imparte un efecto de rigidez sumamente bueno, elástico y sólido al lavado a los géneros textiles tratados, sino que constituye también un método extremadamente preservador de las fibras; es escasa la pérdida de tenacidad que se presenta en este caso. La aplicación del líquido de impregnación a las fibras textiles puede efectuarse de las

15. más diversas maneras, tanto por partidas como en forma continua. Basta, por ejemplo, la simple inmersión de género en un baño que contenga el líquido de impregnación. Los materiales pueden impregnarse además por aspersion, o bien puede aplicarse el líquido impregnador con ayuda de rodillos

20. o cepillos; es posible, por lo tanto, efectuar en cada caso el tratamiento por una sola cara o por ambas caras del material, por ejemplo de las bandas de tejido. La aplicación del líquido de impregnación por fulardeo resulta sumamente ventajosa en muchos casos.

25. Después de aplicar la cantidad deseada de líquido de impregnación, es conveniente intercalar una operación de secado para secar a temperaturas normales o moderadamente elevadas el material tratado. Por ejemplo, puede dirigirse sobre el material fibroso una corriente de aire moderadamente

30. caliente, secarse el material en una sala moderadamente

268679



caldeada o bien hacerlo pasar por ella en forma continua.

La operación de endurecimiento propiamente dicha se efectúa a continuación, a temperatura respectivamente más elevada, por ejemplo a temperaturas entre 100 y 180°, y de preferencia entre unos 140 y 160°.

5.

Los tiempos necesarios para el endurecimiento son relativamente breves. Por ejemplo, un tiempo de endurecimiento de 5 minutos es suficiente en la mayoría de los casos con una temperatura de endurecimiento de, por ejemplo, 150° aproximadamente.

10.

Empleando las emulsiones a que se refiere este invento puede darse rigidez duradera a materiales fibrosos naturales, regenerados o sintéticos de la más diversa índole, por ejemplo los de celulosa natural, mercerizada o regenerada, acetilcelulosa, lana, seda, etc., además de materiales de fibra sintética, por ejemplo los de poliamidas, poliuretanos, poliolefinas, poliacrilonitrilo, poliésteres, etc. Para ello los materiales de fibra pueden hallarse en las más distintas formas y presentaciones, por ejemplo como

15.

hilo, velo, fieltro, tejido o género de punto. También a otras materias porosas, como el papel y el cartón, puede darse rigidez duradera por impregnación con las emulsiones de este invento. Las emulsiones de este invento se pueden emplear asimismo como aglutinantes para pigmentos y borra de fibra.

20.

25.

Estas emulsiones son aptas además para preparar revestimientos sobre soportes como materiales de construcción, vidrio o, en particular, metales, por ejemplo el hierro el aluminio o el cobre. En ese caso se obtienen buenos resultados con emulsiones cuya fase dispersa contenga

30.

✓✓ - 268679



- una porción preponderante de resinas epóxido de peso molecular elevado, por ejemplo hasta 80 o 90%, en relación al contenido de materia seca de la fase dispersa. Por regla general se emplean emulsiones con 5 a 85, y de preferencia
5. 10 a 80, porcentajes en peso de resina epóxido y 95 a 15, de preferencia 90 a 20, porcentajes en peso de resina aminoplástica. Como endurecedor pueden emplearse: los catalizadores de Friedel-Crafts antes mencionados, como complejos BF_3 , SnCl_4 , AlCl_3 o sulfato de aluminio; asimismo aminas, en particular poliaminas alquilénicas como la trietilentetramina y la N,N-dimetil-propilendiamina, alcolaminas como la dietanolamina, aminas aromáticas como la metilendianilina, 1,3,5-(tridimetilamino-metil)-fenol, bencildimetilamina, productos básicos de condensación de ácidos grasos dímeros o trímeros y polialquilenpoliaminas; y además ácidos policarboxílicos y sus anhídridos, como el ácido succínico, el ácido adipínico, poliéster ácido, anhídrido de ácido ftálico y anhídrido de ácido tetrahidrofáltico.
10. 15.

20. En muchos casos se logran recubrimientos sumamente buenos si no se añade a las emulsiones ningún endurecedor. El endurecimiento se efectúa entonces únicamente por interacción recíproca de la resina aminoplástica y la resina epóxido.

25. Después de extender o pulverizar en capa delgada sobre los soportes las emulsiones ajustadas a un contenido de materia seca de 10 a 40%, se endurecen los revestimientos durante 10 a 60, y de preferencia durante 20 a 45, minutos y a temperatura de 120 a 240°, de preferencia de 160 a 200°. En casos especiales se puede endurecer también en 1 a 2 minutos a temperatura de unos 300°. Sumamente ventajosas son
- 30.



009879

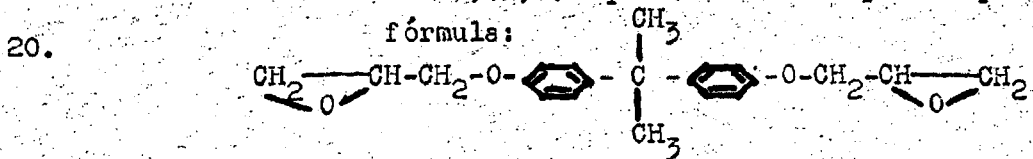
las emulsiones en que la fase dispersa no contiene disolvente o solo porciones pequeñas de él.

Las emulsiones a que se refiere este invento constituyen en el campo de la protección superficial un considerable enriquecimiento de la técnica; permiten, por ejemplo, aplicar sistemas de barniz a base de resinas epoxi y aminoplastos que están exentos en esencia de disolventes orgánicos.

5. En los ejemplo que siguen, las partes significan partes en peso, y los porcentajes, porcentajes en peso; las temperaturas están registredes en grados Celsius.

10. Los compuestos 1,2-epóxidos empleados en los ejemplos se refieren a los compuestos siguientes:

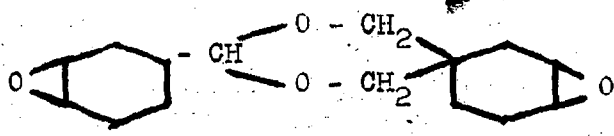
15. Epóxido A: Un éter diglicídico preparado por condensación alcalina de 4,4'-dihidroxi-difenildimetilmetano y epiclorhidrina, que presenta a 25° una viscosidad de 8.000 a 10.000 centipoises y 5,1 a 5,3 equivalentes de epóxido por kilogramo (teóricamente, 5,87 equivalentes de epóxido por kilogramo).



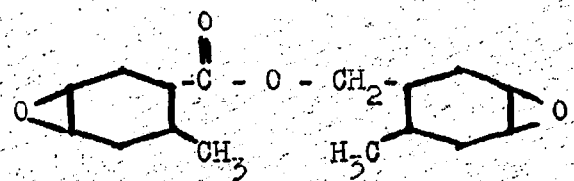
25. Epóxido B: Acetal epoxidado a base de tetrahidrobenzaldehído y 1,1-dimetilciclohexeno, con una viscosidad de 250.000 a 500.000 centipoises a 25° y con 6,0 a 6,5 equivalentes de epóxido por kilogramo (teóricamente, 7,5 equivalentes de epóxido por kilogramo). Fórmula

19

268679



5. Epóxido C: Ester epoxidado, obtenido por condensación según Tischenko de 2 moles de 2-metiltetrahidrobenzaldehído con una viscosidad de 18.000 a 18.500 centipoises a 25° y con 6,35 a 6,36 equivalentes de epóxido por kilogramo (teóricamente, 7,93 equivalentes de epóxido por kilogramo). Fórmula:



15. Epóxido D: Diepóxido de vinilciclohexeno, de baja viscosidad, con cerca de 12,85 equivalentes de epóxido por kilogramo (teóricamente, 14,3 equivalentes de epóxido por kilogramo).

20. Epóxido E: Ester glicídico del epoxidiciclopentanol según la fórmula VII, página 8, con una viscosidad de 230 a 380 centipoises a 25° y con cerca de 7,2 equivalentes de epóxido por kilogramo (teóricamente, 9,01 equivalentes de epóxido por kilogramo).

25. Epóxido F: Copolimerizado de butadieno y estireno, parcialmente epoxidado, con una viscosidad de cerca de 185.000 centipoises a 25° y con 5,6 equivalentes de epóxido por kilogramo.

30. Epóxido G: Copolimerizado de butadieno y estírol, parcialmente epoxidado, con una viscosidad de 15.200 centipoises a 25° y con 6,4 equivalentes de epó-



268679

xido por kilogramo.

5. Epóxido H: Copolimerizado de butadieno y estireno, parcialmente epoxidado, disuelto en disolventes orgánicos. El contenido de materia seca de la solución es de 61% y la solución presenta una viscosidad de 920 centipoises a 25° y un contenido de epóxido de 4,2 equivalentes de epóxido.

10. Epóxido J: Un éter poliglicidílico obtenible por condensación alcalina de 4,4'-dihidroxi-difenildimetilmetano y epiclorhidrina, con un punto de fusión de 125 a 132° y con 0,5 a 0,6 equivalentes de epóxido por kilogramo.

Los aminoplastos insolubles en agua empleados en los ejemplos se refieren a los compuestos siguientes:

15. Aminoplasto A: Un éter metilol-melamínico que contiene aproximadamente dos grupos de éter n-butílico, disuelto en n-butanol. El contenido de materia seca de la solución es de cerca del 75%.

20. Aminoplasto B: Un éter metilolmelamínico que contiene aproximadamente 6 grupos de éter n-butílico, disuelto en n-butanol. Contenido de materia seca, aproximadamente 97%.

25. Aminoplasto C: Un éter metilolmelamínico que contiene aproximadamente dos grupos de éter n-propílico, disuelto en alcohol n-propílico. Contenido de materia seca, 94% aproximadamente.

30. Aminoplasto D: Un éter metilolmelamínico que contiene aproximadamente dos grupos de éter isobutílico, disuelto en isobutanol. Contenido de

-21- 208679



materia seca, 57% aproximadamente.

5. Aminoplasto E: Un éter metilol-benzoguanamínico que contiene aproximadamente dos grupos de éter n-butílico, disuelto en n-butanol. Contenido de materia seca, 70% aproximadamente.

Aminoplasto F: Un éter metilol-ureico que contiene aproximadamente dos grupos de éter n-butílico, disuelto en n-butanol. Contenido de materia seca, 75% aproximadamente.

10. EJEMPLO 1.

15. a) Se disuelven con agitación, a temperatura ambiente, 24,0 partes de alcohol polivinílico en 216 partes de agua desalada. En 600 partes de epóxido A, se disuelven a unos 50° 10,4 partes de un producto de adición de 35 moles de óxido de etileno a 1 mol de alcohol cetílico. Esta mezcla se agrega lentamente a la solución de alcohol polivinílico anterior en un aparato homogeneizador. Por último se añaden todavía 149,6 partes de agua exente de sal y se mezcla a fondo. Se obtienen 1000 partes de una emulsión finamente dispersa, de consistencia unguentosa, que presenta un contenido de resina del 60% y un pH de 7,0.

20. b) Una solución de 48 partes de un producto de reacción, humectado con cerca de 1% de diisocianato de hexametileno, a base de 1 mol de alcohol hidrosbietílico y 200 moles de óxido de etileno en 48 partes de agua desalada se emulsiona con 320 partes de aminoplasto A por medio de un aparato homogeneizador. La emulsión de agua-en-aceite que así se origina se convierte, después de adición gradual de otras 64 partes de agua desalada, en una emulsión de aceite-en-agua consistente y finamente dispersa. El pH es

25.

30.

268679



6,9 y el contenido de resina 50%.

5. c) 90 partes de la emulsión aminoplástica descrita en b) se mezclan perfectamente con 8,4 partes de la emulsión de epóxido descrita en a) y se ajusta a pH 7 (medición electrométrica) con una pizca de trietanolamina. Se obtienen 98,4 partes de una emulsión finamente dispersa y de consistencia unguentosa, que presenta un contenido de resina de 50,8%.

10. d) 30 partes de esta emulsión se diluyen con 70 partes de agua y se añade 1 parte de fluoborato de cinc. Un "material para forro de cuellos" inmerso en esta mezcla se fulardea hasta lograr un efecto de expresión del 70% aproximadamente, se seca a 80-90° en bastidores y se endurece durante 5 minutos a 150°. El tejido presenta luego un tacto elástico y muy rígido, que apenas está alterado después de tres lavados "SNV-C" (Regla C de la Asociación de Normas Suizas).

15. e) 30 partes de la emulsión preparada según c) se mezclan con 6 partes de urea, 1 parte de almidón de patata, 0,5 partes de sulfato de aluminio y 70 partes de agua. Un "material de forro para cuellos" a base de tejido de algodón, inmerso en esta mezcla, se fulardea hasta un efecto de expresión de 50 a 70% aproximadamente, se seca a 80-90° sobre bastidores y se endurece durante 5 minutos a 150-160°. El tejido presenta luego un efecto rígido muy bueno y buena tenacidad, propiedades ambas que apenas si se alteran tampoco después de tres lavados "SNV-C" (método C de la Asociación de Normas Suizas).

25. f) 30 partes de la emulsión preparada según c) se mezclan con 1 parte de almidón de patata, 0,5 partes de sulfato

30.

23 - 268679



to de aluminio y 70 partes de agua. Un "material de forro para cuellos" inmerso en esta mezcla se fulardea hasta un efecto de expresión del 70% aproximadamente, se seca a 80-90° sobre bastidores y se endurece 5 minutos a 150. El tejido presenta luego un efecto rígido muy bueno y buena tenacidad propiedades ambas que apenas si se alteran tampoco después de tres lavados "SNV-C". (Método de la emulsión en el baño de apresto continúa inalterada al cabo de 20 horas.

EJEMPLO 2.

10. a) Se disuelven con agitación, a temperatura ambiente y en 432,3 partes de agua desalada, 28,7 partes de alcohol polivinílico y 6 partes de éster propilenglicólico del ácido algínico.

15. 9 partes de un producto de condensación de 1 mol de nonilfenol con 9 moles de óxido de etileno se mezclan a temperatura ambiente con 300 partes de epóxido B. Se emulsiona esta mezcla, por medio de un aparato homogeneizador, en la solución de coloide protector antes indicada. Al final se ajusta la emulsión a pH 7 con una pizca de solución trietanolamínica. Se obtienen 776 partes de una emulsión finamente dispersa, de consistencia muy siruposa, con un contenido de resina de 38% aproximadamente.

20. b) 90 partes de la emulsión aminoplástica descrita en el ejemplo 1, párrafo b), se mezclan perfectamente con 9,3 partes de la emulsión de epóxido antes descrita y se ajusta a pH 7 con una pizca de trietanolamina. Se obtienen 99,3 partes de una emulsión finamente dispersa, de consistencia unguentosa, que presenta un contenido de resina del 49% aproximadamente.

30. c) 30 partes de esta emulsión se diluyen con 70



208679

partes de agua y se tratan con 1 parte de fluoborato de cinc. Un material para forro de cuello que se trata en forma análoga a la del ejemplo 1, párrafo d), muestre las mismas propiedades que en dicho ejemplo respecto a efecto rígido y solidez al lavado.

5.

EJEMPLO 3.

Una solución de 32,5 partes de un producto de reacción de 1 mol de alcohol hidroabietílico y 200 moles de óxido de etileno en 32,5 partes de agua desalada, humectado con 1% aproximadamente de diisocianato de hexametileno, se emulsiona con 300 partes de aminoplasto F y 25 partes de epóxido A por medio de un aparato homogeneizador y a continuación se añaden gradualmente 110 partes de agua desalada. Se obtienen 500 partes de una emulsión finamente dispersa, de consistencia cremosa, que presenta un contenido de resina del 50% y que se ajusta a pH 7,4 por adición de una pizca de trietanolamina.

10.

15.

EJEMPLO 4.

10 partes de una solución al 10% en peso de alcohol polivinílico y 90 partes de una solución al 50% en peso de un producto de reacción de 1 mol de alcohol hidroabietílico y 200 moles de óxido de etileno en agua desalada, humectado con 1% aproximadamente de diisocianato de hexametileno, se emulsiona con 239 partes de aminoplasto C y 25 partes de epóxido A por medio de un aparato homogeneizador y a continuación se agrega gradualmente una solución de 0,45 partes del producto de adición de 1 mol de alcohol octadecílico y 35 moles de óxido de etileno en 66,6 partes de agua desalada. Por último se añaden otras 68,7 partes de agua desalada y de esa manera se obtienen unas 500 partes de una emulsión fina-

20.

25.

30.

25- 208679



mente dispersa, de consistencia siruposa, que presenta un contenido de resina de 50% y que se ajusta a pH 8,8 por adición de 2 partes de trietanolamina.

5. Si en lugar del aminoplasto C se emplea la misma cantidad de aminoplasto B, se obtiene una emulsión de naturaleza semejante.

EJEMPLO 5.

10. 10 partes de una solución al 10% en peso de alcohol polivinílico y 90 partes de una solución al 50% en peso de un producto de reacción de 1 mol de alcohol hidroabiético y 200 moles de óxido de etileno en agua desalada, humectado con 1% aproximadamente de diisocianato de hexametileno, se emulsionan por medio de un aparato homogeneizador con 300 partes de aminoplasto A y 25 partes de epóxido A y a continuación se añade gradualmente una solución de 0,45 partes del producto de adición de 1 mol de alcohol octadecílico y 35 moles de óxido de etileno en 66,5 partes de agua desalada. 15. Por último se añaden todavía otras 8 partes de agua y de esa manera se obtienen unas 500 partes de una emulsión finemente dispersa, de consistencia unguentosa, que presenta un contenido de resina del 50% y un pH de 7,2. 20.

EJEMPLO 6.

25. 10 partes de una solución al 10% en peso de alcohol polivinílico y 90 partes de una solución al 50% en peso, en agua desalada, de un producto de reacción de 1 mol de alcohol hidroabiético y 200 moles de óxido de etileno, humectado con 1% aproximadamente de diisocianato de hexametileno, se emulsionan por medio de un aparato homogeneizador con 395 partes de aminoplasto D y 25 partes de epóxido A y 30. a continuación se añade gradualmente una solución de 0,45

268679



partes del producto de adición de 1 mol de alcohol octadecílico y 35 moles de óxido de etileno en 66,5 partes de agua desalada. Por último se añaden todavía otras 127 partes de agua y de esta manera se obtienen 714 partes de una emulsión finamente dispersa, de consistencia siruposa, que presenta un contenido de resina del 35% y que por adición de una pizca de trietanolamina se ajusta a pH 8,1.

5.

EJEMPLO 7.

10.

10 partes de una solución al 10% en peso de alcohol polivinílico y 90 partes de una solución al 50% en peso, en agua desalada, de un producto de reacción, humectado con 1% aproximadamente de diisocianato de hexametileno, a base

15.

de 1 mol de alcohol hidroabietílico y 200 moles de óxido de etileno se emulsionan por medio de un aparato homogeneizador con 321 partes de aminoplasto E y 25 partes de epóxido A y a continuación se añade gradualmente una solución de 0,45 partes del producto de adición de 1 mol de alcohol octadecílico y 35 moles de óxido de etileno en 66,6 partes de agua desalada. Por último se agregan todavía otras 41,6 partes

20.

de agua, así como 2,5 partes de un humectante para refinar el grado de dispersión. Se obtienen así unas 558 partes de una emulsión finamente dispersa, con un contenido de resina del 45% aproximadamente. Por adición de 1 parte de trietanolamina, se ajusta el pH a 8,4.

25.

EJEMPLO 8.

30.

10 partes de una solución al 10% en peso de alcohol polivinílico y 90 partes de una solución al 50% en peso, en agua desalada, de un producto de reacción de 1 mol de alcohol hidroabietílico y 200 moles de óxido de etileno, humectado con 1% aproximadamente de diisocianato de hexametileno, se

- 27 - 268679



5. emulsionan por medio de un aparato homogeneizador con 37,5 partes de epóxido C y 283 partes de aminoplasto A y a continuación se añade gradualmente una solución de 0,45 partes del producto de adición de 1 mol de alcohol octadecílico y 35 moles de óxido de etileno en 66,6 partes de agua desalada. Por último se agregan todavía otras 12,5 partes de agua y se obtienen así 500 partes de una emulsión finamente dispersa, de consistencia unguentosa y que por adición de una pizca de trietanolamina se ajusta a un pH de 7,8.

10. EJEMPLO 9.

Si se substituye el epóxido D, empleado en el ejemplo 8, por la misma cantidad de epóxido D y se procede análogamente en todo lo demás, se obtienen también 500 partes de una emulsión finamente dispersa de consistencia unguentosa, que presente un contenido de resina de 50% y que por adición de una pizca de trietanolamina se ajusta a pH de 7,9.

15. EJEMPLO 10.

Si se substituye el epóxido C, empleado en el ejemplo 8, por la misma cantidad de epóxido E y se procede análogamente en lo demás, se obtienen también 500 partes de una emulsión finamente dispersa, de consistencia unguentosa, que presente un contenido de resina del 50% y que por adición de una pizca de trietanolamina se ajusta a un pH de 8,2.

20. EJEMPLO 11.

Si se substituye el epóxido C, empleado en el ejemplo 8, por la misma cantidad del epóxido F y se procede en lo demás análogamente, se obtienen también 500 partes de una emulsión finamente dispersa, de consistencia unguentosa, que presenta un contenido de resina del 50% y un pH de 7,9.

25. 30.

268679



E J E M P L O 12.

5. Si se substituye el epóxido C, empleado en el ejemplo 8, por la misma cantidad del epóxido G y se procede análogamente en todo lo demás, se obtienen también 500 partes de una emulsión finamente dispersa, de consistencia unguentosa, que presenta un contenido de resina del 50% y un pH de 8,0.

E J E M P L O 13.

10. 10 partes de una solución al 10% en peso de alcohol polivinílico y 90 partes de una solución al 50% en peso, en agua desalada, de un producto de reacción a base de 1 mol de alcohol hidrosbietílico y 20 moles de óxido de etileno, humectado con 1% aproximadamente de diisocianato de hexametileno, se emulsionan por medio de un aparato homogeneizador con 61,5 partes de epóxido H y 283 partes de aminoplasto A y a continuación se agrega gradualmente una solución de 0,45 partes del producto de adición de 1 mol de alcohol octadecílico y 35 moles de óxido de etileno en 66,6 partes de agua desalada. Por último se añaden todavía otras 20. 43,3 partes de agua y se obtienen así unas 555 partes de una emulsión finamente dispersa, de consistencia unguentosa, que presenta un contenido de resina del 45% y un pH de 7,4.

E J E M P L O 14.

25. Por el procedimiento descrito en el ejemplo 5, se preparan emulsiones empleando aminoplasto A y epóxido A en las que se eligen las proporciones siguientes:

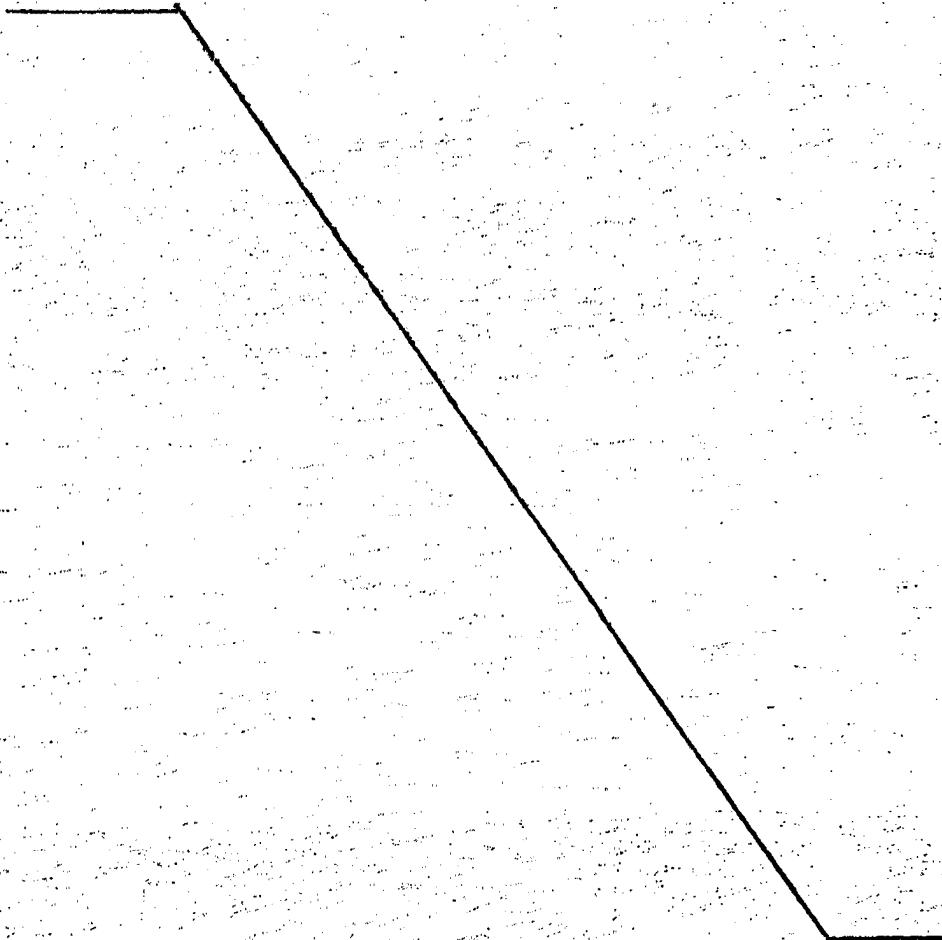
	Partes de aminoplasto A	Partes de epóxido A
30. a)	25	75
b)	50	50
c)	80	20

-29- 268679



d)	90	10
e)	97	3

En los ensayos que siguen, se trata un tejido de algodón con las emulsiones indicadas en la table. Los componentes del baño de tratamiento y sus concentraciones, así como la expresión, el secado y el endurecimiento, corresponden exáctamente en cada caso a lo descrito en el ejemplo 1, párrafo e). La prueba de lavado se efectuó por tres veces, en lavadora mecánica, según "SNV-C". La solidez al lavado se comprobó según la prueba Scorch de acuerdo con la especificación AATCC.



268679



Emulsión según el ejemplo	Tacto del apresto 1)	Solidez al lavado 2)	Prueba Scorch
5. Ejemplo 8 (15% de epóxido G y 85% de aminoplasto A)	3 a 4	VI	buena
Ejemplo 11 (15% de epóxido F y 85% de aminoplasto A)	3 a 4	VI	buena
10. Ejemplo 12 (15% de epóxido G y 85% de aminoplasto A)	3 a 4	VI	buena
15. Ejemplo 13 (15% de epóxido H y 85% de aminoplasto A)	3 a 4	VI	buena
Ejemplo 14			
Epóxido Aminoplasto A A			
a) 75 25	1 a 2	I	amarillenta
b) 50 50	2 a 3	VI	conforme
c) 20 80	5	IV	buena
20. d) 10 90	5	IV	buena
e) 3 97	5	III	buena
25. 15 partes de emulsión del ejemplo 1, párrafo a) (epóxido A) 85 partes de éter metílico de metilolmelamina soluble en agua	1	I	mela

- 30.
- 1) 1 = nota peor
5 = nota mejor
- 2) I = insuficiente
II = moderada
III = moderada a bastante buena
IV = bastante buena
V = bastante buena a buena
VI = buena



31-268679

EJEMPLO 15.

Las emulsiones descritas en los ejemplos 1 a 14 se ajustan a un contenido de resina del 25 al 40% mediante dilución con agua. A 20 a 25 partes de estas emulsiones se añaden 0,5 partes aproximadamente de una solución acuosa al 48% de fluoborato de cinc y se aplica sobre chapa de aluminio una capa de unas 50 a 100 micras de espesor, que luego se endurece a 150° durante 10 minutos. Las películas poseen resistencia buena a muy buena frente a la bencina para lacas y dan los valores Erichsen que figuran en la tabla.

15.

20.

25.

Emulsiones de	valor Erichsen
Ejemplo 1 c) 10% de epóxido A + 90% de aminoplasto A	3,1 a 3,4
Ejemplo 2 b) 7,5% de epóxido B + 92,5% de aminoplasto A	1,8 a 2,2
Ejemplo 3 10 % de epóxido A + 90% de aminoplasto F	7,8 a 8,4
Ejemplo 4 10 % de epóxido A + 90 % de aminoplasto C	0,8 a 1,2
Ejemplo 6 10 % de epóxido A + 90 % de aminoplasto D	4,9 a 5,4
Ejemplo 7 10 % de epóxido A + 90 % de aminoplasto E	3,5 a 4,2
Ejemplo 8 15 % de epóxido C + 85 % de aminoplasto A	1,2 a 1,6
Ejemplo 9 15 % de epóxido D + 85 % de aminoplasto A	1,3 a 1,8
Ejemplo 10 15 % de epóxido E + 85 % de aminoplasto A	1,2 a 1,9
Ejemplo 11 15 % de epóxido F + 85% de aminoplasto A	1,5 a 2,1
Ejemplo 12 15 % de epóxido G + 85 % de aminoplasto A	0,9 a 1,3
Ejemplo 13 15 % de epóxido H + 85 % de aminoplasto A	2,2 a 2,6
Ejemplo 14a) 75% de epóxido A + 25% de aminoplasto A	2,8 a 3,0
14b) 50 % de epóxido A + 50 % de aminoplasto A	5,5 a 6,3
14c) 20 % de epóxido A + 80 % de aminoplasto A	1,2 a 1,6
14d) 10 % de epóxido A + 90 % de aminoplasto A	1,0 a 1,4
14e) 3 % de epóxido A + 97 % de aminoplasto A	0,4 a 0,8



268679

EJEMPLO 16.

- 160 partes de epóxido J se disuelven con agitación y calentamiento a 110-120° de temperatura del baño en 160 partes de clorobenceno y luego se enfrían hasta 35 a 40°. A esta solución se añaden 54 partes de aminoplasto A, así como 75 partes de una solución acuosa, al 50% en peso, de un producto de condensación a base de 1 mol de alcohol hidrosbietílico y 200 moles de óxido de etileno, después de lo cual se homogeneiza la mezcla en un aparato emulsificador. Por último se añaden lentamente 217 partes de agua desionizada y se obtienen, después de ulterior homogeneización a fondo, 666 partes de una emulsión que presenta un contenido de resina de 30 porcentajes en peso. El pH es de 8,7.

EJEMPLO 17.

15. Por el procedimiento descrito en el ejemplo 16 se preparan emulsiones empleando los productos y las cantidades que se indican a continuación:

- a) 140 partes de epóxido J
140 partes de clorobenceno
80 partes de aminoplasto A
72 partes de solución emulgente
234 partes de agua desionizada

Se obtienen 666 partes de emulsión con un contenido de resina del 30% aproximadamente. El pH es de 8,5.

25. b) 140 partes de epóxido J
140 partes de clorobenceno
80 partes de aminoplasto F
72 partes de emulgente
234 partes de agua desionizada

30. Se obtienen 666 partes de emulsión con un contenido de resina



33- 268679

del 30% aproximadamente. El pH se ajusta a 7,7 por adición de una pizca de trietanolamina.

- c) 120 partes de epóxido J
- 120 partes de clorobenceno
- 106 partes de aminoplasto F
- 69 partes de emulgente
- 251 partes de agua desionizada

Se obtienen 666 partes de emulsión con un contenido de resina del 30% aproximadamente. El pH se ajusta a 7,7 por adición de una pizca de trietanolamina.

EJEMPLO 18.

100 partes de cada una de las emulsiones descritas en los ejemplos 16, 17a, 17b y 17c se ajustan con 15 a 30 partes de agua a viscosidad de enrase o con 8 a 15 partes a viscosidad de inmersión. Se toman chapas de aluminio o varillas de aluminio y se enrasan con las emulsiones o, respectivamente, se recubren con ellas por el procedimiento de inmersión. A continuación se secan las capas a temperatura de 130 a 200° durante 45 minutos y se someten al fuego.

Se obtienen películas limpias, duras, sin cráteres y que no se destruyen por la acción del agua a 20° durante 40 horas ni a 100° durante 1 hora. Los valores Erichsen son los siguientes:

Emulsiones del	valor Erichsen
Ejemplo 16 80% de epóxido J + 20% de aminoplasto A	9,3 a 9,6
Ejemplo 17a) 70% de epóxido J + 30% de aminoplasto A	9,2 a 9,6
Ejemplo 17b) 70% de epóxido J + 30% de aminoplasto F	9,3 a 9,6
Ejemplo 17c) 60% de epóxido J + 40% de aminoplasto F	9,0 a 9,4



268679

N O T A

Descrito el objeto de la invención se declara nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridades suizas núms. 7437/60 del 30 de Junio de 1960 y 6478/61 del 2 de Junio de 1961, existiendo en ambas

5. unidad de invención:

1. Procedimiento para la obtención de emulsiones acuosas estables a base de resinas epóxido insolubles en agua y resinas aminoplásticas insolubles en agua, caracterizado porque emulsiones acuosas, estables, de aceite-en-agua, contienen como componentes esenciales una mezcla, que se halla en forma emulsionada y eventualmente contiene coloides protectores, a base de 3 a 85 porcentajes en peso de un compuesto 1,2-epóxido insoluble en agua, endurecible y con una equivalencia de epóxido mayor que 1, y 97 a 15 porcentajes en peso de una resina aminoplástica insoluble en agua y endurecible.

2. Procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 1, que contienen 5 a 80 porcentajes en peso de un compuesto 1,2-epóxido y 95 a 20 porcentajes en peso de una resina aminoplástica.

3. Procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 1 y en la 2, que contienen un emulgente no iónico o iónico.

4. Procedimiento en conformidad con lo definido en las reivindicaciones 1 a 3, que contienen un éter poliglicídico del 4,4'-dihidroxi-difenil-dimetilmetano.



35- 268679

5. Procedimiento en conformidad con lo definido en las reivindicaciones 1 a 3, que contienen un polímero diolefínico epoxidado.
5. 6. Procedimiento en conformidad con lo definido en las reivindicaciones 1 a 3, que contienen un compuesto di- o poliepóxido cicloalifático, para mayor conveniencia líquido a temperatura ambiente.
10. 7. Procedimiento en conformidad con lo definido en las reivindicaciones 1 a 6, que contienen un éter insoluble en agua a base de monoalcoholes alifáticos con 3 a 6, y de preferencia 3 a 4, átomos de carbono y de una 1,3,5-amino-triazina que contiene de 2 a 6 grupos de metilo.
15. 8. Procedimiento según la reivindicación 1 en el que para dar rigidez duradera a materiales fibrosos, se caracteriza por el hecho de que se les aplica un líquido de impregnación acuoso, que contiene:
20. a) Una mezcla, presente en forma emulsionada y que eventualmente contiene coloides protectores, a base de 3 a 50, y de preferencia 5 a 40, porcentajes en peso de un compuesto 1,2-epóxido insoluble en agua y endurecible, con una equivalencia de epóxido mayor que 1, y de 97 a 50, y de preferencia 95 a 60, porcentajes en peso de una resina aminoplástica insoluble en agua y endurecible,
25. b) un compuesto ácido que sirve de agente endurecedor, así como eventualmente, como ulterior componente,
- c) almidón y/o una substancia de naturaleza amídica que reaccione con el formaldehído,
- se secan los materiales fibrosos así impregnados y se les somete a un tratamiento a temperatura elevada.
30. 9. Procedimiento en conformidad con lo definido en

268679



- la reivindicación 8, caracterizado por el hecho de que en calidad de compuesto ácido que sirve de agente endurecedor se emplea un ácido carboxílico, o respectivamente su anhídrido, un ácido inorgánico o un compuesto de índole salina que reacciona como ácido, o una mezcla de compuestos de esta clase.
- 5.
10. Procedimiento en conformidad con lo definido en las reivindicaciones 8 a 9, caracterizado por el hecho de que en calidad de compuesto ácido que sirve de agente endurecedor se emplea un fluoborato metálico, de preferencia fluoborato de cinc, o sulfato de aluminio.
- 10.
11. Procedimiento en conformidad con lo definido en las reivindicaciones 8 a 10, caracterizado por el hecho de que el líquido de impregnación, además de los componentes a) y b), contiene como ulterior componente c) almidón, de preferencia almidón de patata, y urea.
- 15.
12. Procedimiento en conformidad con lo definido en las reivindicaciones 8 a 11, caracterizado por el hecho de que, después de aplicar el líquido impregnante y de secar a temperatura normal o moderadamente elevada, se somete el material fibroso a un tratamiento a temperaturas entre 100 y 180°, y de preferencia entre 140 y 160°.
- 20.
13. Procedimiento en conformidad con lo definido en las reivindicaciones 8 a 12, caracterizado por el hecho de que el tratamiento del material fibroso después de la aplicación del líquido impregnante y del secado a temperatura de 140 a 160° se efectúa durante un breve período de tiempo, de preferencia durante unos 5 minutos.
- 25.
14. Procedimiento según viene reivindicándose en el que para la preparación de revestimientos sobre soportes
- 30.

268679



5. no porosos, caracterizado por el hecho de que se aplica sobre éstos una emulsión de aceite-en-agua que contiene, como componentes esenciales, una mezcla, presente en forma emulsionada y que eventualmente contiene coloides protectores, a base de 5 a 85 porcentajes en peso de un compuesto 1,2-epóxido insoluble en agua y endurecible, con una equivalencia de epóxido mayor que 1, y 95 a 15 porcentajes en peso de una resina aminoplástica insoluble en agua y endurecible, y por el hecho de que se endurecen los revestimientos a temperaturas de 120 a 300°.

10. 15. Procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 15, caracterizado por el hecho de que la fase dispersa de la emulsión contiene un éter poliglicídico del 4,4'-dihidroxdifenildimetilmetano con 0,5 a 3,5 equivalentes de epóxido por kilogramo y un éter, insoluble en agua, a base de monalcoholes alifáticos con 3 a 6 y de preferencia 3 a 4, átomos de carbono y de una 1,3,5-aminotriazina que contiene 2 a 6 grupos de metilol.

20. 16. Procedimiento para la obtención de emulsiones acuosas estables a base de resinas epóxido insolubles en agua y resinas aminoplásticas insolubles en agua.

Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de 37 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

25. Madrid, a 28 de Junio de 1961.

CIBA SOCIETE ANONYME.

D. a.

JAIMESERN MIRALLES
P. P.

tr: sb
R/rm.