

46 137

EX-D



18 MAR.

351682

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

por VEINTE años

cuyo privilegio se solicita para España, sus territorios y plazas de soberanía, a favor de:

I.W.S. NOMINEE COMPANY LIMITED

entidad británica, domiciliada en Wool House, Carlton Gardens, London S.W.1, Gran Bretaña, relativa a:

"PROCEDIMIENTO PARA EL TRATAMIENTO DE SUBSTRATOS FIBROSOS Y/O FILAMENTOSOS CON POLIMEROS"

=====

Inventores: Helmut Zahn y Hans Karl Rouette

Prioridad: Solicitud de patente en Alemania nº D 52 508 IVc/8k de fecha 11 marzo 1967.



34, 382

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere al recubrimiento de substratos flexibles fibrosos o filamentosos con un polímero en condiciones tales que se evite en gran parte el perjuicio o daño a los substratos por el recubrimiento, mientras que al mismo tiempo se dote a los substratos de características ventajosas para su empleo eficaz. Tales substratos deben constituir, preferentemente, substratos que sean de naturaleza filamentosa, tales como fibras que contengan queratina, algodón, lana, seda, etc. Entre las fibras que contienen queratina la lana especialmente juega un papel muy importante desde el punto de vista comercial y económico. En el sentido de la presente invención, se consideran también substratos aquellos productos que están fabricados de material fibroso o filamentoso, tales como prehilados, hilados, material peinado, géneros tejidos o tricotados, etc. Otros ejemplos de material fibroso son el papel, el cartón y los productos similares. Los substratos filamentosos según la invención, que no son de origen natural, incluyen -por ejemplo- filamentos y fibras sintéticas. - - - - -

Un propósito particular de la presente invención



es recubrir fibras queratinosas o que contienen queratina de manera que tal recubrimiento se efectúe por medio de una película de poliamida. En este sentido las fibras que contienen queratina incluyen particularmente fibra de lana, como ya se ha mencionado anteriormente. La expresión "lana o fibra de lana" en el sentido de la presente invención comprenderá e incluirá cualesquiera fibras que contengan queratina y especialmente fibras obtenidas a partir de las pieles de ovejas, cabras, llamas, vicuñas, alpacas, etc. a no ser que se indique de otra forma en la descripción. - - - -

Se conoce la fabricación de nylon 610 a partir de hexametildiamina y dicloruro de ácido sebáico con la ayuda de policondensación interfacial (procedimiento "IFP" de "interfacial polycondensation"). Para ello, la hexametildiamina se disuelve en agua y el dicloruro de ácido sebáico se disuelve en un solvente que no pueda mezclarse con el agua, tal como tetracloruro de carbono (E.L. Wittbecker y P.W. Morgan, Journal Polymer Science, 40, 289 (1959); P.W. Morgan y S.L. Kwolek, Journal Polymer Science, 40, 299 (1959)). - -

El llamado procedimiento IFP se ha empleado también para el desafieltrado de la lana. Para ello, una lana empapada de una solución acuosa de hexametildiamina se trata con un solvente orgánico no miscible con el agua. La película de poliamida formada en la fase límite agua/solvente orgánico,



tapa las escamas de la superficie de las fibras. Un resultado de esto es la reducción de la propensión de la lana al a-fieltrado. Los mejores efectos antifieltro se han obtenido con nylon 610. Para obtener un adecuado efecto antifieltro, basta un recubrimiento de nylon de 1-2% (R.E. Whitfield, L.A. Miller y W.L. Washley, Textile Research Journal, 31, 704 (1961)). Este procedimiento conocido tiene ciertas desventajas con respecto a la ejecución técnica del tratamiento anti-fieltro. Esencialmente, estas desventajas consisten en la sensibilidad a la hidrólisis del dicloruro de ácido sebáico y en una fuerte deterioración del "tacto" de la lana tratada.-

La presente invención se basa en la idea de evitar las obvias desventajas, conocidas para el experto, que acompañan el empleo de los cloruros de ácido, y que tienen lugar particularmente en el tratamiento de materiales naturales fibrosos o filamentosos como se ha mencionado anteriormente. Se aplica especialmente al tratamiento antifieltro de fibras que contienen queratina. Sorprendentemente, se ha hallado que estas desventajas pueden eliminarse cuando, sin el empleo de un cloruro de ácido, el trabajo se realiza utilizando ésteres de ácidos dicarboxílicos como componentes iniciales en presencia tanto del substrato como de un catalizador. - - - - -

El procedimiento de recubrir substratos fibrosos o filamentosos con polímeros se caracteriza, según la invención, porque se efectúa una reacción entre una diamina y un



éster de ácido dicarboxílico en presencia tanto del substrato como de un catalizador. La reacción se realiza preferentemente a temperaturas elevadas utilizando la diamina y el ácido dicarboxílico en forma diluída. - - - - -

5. Para todos los fines prácticos los substratos deben utilizarse limpios de modo que el recubrimiento, formado sobre el substrato según una película, esté tan liso y uniforme como sea posible. El procedimiento según la presente invención es particularmente adecuado para artículos de hilo cardado y estambrado en todas las fases de fabricación. Como ya se ha expuesto, debe darse preferencia, como substratos, a las fibras que contienen queratina o a los materiales fabricados de las mismas, puesto que después del tratamiento según el método de la presente invención sus características mejorarán en gran manera. La conversión se realiza preferentemente en un agente acuoso, o en una emulsión acuosa con una solución, en un solvente diferente, de aquellos componentes que, como puede suceder, no son solubles en agua. A este respecto la concentración debe elegirse de modo que resulte, sobre el substrato, un recubrimiento del espesor requerido. El espesor del recubrimiento depende, a parte de la concentración de la solución o emulsión acuosa utilizada, de la naturaleza del substrato. Los substratos absorbentes, que por ello absorben cierta cantidad de la solución o dispersión acuosa, recibirán, ya con ligeras concentraciones, un espesor de película que en el caso de substratos no absorbentes es posible sólo con una concentración más elevada. El experto
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.



5. puede establecer fácilmente por medio de ensayos las mejores condiciones posibles para cada substrato. En general, serán deseables los recubrimientos de un peso de aproximadamente 1-4% y preferentemente de 2-3%, con respecto al peso en seco del substrato recubierto. - - - - -

10. Como productos iniciales según la invención son especialmente adecuadas las diaminas alifáticas, tales como las que son generalmente habituales en la producción de poliamidas (nylon). Para el recubrimiento de materiales queratinosos ha demostrado ser particularmente adecuado el uso de hexametilendiamina, puesto que entonces se obtiene un efecto antifieltro mayor. Pueden también obtenerse buenos efectos de exención de fieltro utilizando, por ejemplo, etilendiamina o trimetilhexametilendiamina. Las diaminas mencionadas anteriormente son, 15. además, extremadamente adecuadas debido también a que, técnicamente, son asequibles en grandes cantidades. - - - - -

20. Los ésteres de ácidos dicarboxílicos en el sentido de la presente invención son los derivados de ácidos carboxílicos alifáticos (también cicloalifáticos) y aromáticos. Son ejemplos de ácidos carboxílicos alifáticos: ácido sebácico, ácido subérico, ácido adípico, ácido succínico, ácido dodecadicarboxílico y ácido pimélico. De los ácidos dicarboxílicos cicloalifáticos, por ejemplo, es adecuado el ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico. De los ácidos carboxílicos aromáticos 25. han demostrado ser ventajosos especialmente el ácido tereftálico, el ácido isoftálico o una mezcla de ácido tereftálico e



isoftálico, estando compuesta una mezcla particularmente adecuada por 70 partes en peso de éster de ácido isoftálico y 30 partes en peso de éster de ácido tereftálico. Los ésteres de ácido tereftálico e isoftálico son preferibles, entre otras cosas debido a que son fácilmente asequibles técnicamente.

5. Por ejemplo, una mezcla de bisfeniléster de ácido tereftálico y de bisfeniléster de ácido isoftálico en las relaciones de mezcla mencionadas anteriormente proporciona un producto técnico importante, que puede utilizarse según la presente invención sin elaboración ulterior. En general, según la invención se prefieren los bisfenilésteres de ácidos dicarboxílicos puesto que son asequibles de forma relativamente fácil y tienen una capacidad de reacción favorable para la conversión con la diamina a temperaturas de aproximadamente 80-90°C, cuando la

10. transposición se realiza en presencia de catalizadores. - - -

15.

Cuando se utilizan ésteres de ácidos dicarboxílicos alifáticos como productos iniciales, son adecuados especialmente aquéllos de entre ellos que debido a su bajo punto de fusión se emulsionan o disuelven fácilmente en agua a temperaturas por debajo de aproximadamente 80°C. - - - - -

20.

Los ésteres de ácido dicarboxílico con alcoholes alifáticos inferiores son menos adecuados según la presente invención, puesto que reaccionan muy mal con las diaminas -incluso en presencia de un agente catalítico- a temperaturas que sean compatibles con los substratos a recubrir. - - - - -

25.

Especialmente los "ésteres de ácidos dicarboxílicos activados" reaccionan muy fácilmente con las diaminas. - - - -



Debe entenderse que los "ésteres de ácidos dicarboxílicos activados" son los que indica R. Schwyzer, B. Iselin y M. Feuver (Helv. Chim. Acta 38 (1955) 69). La activación tiene lugar por medio de grupos de atracción de electrones, por los cuales el átomo de carbono carbonilo se hace positivo y el ataque nucleófilo de aminoácidos se hace más fácilmente realizable. La desventaja de estas combinaciones, sin embargo, es que son relativamente costosas y, a escala técnica, inalcanzables. Una ventaja especial de la presente invención es, por ello, que no sólo pueden utilizarse tales ésteres de ácidos dicarboxílicos "activados" sino que con la gama de pH indicada y utilizando agentes catalíticos, tales ésteres pueden también emplearse como productos iniciales que no son "activados" en el sentido de las explicaciones anteriores y que son fácilmente obtenibles técnicamente. - - - - -

5.

10.

15.

La reacción entre los componentes iniciales sobre el substrato se realiza preferentemente, según la presente invención, con un valor de pH de entre 9,5 y 11 aproximadamente y preferentemente de entre 10,2 y 10,6 aproximadamente. Ha demostrado ser particularmente adecuada la realización de la reacción con un valor de pH de aproximadamente 10,3. Esto se aplica primordialmente cuando se utiliza como substrato una fibra que contiene queratina, preferentemente lana. Con este valor de pH el efecto antifieltro obtenido es el máximo, y por otra parte la cantidad de perjuicio o daño a la lana se mantiene tan bajo que no tiene importancia práctica. El ajuste

20.

25.



- del valor de pH a la gama indicada se efectúa por medio de la adición de ácido, cuando las diaminas utilizadas, por ejemplo hexametilendiamina, forman bases muy fuertes. Es particularmente ventajosa la utilización de ácido acético glacial. Se ha establecido que el ácido acético glacial o el CO<sub>2</sub> actuarán al mismo tiempo como agente catalítico de reacción. Especialmente en los casos en que, para obtener una transposición completa a las temperaturas aplicables de hasta aproximadamente 90°C, se requiere un agente catalítico, el ajuste al citado valor de pH se hace con ácido acético glacial. Por el contrario, especialmente en los casos en que no se requiera catalizador, por ejemplo cuando se utilizan ésteres activados, el ajuste del valor de pH puede efectuarse también con otros ácidos, tales como ácido carbónico (se burbujea anhídrido carbónico). - - - - -
- 5.
- 10.
- 15.

- Ya se ha indicado anteriormente que el procedimiento según la presente invención puede aplicarse a las lanas con resultados técnicos particularmente favorables. Los materiales peinados pueden recubrirse según el método de la invención sin pérdida de sus buenas propiedades de hilatura. Las formaciones planas, tales como piezas de tejido de punto y de tricot así como los artículos tejidos pueden también recubrirse perfectamente según el procedimiento de la presente invención. Especialmente, los artículos cardados pueden tratarse de un modo simple, mientras que los artículos de hilado estampado se someten, en la práctica, a una operación de
- 20.
- 25.



limpiado, por ejemplo a lavado isoiónico a 70°C. Lo mismo se aplica a la utilización del método según la invención con productos de confección tales como artículos de vestir (pullovers, calcetines y similares). El recubrimiento de la

5. lana según el procedimiento de la presente invención da por resultado productos excepcionalmente exentos de fieltro, es decir la lana recubierta puede someterse a las manipulaciones habituales de tratamiento y aparecer luego sin afieltro o encogido del material en ningún grado inadecuado. El "tacto"

10. del artículo tratado es excelente. - - - - -

Como ya se ha expuesto, un agente catalítico especialmente adecuado es ácido acético glacial. Se obtuvieron también buenos resultados, por ejemplo, con imidazol y 1,2,4-triazol. - - - - -

15. Para realizar la reacción, es decir la policondensación, se aumenta la temperatura. El límite superior de la temperatura a utilizar está determinado en primer lugar por el substrato a recubrir. Cuando se utiliza lana las temperaturas no deben exceder, en la práctica, de aproximadamente

20. 100°C. El límite inferior está determinado por la velocidad de reacción de los componentes, teniendo en cuenta el catalizador, si es el caso. Cuando se recubre lana, es particularmente útil no aplicar calor "seco" sino obtener el incremento de la temperatura transfiriendo el substrato saturado

25. a una atmósfera de vapor. El sistema más simple desde el punto de vista técnico es aplicar a este respecto tempera-



turas de aproximadamente 80-90°C puesto que se obtienen estas temperaturas cuando la lana saturada se lleva a una atmósfera de vapor de agua a presión normal. No se requiere entonces ningún aparato especial distinto de los que pueden utilizar las empresas que trabajan lana. Los aparatos de vaporado utilizados en la industria del tratamiento de la lana operan a dichas temperaturas. La duración del tratamiento térmico, especialmente del vaporado, depende de la actividad de los componentes iniciales, teniendo en cuenta el agente catalítico empleado, si es el caso. Para proteger y conservar la lana, el tiempo de vaporado no debe exceder de aproximadamente 10 minutos. Por otra parte, estos tiempos de vaporado son suficientes para obtener un satisfactorio efecto de antifieltró. -

La cantidad del recubrimiento de nylon obtenido es esencialmente determinante de la magnitud del efecto de anti-encogido de la lana, es decir del efecto del tratamiento anti-fieltró. El encogido de área superficial (o "encogido superficial") de las prendas de punto de lana es excepcionalmente pequeño en el caso de la lana tratada según el procedimiento de la invención cuando se forma un recubrimiento de nylon de aproximadamente 1-4%, y preferentemente aproximadamente 2-3%, con respecto al peso en seco de la lana. Tal recubrimiento de la lana se obtiene por saturación con una solución mezclada que contiene aproximadamente 70-90 g de éster de ácido dicarboxílico por litro y aproximadamente 150-200 g de diamina por



litro, hasta una absorción de líquido de aproximadamente 70-90% del peso en seco de la lana. Con otras concentraciones, la absorción de la mezcla debe ajustarse correspondientemente. - - - - -

5. Cuando los componentes de reacción no son solubles en agua los componentes insolubles en agua pueden disolverse en un solvente orgánico inerte y éste puede emulsionarse con la solución acuosa de los componentes solubles en agua. La adición de un emulsificante fomenta la estabilidad de la emulsión. La emulsión puede ajustarse subsiguientemente al valor de pH requerido y, si es el caso, puede añadirse un catalizador. La posibilidad de almacenaje de la emulsión está determinada por la reactividad de los componentes y el agente catalítico. Incluso cuando se utilizan ésteres de ácido dicarboxílico "activados" tales como tiocresilésteres, 2,4,5-triclorofenilésteres, p-nitrofenilésteres y o-nitrofenilésteres, la posibilidad de almacenaje a temperatura ambiente asciende aproximadamente a 2-3 días. Para ésteres menos reactivos la posibilidad de almacenaje es correspondientemente superior. Por ejemplo, pueden utilizarse como solventes, en el sentido indicado anteriormente, p-xilol, benzol y tetracloruro de carbono. - - - - -
- 10.
- 15.
- 20.

25. Después de la producción del recubrimiento de nylon la lana tratada se lava tan pronto como es posible, preferentemente primero con agua caliente y luego con agua fría. Dado que el componente alcohólico del éster de ácido dicarboxí-



lico, separado durante la formación del nylon, no es soluble en agua, el lavado puede realizarse con un solvente que eliminará dicho componente alcohólico más fácilmente de lo que puede hacerse con agua. Esto se aplica particularmente al tiocresiléster. - - - - -

5.

Dado que los ésteres de ácidos dicarboxílicos utilizados según la presente invención son desconocidos, pueden fabricarse según métodos conocidos en sí mismos, especialmente de acuerdo con el llamado "método anhídrido mezclado" (Th. Wieland y H. Bernard, Liebigs Ann. Chem. 572, 190 (1951); R.A. Boissonnas, Helv. Chim. Acta, 34, 874 (1951); J.R. Vaughan Jr. y R.L. Osato, J.Amer. Chem. Soc., 74, 676 (1952); N.F. Albertson, Organic Reactions, 12, p. 157); el método "carbodiimida" (J.C. Sheehan y G.P. Hess, J.Amer. Chem.Soc., 77, 1067 (1955); el método "cloruro de ácido" o según otros procesos conocidos. - - - - -

10.

15.

El procedimiento según la invención conduce, en su aplicación a la lana, a productos exentos de fieltro que con la resistencia al fieltro obtenida, tienen un buen "tacto" como nunca se ha alcanzado anteriormente y que hace prácticamente imposible distinguirlos de los artículos de lana no tratada. Este efecto es muy sorprendente, teniendo en cuenta particularmente el trabajo ya realizado en numerosos países en este campo técnico. El perjuicio causado a la lana en el curso del tratamiento es perfectamente negligible

20.

25.



en comparación con los procedimientos que existen hoy día. Una ventaja especial del procedimiento según la invención debe reconocerse en el hecho de que puede realizarse a gran escala técnica de forma continua con los efectos mencionados

5. anteriormente y según un proceso de baño único. Este procedimiento de baño único puede realizarse en la industria de la lana en el aparato común de teñir en continuo, el foulard, que contenga simplemente, en vez de la solución tintórea, la solución de impregnación según la invención. La sección
10. de lavado al vapor y de secado puede quedar sin cambios. -

EJEMPLO 1:

- Se disolvieron 17,5 mmol de bisfeniléster de ácido tereftálico en 30 ml de piridina. Se disolvieron 70 mmol de hexametildiamina y 1,6 g de Emulphor O en 50 ml de agua.
15. Las dos soluciones se mezclaron con vibración, con lo que se obtuvo una emulsión. Se añadió agua a la emulsión hasta 100 ml. Con esta emulsión se saturó un género de lana de 20 x 20 cm y un peso de 25 g con un factor de cubrimiento de 4,0 y se escurrió hasta una recepción en peso de 70-80%,
20. con respecto al peso en seco de la lana. La muestra de lana tratada de este modo (a) se vaporó durante una hora a 90°C y (b) se trató térmicamente durante una hora a 100°C. Siguió inmediatamente un lavado con agua, después del cual se secó la muestra. La muestra se sometió entonces al ensayo
25. en lavadora descrito en la revista Textilindustrie, 66 (1964),



338 (véase también H.J. Hening, *Melliand Textilber.*, 44 (1963), 189, 288). El resultado después de un tiempo de lavado de 15, 30, 60, 90 y 120 minutos se da en la tabla 1 siguiente. Los valores numéricos indicados representan el encogido superficial porcentual con respecto a la superficie o área inicial.

Tabla 1

	Tiempo de lavado				
	15 min	30 min	60 min	90 min	120 min
(a)	3,6	7,2	13,3	19,5	23,4
(b)	6,0	11,6	17,2	24,9	32,5

La tabla anterior muestra que con el vaporado se obtiene un mejor resultado que con el calentamiento en seco. --

EJEMPLO 2:

Se disolvieron 70 mmol de hexametildiamina y 1,6 g de Emulphor 0 en 50 ml de agua, con la adición de la cantidad de imidazol que se indica en la tabla 2. Se disolvieron 17,5 mmol de bisfeniléster de ácido tereftálico a 50°C en 50 ml del solvente indicado en la tabla 2. Estas dos soluciones se mezclaron bajo vibración por lo que se produjo una emulsión. Con esta emulsión se impregnó a 50°C un género de lana similar y subsiguientemente se vaporó durante 20 minutos a 80°C. Los resultados de los ensayos en lavadora se dan en la



tabla 2 siguiente. - - - - -

Tabla 2

<u>Solvente</u>	<u>Catalizador</u>	<u>15 min</u>	<u>30 min</u>	<u>60 min</u>	<u>90 min</u>	<u>120 min</u>
p-xilol	5% imidazol	-2,7	-0,4	-0,8	2,1	5,4
Tetracloruro de carbono	5% imidazol	0	0,7	0,7	3,8	6,2

EJEMPLO 3:

Se disolvieron, en 50 ml de agua, 20 g de hexametilendiamina y 1,5 g de Emulphor 0, así como 1,25 g de imidazol. Se disolvieron, en 50 ml de p-xilol o tetracloruro de carbono, 5 g de bisfeniléster de ácido tereftálico. Ambas soluciones se emulsionaron como se ha descrito en los ejemplos 1 y 2. Con esta emulsión se impregnaron géneros de lana como los usados en los ejemplos anteriores. En parte, se utilizó género de lana lixiviado con etanol (véanse detalles en la tabla 3). El género de lana impregnado se sometió a un proceso de vaporado a 80°C. Los tiempos correspondientes se dan en la tabla 3. El material recubierto, subsiguientemente lavado y secado, se sometió al habitual ensayo en lavadora. Además, con fines de control, se sometió a este ensayo en lavadora un género que no había sido provisto de un recubrimiento según la presente invención (véanse las primeras cuatro líneas de la tabla 3). Los resultados del ensayo en lavadora se indican en la tabla 3. - - - - -



Tabla 3

<u>AL</u> <u>%</u>	<u>HBL</u> <u>%</u>	<u>Solvente</u>	<u>Tiempo vaporado</u> <u>(min)</u>	<u>15</u> <u>min</u>	<u>30</u> <u>min</u>	<u>60</u> <u>min</u>	<u>90</u> <u>min</u>	<u>120</u> <u>min</u>
16,9	39,0	Sólo extrac-	-	19,9	38,9	45,7	61,7	65,0
-	-	tado etanol	-	29,1	45,6	56,6	63,2	65,8
17,5	26,7	Sólo extrac-	10	15,2	30,9	47,3	54,7	58,5
15,5	24,1	tado etanol	20	16,6	30,0	47,0	54,0	58,0
19,0	2,5	p-xilol	20	-2,7	-0,4	-0,8	2,1	5,4
14,8	3,1	"	15	1,7	2,5	4,7	8,7	10,5
16,1	4,2	"	10	1,7	3,6	5,0	8,1	10,7
15,4	4,7	"	5	0,8	5,0	7,3	13,5	18,9
-	-	tetracloruro	20	0	0,7	0,7	3,8	6,2
-	-	de carbono	15	2,2	3,5	7,2	11,5	13,1
-	-	tetracloruro	10	1,3	4,4	8,7	12,1	17,3
-	-	de carbono	5	1,5	6,0	12,8	23,1	25,1
-	-	tetracloruro						
-	-	de carbono						

5. En la tabla indicada anteriormente "AL" significa la solubilidad en alcalíes de la lana. Esta se estableció según el método de M. Harris y A. Smith según la norma I.W.V. (Amer. Dyestuff Reprtr., 25, 542 (1936) y véase también "Specifications for Test Methods", Intern. Wool Assoc., Technical Commission, publicadas por el International Wool Secretariat, London, (1960)). - - - - -

La abreviatura "HBL" indica la solubilidad en urea-bisulfito determinada según el método de K. Lees y



F.F. Elsworth (Proc. Int. Wool Text. Res. Conf. Australia, Vol. C 363 (1965)). - - - - -

De los resultados reproducidos en la tabla, resulta evidente lo siguiente: la solubilidad en alcalíes

5. queda invariada en todos los casos. La HBL de los géneros de lana cubiertos con un recubrimiento era extraordinariamente baja. Esto indica un daño muy considerable a la lana, es decir el género de lana tratado de esta manera es prácticamente inempleable. La razón de ello es que el trabajo

10. no se realizó según el valor de pH a utilizar de acuerdo con la invención. Por ello el ejemplo 3 constituye simplemente un ensayo de comparación que muestra que, aunque con valores de pH distintos de los requeridos según la invención se alcanza un efecto antifieltro, el daño a la lana es

15. tan grande que no se obtiene un producto técnicamente empleable. Para productos técnicamente adecuados el valor HBL debe ser próximo a 10, como mínimo. - - - - -

Los ejemplos 1 y 2 muestran simplemente que con el vaporado se obtiene un mejor resultado que con el tratamiento térmico y que se emplean diferentes solventes. Tam-

20. bién para los ejemplos 1 y 2, sin embargo, el trabajo no se hizo con los valores de pH requeridos, es decir, por lo que se refiere al daño a la lana, los resultados son inadecuados.-

EJEMPLO 4:

25. Se disolvieron, en 50 ml de xilol, 5 g de una mez-



- cla de 30 partes en peso de bisfeniléster de ácido tereftálico y 70 partes en peso de bisfeniléster de ácido isoftálico. Se disolvieron, en 50 ml de agua, la cantidad de ácido acético glacial indicada en la tabla 4 y 20 g de hexametilendiamina, junto con 1,5 g de Emulphor O. Las dos soluciones se emulsionaron a 50°C, con vibración. Con esta emulsión se impregnó un género de lana similar al que se utilizó en los ejemplos precedentes. La impregnación se realizó a 50°C.
5. Subsiguientemente se realizó un lavado cuidadoso, primero con agua caliente y luego con agua fría, y el género se secó al aire. Los resultados del ensayo en lavadora se indican en la tabla 4. - - - - -
- 10.

Tabla 4

Extracto acuoso de la muestra tratada pH	Acido acético glacial (ml)	Tiempo vaporado (min)	15 min	30 min	60 min	90 min	120 min
10,95	10	10	11,7	16,3	20,2	23,0	27,0
10,95	10	20	9,7	11,5	15,9	20,5	21,9
9,51	15	10	11,0	13,6	23,7	29,1	34,0
9,51	15	20	9,2	13,5	19,5	24,3	29,5
8,03	20	10	11,0	22,3	35,4	47,5	51,8
8,03	20	20	10,3	25,3	41,8	51,1	54,7



El "tacto" del género de lana así tratado es excelente. Los valores HBL son de alrededor de 10. - - - - -

EJEMPLO 5:

5. Se disolvieron 7,3 g de bisticresiléster de ácido sebácico (indicado por "tío" en la tabla 5) ó 9,5 g de bis-triclorofeniléster de ácido sebácico (indicado en la tabla 5 como "tri") utilizándose en cada caso 15 ml de benzol. Se disolvieron, en 80 ml de agua, 16,2 g de hexametilendiamina, 8,4 g de ácido acético glacial y 1,5 g de Emulphor O. De la 10. última solución y de la solución de ésteres que se obtuvo se prepararon dos emulsiones del mismo modo que en los ejemplos precedentes. Los géneros de lana se impregnaron a 5°C y se vaporaron a 80°C. Los resultados se dan en la tabla 5. - - -

Tabla 5

Ensayo	pH de la emulsión	Ester	Tiempo vaporado (min)	15	30	60	90	120	cis	AL	HBL	PA in-solubi
				min	min	min	min	min				
a	12,8	tío	5	2,0	5,4	7,5	19,6	13,2	10,2	14,0	9,5	19,1
b	13,1	tío (sin ácido acético glacial)	5	0,8	0,8	8,1	10,5	13,4	8,0	14,3	5,0	42,1
c	11,0	tío	15	3,1	5,9	6,8	9,3	10,8	8,0	11,5	2,8	34,9
d	13,1	tío (sin ácido acético glacial)	15	-2,9	-1,9	2,6	5,9	8,8	6,7	13,2	4,0	82,4
e	13,1	tri (sin ácido acético glacial)	5	-2,5	-1,0	0,5	5,9	13,0	-	-	-	-
f	10,9	tri	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
h	-	no tratado		29,1	45,6	56,6	63,2	65,8	10,3	16,9	39,0	18,
i	-	extracta do etanol	10	15,2	30,9	47,3	54,7	58,5	-	17,5	26,7	-
k	-	extracta do etanol	20	16,6	30,0	47,0	54,0	58,0	-	15,5	24,1	-



5. En la tabla anterior, "cis" designa el contenido de cistina, determinado en hidrolizados de lana según las prescripciones de T. Gerthsen (Technical Committee of the Intern. Wool Assoc., Oslo, Report No. 12(1962) y véase también Report No. 16, Paris (1964)). - - - - -

El valor "PA insolub." indica la insolubilidad en ácido per fórmico-amoníaco. Esta se establece según el método de Peter Alexander (Biochem. 7, 52, 177 (1952)). - - - - -

10. De la tabla 5 puede verse lo siguiente: Con un tiempo de vaporado de cinco minutos, cuando se utiliza el procedimiento según la presente invención (ensayo a), se obtiene un excelente efecto de exención de fieltro, siendo negligible el perjuicio o daño que tiene lugar en la lana. Esto es debido a que el contenido de cistina y la insolubilidad en ácido per fórmico-amoníaco quedan invariados en comparación con la lana no tratada (ensayo h). La HBL de la lana tratada según la invención tiene el valor permisible de 9,5. La solubilidad en alcalíes en comparación con la lana no tratada, permanece invariada. El ensayo b concuerda con el ensayo a, excepto que

15. el trabajo se realizó sin la cantidad anteriormente mencionada de ácido acético glacial, es decir no se adaptó el valor de pH al requerido según la invención. Este ensayo muestra que el valor de la insolubilidad en PA ascendió considerablemente, que el valor HBL bajó por debajo de un nivel razonable

20. y que el contenido de cistina se redujo también, es decir, que

25.



tuvo lugar un considerable perjuicio en la lana lo que hace inadecuados los productos para el uso técnico. - - - - -

5. El ensayo c muestra que con tiempos de vaporado excesivos puede perjudicarse la lana incluso con el procedimiento según la invención. Los tiempos de vaporado más adecuados pueden determinarse fácilmente por medio de simples ensayos de muestras. El ensayo d indica que con un valor de pH más allá de la gama requerida se perjudica también la lana considerablemente. - - - - -

10. EJEMPLO 6:

Tratamiento de prendas de punto de lana cardada:  
Se disuelven 7,3 g de bisticresiléster de ácido sebácico en 15 ml de benzol. Se disuelven, en 80 ml de agua, 16,2 g de hexametildiamina, 8,4 g de ácido acético glacial y 1,5 g de Emulphor O. Ambas soluciones se emulsionan, con vibración, a 5°C. Se impregna lana tricotada a 5°C y se vapora durante cinco minutos a 80°C. Los resultados de los ensayos en lavadora se dan en la tabla 6 siguiente. - - - - -

Tabla 6

	pH de emulsión	15 min	30 min	60 min	90 min	120 min
Según la invención	10,9	-0,1	0,2	2,5	6,8	12,0
No tratada	-	12,5	25,2	38,2	45,0	49,6



La tabla muestra que se obtiene un buen efecto de exención de fieltro. El "tacto" de la prenda de punto tratada de este modo es excelente y, considerando el efecto de exención de fieltro obtenido, insuperable. - - - - -

5. EJEMPLO 7:

Se disolvieron 20 g de hexametildiamina en 80 ml de agua junto con 1,5 g de Emulphor 0 y 9 ml de ácido acético. Se añadió a esta solución una solución de 9,5 g de bis-2,4,5-triclorofeniléster sebacínico en 15 ml de benceno a 5°C, mientras se agitaba vigorosamente. La emulsión resultante se utiliza para impregnar géneros tricotados que luego se escurren fuertemente. Entonces se vaporan a 90°C durante 10 minutos, se enjuagan y se secan. El recubrimiento de nylon obtenido, así como los resultados de los ensayos en lavadora de los géneros tricotados recubiertos, se muestran en la tabla 7.

Tabla 7

pH de la emulsión	Efecto de escurrido %	Recubrimiento %	Encogido superficial después de un tiempo de lavado efectivo de minutos				
			15	30	60	90	120
11,0	100	1,1	4,1	5,7	9,6	12,7	16,4
11,0	80	1,2	2,9	4,1	11,8	17,1	23,7
11,0	60	0,7	4,7	5,6	12,6	17,0	22,6
11,0	45	0,4	13,4	28,9	43,1	51,6	54,7



A fin de obtener buenos efectos de exención de fieltro deben realizarse escurridos del 80-100%. El recubrimiento así obtenido asciende a 1-3%. - - - - -

EJEMPLO 8:

5. Se disuelven 8,13 g de hexametildiamina y 1,5 g de Emulphor O en 80 ml de agua. Esta solución se ajusta a pH 11,0 utilizando ácido acético glacial. Se disuelven, en 15 ml de benceno, 17,5 mmol del 2,4,5-triclorofeniléster de cada uno de los ácidos dicarboxílicos mencionados. Entonces ambas soluciones se combinan a 10°C bajo agitación vigorosa. Con la emulsión obtenida se impregnan géneros de lana y se escurren hasta que se obtiene una ganancia de peso del 70% respecto al peso en seco del género. Después de vaporado a 80°C durante 20 minutos se enjuagan con agua caliente y fría y se secan. Los resultados de los ensayos en lavadora realizados con los géneros recubiertos se dan en la tabla 8. - - - - -

Tabla 8

Número de átomos de C en el ácido dicarboxílico	2,4,5-triclorofeniléster de ácido dicarboxílico	Encogido superficial del género después de un tiempo de lavado efectivo de minutos				
		15	30	60	90	120
C <sub>1</sub>	ácido carboxílico	17,0	26,4	39,5	49,3	53,6
C <sub>4</sub>	ácido succínico	15,6	22,7	35,3	43,6	47,2
C <sub>6</sub>	ácido adípico	9,4	17,2	27,7	38,7	43,5
C <sub>8</sub>	ácido subérico	11,8	18,2	31,3	38,7	45,8
C <sub>10</sub>	ácido sebácico	1,0	3,0	10,8	19,6	22,3
C <sub>12</sub>	ácido dodecadicarboxílico	6,1	3,0	9,9	18,3	24,7
C <sub>10</sub> -C <sub>12</sub>	ácido tereftálico	11,3	22,1	29,3	39,5	43,2



De los efectos de exención de fieltro obtenidos puede verse que los derivados de ácido sebácico dan los mejores resultados en comparación con otros derivados de ácidos dicarboxílicos para obtener artículos resistentes al encogido. - - - - -

5.

EJEMPLO 9:

Dado que los ésteres activados en las emulsiones reaccionan lentamente con la hexametildiamina a temperatura próxima a la ambiente, el tiempo de almacenaje de la emulsión con altos valores de pH es muy limitado. A fin de determinar durante cuánto tiempo podía almacenarse una emulsión que tenía el valor óptimo de pH de 10,5 para obtener un efecto de exención de fieltro, se impregnaron géneros a 80°C durante 15 minutos con la misma emulsión después de diferentes tiempos de almacenaje y luego se vaporaron, se enjuagaron y se secaron. Después de ello se estudió el efecto de exención de fieltro en el ensayo en lavadora. La emulsión se preparó como usualmente, disolviendo 20 g de hexametildiamina y 1,5 g de Emulphor O en 80 ml de agua. Esta solución se ajustó después a un pH de 10,5 con ácido acético glacial, se mezcló íntimamente con una solución de 7,5 g de bis-p-tiocresiléster de ácido sebácico en 15 ml de benceno. Los resultados se muestran en la tabla 9. - - - -

10.

15.

20.



Tabla 9

Tiempo de almacenaje de la emulsión (días)	Encogido superficial de los géneros después de un tiempo de lavado efectivo de minutos				
	15	30	60	90	120
0	-0,8	-0,9	0,1	5,1	6,2
1	-0,1	1,9	2,5	5,2	7,2
2	0,3	1,9	3,0	8,2	11,8
3	3,1	4,9	10,2	15,3	20,9
6	6,2	13,6	22,5	30,2	36,1

Se obtienen buenos efectos de exención de fieltro después de un tiempo de almacenaje de dos días, como máximo, de la emulsión. - - - - -

EJEMPLO 10:

5.

Tratamiento de material peinado:

Se disuelve la cantidad de éster indicada en la tabla 10 (abreviaturas en la tabla 5) en 15 ml de benzol; 15 g de hexametilendiamina, 1,5 g de Emulphor O y la cantidad que se indica en la tabla 10 siguiente de ácido acético glacial se disuelven en 80 ml de agua. Estas soluciones se emulsionan, como se ha descrito con respecto a los otros ejemplos, a 5°C. Con esta emulsión se satura y se vapora material peinado durante 90 minutos a 90°C. Subsiguientemente se realiza un lavado completo con agua y el material se seca. Los resultados del ensayo en lavadora se

10.

15.



dan en la tabla 10. Los valores indicados se refieren al encogido longitudinal. - - - - -

Tabla 10

pH de la emulsión	Acido acético glacial	Ester	10	20	30	40	50	60	70	80	90
-	no tratado		21,8	36,4	43,6	49,1	52,3	53,6	55,0	56,8	58,6
11,0	7,5	5 tío	10,9	12,8	17,8	20,9	24,8	25,9	26,7	27,8	29,1
12,9	0	5 tío	9,9	17,9	26,6	31,7	37,0	38,9	40,4	41,2	43,1
11,0	7,5	5 tío	6,0	11,0	15,7	20,0	22,1	23,0	25,5	26,4	28,1
12,9	0	5 tío	3,0	11,0	17,0	22,0	26,6	29,2	32,1	32,1	35,4
10,8	8	9,5 tri	7,4	12,5	17,6	20,3	23,7	25,9	27,2	28,5	31,0
12,9	0	9,5 tri	2,1	10,2	18,8	25,1	29,9	34,1	37,0	39,6	40,5

Resulta evidente de la tabla que con la utilización de ácido acético glacial (valor del pH en el nivel requerido) se obtiene una mejor resistencia al encogido que con experimentos comparativos sin ácido acético glacial (valor de pH por encima de 11). El "tacto" del material tratado según la invención es excelente. - - - - -

EJEMPLO 11:

10. Este ejemplo muestra que con valores de pH fuera de la gama requerida se obtiene un efecto de antifieldro insuficiente. - - - - -



Se disuelven 7,5 g de bis-p-tiocresiléster de ácido sebáico en 15 ml de benzol. Se disuelven 20 g de hexametilendiamina y 1,5 g de Emulphor O en 80 ml de agua. Se realiza el ajuste al valor de pH dado en la tabla 11, con ácido acético glacial. Las soluciones, de la manera descrita con respecto a los otros ejemplos, se emulsionan a 5°C. Se saturan y vaporan géneros de lana. Los detalles y resultados del ensayo en lavadora se dan en la tabla 11. - - - - -

Tabla 11

pH antes del vaporado	pH después del vaporado	Vaporado min/°C	10 min	20 min	30 min	40 min	50 min	60 min	70 min	80 min	90 min
10,3	10,2	20 / 80	8,5	8,5	10,9	14,0	17,9	20,5	22,2	26,0	27,9
10,4	10,3	10 / 80	4,6	4,6	10,6	10,6	11,5	11,5	15,6	20,6	23,5
10,4	10,15	5 / 80	5,3	9,4	17,9	17,9	19,1	19,5	21,1	26,4	29,6
8,6	7,6	20 / 95	17,7	23,6	30,0	32,7	36,6	37,3	38,2	43,6	45,5
8,9	8,6	10 / 95	18,4	26,4	30,9	35,1	35,9	39,6	42,0	45,8	46,6
8,6	8,75	5 / 95	17,6	23,5	30,2	34,2	34,6	40,5	40,5	46,4	46,4
7,35	7,5	20 / 80	28,5	36,5	38,1	43,1	45,8	46,9	50,0	54,2	55,8
7,5	7,25	10 / 80	30,5	37,5	42,6	44,1	45,3	50,0	53,5	54,3	56,2
7,0	7,10	5 / 80	25,9	-	-	39,0	39,5	40,0	45,8	53,2	53,2
11,1	10,9	10 / 80	6,9	14,1	20,2	25,8	28,4	30,9	33,1	35,2	36,9
10,8	10,7	10 / 80	4,4	11,0	15,9	20,2	22,8	25,5	28,8	29,9	31,1



8 MAR

El material peinado tratado según la presente invención tenía un excelente "tacto". - - - - -

EJEMPLO 12:

5. Este ejemplo ilustra la dependencia del efecto de exención de fieltro respecto al valor del pH de la solución de impregnación. Muestra que con un valor de pH de 10,5, por debajo de las condiciones dadas en este ejemplo, se obtienen efectos máximos, mientras que con valores superiores o inferiores de pH el efecto de exención de fieltro se deteriora.

10. El "tacto" del material tratado fue excelente especialmente en la gama de pH máxima de 10,5. - - - - -

15. Se disuelven 5 g de bisfeniléster de ácido tereftálico en 50 ml de p-xilol. Se disuelven 20 g de hexametildiamina y 1,5 g de Emulphor O en 50 ml de agua. Se ajusta el valor de pH al valor dado en la tabla por medio de la adición de ácido acético glacial. A partir de estas soluciones se realiza una emulsión, con vibración, a 50°C, con la que se impregna material de lana peinada. El material impregnado se vaporiza a 80°C. Los tiempos de vaporado, los demás detalles y

20. los resultados del ensayo en lavadora se dan en la tabla 12.-

TABLA 12

Tiempo vaporado	pH antes vaporado	pH después vaporado	HBL	Acido acé- tico gla- cial ml	10 min	20 min	30 min	40 min	50 min	60 min	70 min	80 min	90 min
20	11,5	-	-	1		18,0	27,4	35,0	40,2	41,5	45,3	49,5	50,4
20	10,82	10,55	1,5	10	11,2	17,4	22,7	25,6	27,6	28,9	30,6	32,2	33,5
10	10,75	-	6,9	10	14,1	21,6	27,9	31,4	32,7	35,4	36,7	37,1	37,6
5	10,78	10,6	1,4	10	18,9	27,9	33,4	43,8	37,4	39,3	42,2	40,8	42,8
20	10,6	-	-	-	17,6	23,9	27,4	30,5	33,6	34,5	37,6	39,0	39,4
20	10,52	10,4	3,2	12,6	13,1	18,0	21,6	22,4	25,2	26,0	18,7	29,5	30,3
10	10,52	10,49	9,3	12,8	16,4	24,6	30,0	34,0	34,5	37,3	37,7	38,5	41,0
5	10,6	10,55	15,4	12,6	23,9	35,3	39,9	45,0	48,1	48,1	50,0	51,4	51,4
20	9,95	9,85	9,1/12,6	16,4	24,1	34,6	41,2	42,9	45,9	47,9	48,7	50,0	49,6
10	10,05	10,02	12,1	16,0	26,4	35,0	41,4	43,7	44,0	47,6	50,0	49,6	51,6
5	9,72	9,70	17,8	16,2	26,9	36,4	42,1	36,3	47,1	47,9	49,1	51,6	53,4
20	9,3	9,34	-	17,7	19,9	29,5	36,8	38,8	42,1	43,3	46,5	47,4	48,6
10	9,6	9,55	-	17,0	25,0	35,4	41,4	45,6	47,9	49,1	49,1	51,3	51,7
5	9,39	9,36	15,4	17,2	42,2	35,2	40,9	43,9	46,9	47,6	49,4	51,1	51,5





EJEMPLO 13:

Se disuelven 7,5 g de bis-p-tiocresiléster de ácido sebácico en 15 ml de benceno. Esta solución se añade a 5°C bajo vigorosa agitación a 80 ml de una solución acuosa de 20 g de hexametilendiamina y 1,5 g de Emulphor O, que se ha ajustado a pH 10,8 con ácido acético glacial. Se impregna material de lana peinada con la emulsión resultante y después se escurre y se vapora durante 7 minutos a 95°C. Después del vaporado se enjuaga y se seca. La tabla 13 muestra el efecto de exención de fieltro y la estabilidad de los filamentos particulares en función del efecto de escurrido. - - - - -

Tabla 13

Efecto de escurrido %	Diferencia % en peso debida al tratamiento	% de encogido en longitud en el ensayo en lavadora	Ensayo de resistencia		
			número $\mu$	peso de ruptura g	alargamiento %
100	-3,2	37,1	25,30	6,20	48,40
80	+3,1	43,6	25,75	6,61	48,05
60	+3,1	40,4	25,30	6,30	50,60
45	+5,6	45,2	25,36	6,10	50,40
no tratado	-	54,2	25,55	7,22	51,98

Es evidente que la degradación de la fibra presenta un mínimo con un alto efecto de escurrido. Pero incluso con los bajos efectos de escurrido necesarios para obtener un buen efecto de exención de fieltro, la degradación de la fibra está dentro de unos límites razonables (es decir sólo -3,5% de alargamiento). - - - - -



EJEMPLO 14:

Se disuelven 20 g de hexametildiamina en 80 ml de agua. Esta solución se ajusta al valor deseado de pH utilizando CO<sub>2</sub> gaseoso. Luego se disuelven en esta solución

5. 1,5 g de Emulphor y, bajo agitación vigorosa se añaden 15 ml de una solución de benceno que contiene 7,5 g de bis-p-tiocresiléster de ácido sebácico. La emulsión obtenida se utiliza para impregnar material de lana peinada que después se vapora durante 7 minutos a 95°C. Después de enjuagado y se-

10. cado el material de lana peinada recubierto se ensaya en la lavadora. La tabla 14 da los resultados. En esta tabla se muestran también los valores de solubilidad en urea-bisulfito (HBL). - - - - -

Tabla 14

Valor pH de la emulsión	Valor pH del extracto acuoso del material de lana peinada		Valor medio HBL %	% encogido en longitud del material de lana peinada después de un tiempo de lavado de 90 min	
	antes del vaporizado	y después del vaporizado		ensayo 1	ensayo 2
no tratado	no tratado		25,2	54,3	55,4
8	8,88	9,62	2,9	-	32,7
8,5	9,74	10,11	3,5	37,6	-
9	9,94	9,94	7,4	30,0	42,4
10	10,00	9,70	5,6	30,3	24,9
10,5	10,25	10,06	3,6	32,9	-
11	10,66	10,58	4,0	31,9	35,6
11,5	10,74	10,60	2,4	35,2	-
12	11,08	11,12	2,8	30,2	42,6
12,5	11,38	11,38	2,4	36,0	-



N O T A

Se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las siguientes:

REIVINDICACIONES

- 5.                   1.- Procedimiento para el tratamiento de substratos fibrosos y/o filamentosos con polímeros, caracterizado porque se efectúa una reacción entre una diamina y un éster de ácido dicarboxílico en presencia del substrato y de un catalizador. - - - - -
  
- 10.                  2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la diamina y el éster del ácido dicarboxílico se hacen reaccionar en forma diluída a elevada temperatura. - - - - -
  
- 15.                  3.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque la reacción se realiza con un valor de pH entre aproximadamente 9,5 y 11. - - - - -
  
- 4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la diamina es hexametilendiamina. - - - - -
  
- 20.                  5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el éster de ácido dicarboxílico es un bisfeniléster de un ácido dicarboxílico elegido del grupo compuesto por ácidos dicarboxílicos alifáticos y aromáticos. - - - - -



6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el éster de ácido dicarboxílico es un miembro del grupo compuesto por bisfeniléster de ácido tereftálico y bisfeniléster de ácido isoftálico. - -

5.

7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el catalizador es ácido acético glacial. - - - - -

8.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el catalizador es imidazol.-

10.

9.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque el valor de pH se ajusta por adición de ácido acético. - - - - -

10.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque el valor de pH se ajusta aproximadamente a 10,2-10,6 y preferentemente a aproximadamente 10,3. - - - - -

15.

11.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque la reacción se realiza en una atmósfera de vapor a temperaturas de entre aproximadamente 80°C y 90°C. - - - - -

20.

12.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque el substrato es una fibra queratinosa. - - - - -

13.- Procedimiento según la reivindicación 12, carac-



terizado porque el substrato es lana. - - - - -

14.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado porque la reacción se realiza en un medio acuoso. - - - - -

5. 15.- Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado porque la reacción se realiza en un medio acuoso en presencia de un solvente orgánico inerte. - - - - -

10. 16.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado porque el substrato se impregna con una solución o emulsión que contiene todos los componentes de la reacción y después se calienta. - - - - -

17.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, caracterizado porque el substrato se lava y se seca después de acabada la reacción. - - - - -

15. 18.- "PROCEDIMIENTO PARA EL TRATAMIENTO DE SUBSTRATOS FIBROSOS Y/O FILAMENTOSOS CON POLIMEROS". - - - - -

Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de treinta y cinco hojas foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras.

BARCELONA, - 8 MAR, 1903

P. A. M. CURELL SUÑOL

*Carbonell*

Por Poder  
Firmado: J. Carbonell