

-405477



CIBA GEIGY

CASE 1-7676/+

Int. Cl.:	C09B, D06M
-----------	------------

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

por "PROCEDIMIENTO PARA UNIFICAR MATERIALES SIN TEJER"
a favor de la firma suiza CIBA-GEIGY AG, residente
en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

En la preparación de materiales sin tejer o bien no tejidos se prepara primero una capa de fibras de partida (velo). Sin embargo, este velo no tiene todavía resistencia. Mediante aplicación de ligantes se unifica dicho velo, lo cual puede efectuarse o en el procedimiento de rociado-fulardeo-presión o en el procedimiento de espumado. La ventaja del procedimiento de espumado consiste en que por una parte se introduce aproximadamente 50% de aire en lugar de agua lo que da como consecuencia un secado rápido y por otra parte se acelera la se-

5.

10.

405477



diminución en forma de puntos del ligante en los cruces de las fibras.

5. Según el procedimiento conocido se utiliza para la unificación, junto con el ligante, dosis elevadas en humectantes, lo que tiene la desventaja de que se debe proceder a un lavado después del secado. Ocasionalmente existe el procedimiento de espumado muy interesante, que hasta hoy se ha utilizado relativamente poco.

10. En el procedimiento conocido de espumado se diluye o bien se emulsiona primero, en un recipiente de preparación, el ligante con la dosis necesaria de agua. Luego se adiciona el humectante y se agita a fondo, para introducir la mayor cantidad de aire posible. En general es esta medida no es todavía suficiente para introducir el
15. aire necesario. Ocasionalmente, puede insuflarse aire adicional mediante una tobera fina o adicionarse un llamado agente propulsor, por ejemplo bicarbonato sódico y ácido acético o azodicarbonamida, o un llamado iniciador, promotor o bien activador.

20. Ahora se ha encontrado, que al utilizar tensiuros reactivos en lugar de los humectantes usuales puede renunciarse al lavado posterior costoso y entretenido, que es necesario en los procedimientos conocidos.

25. El objeto de la invención es por consiguiente, un procedimiento para unificar materiales sin tejer según el procedimiento de espumado bajo utilización de ligantes y agentes auxiliares de espumado, caracterizado porque se trata este material sin tejer con preparaciones, que contienen por lo menos un ligante y en calidad de agente au-

405477-3-



AGO. 1972

xillar de espumado, un tensiuro reactivo, que a temperatura elevada se transforma en el estado insoluble irreversible y con ello pierde su actividad superficial y el material sin tejer así tratado se somete a un termotratamiento.

5.

Entre los tensiueros son de comprender en general sustancias solubles en agua o también disolventes orgánicos, que reducen la tensión superficial del disolvente y que por tanto actúan como emulgentes o dispersantes.

10.

Las moléculas de tensiuro muestran no sólo grupos hidrófobos sino también grupos hidrófilos y tienen la propiedad de incrementar los límites de fase (por ejemplo aceite-agua). Forman, con tal que se agiten junto con el disolvente, espuma voluminosa y estable. En solución diluída,

15.

estos compuestos son capaces de reducir en forma considerable la tensión superficial. Además los tensiueros reactivos son por ello aptos, bajo circunstancias determinadas, para humectar de preferencia en reacción ácida o temperatura elevada, con lo que se originan condensados

20.

insolubles y resinosos que ya no muestran propiedades de tensiuro. Los tensiueros de este tipo de reacción espontánea se derivan en especial de aminoplastos, de preferencia

25.

de compuestos de urea-formaldehído o de melamina-formaldehído, que están substituidos no sólo con grupos hidrófobos sino también con grupos hidrófilos. Tales tensiueros reactivos, que se utilizan según la invención, son conocidos, por ejemplo por las patentes francesas 1.065.686, 1.381.811, 1.470.103 y 1.581.989.

En los tensiueros reactivos utilizados según la in-

405477-



ción, se trata de preferencia de precondensados de aminoplasto de fuerte actividad superficial.

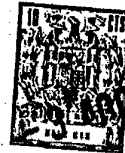
Tensiueros reactivos especialmente apropiados son los precondensados de aminoplasto conteniendo grupos de metilol, que contienen

5. a) radicales de compuestos monohidroxílicos que contienen por lo menos 4 átomos de carbono y
b₁) radicales de amina conteniendo grupos de hidroxilo
10. b₂) radicales de un polietilenglicol o
b₃) radicales de un alcohol conteniendo por lo menos dos grupos de hidroxilo y radicales de un grupo Me-O₃S enlazado a átomos de carbono, en donde Me significa un átomo de metal alcalino o
15. b₄) radicales de ácidos hidroxycarboxílicos alifáticos, que con el grupo de hidroxilo están enlazados al precondensado de aminoplasto y eventualmente una amina conteniendo hidroxilo.

Entre los precondensados de aminoplasto, de los cuales se derivan estos tensiueros reactivos, comprenden productos de adición de formaldehido en compuestos de nitrógeno metilclables. En calidad de los llamados formadores de aminoplasto se citan aquí :

25. las 1,3,5-aminotriacinas, como las melaminas N-sustituídas, por ejemplo la N-butilamina, las N-trihalometilnolaminas, así como la ammelina, las guanaminas, por ejemplo, la benzoguanamina, la acetoguanamina, o también la diguanamina. Además pueden asimismo entrar en consideración las alquil - aril-ureas y -tioureas, las alquilenureas o las alquilenid

405477₅ -



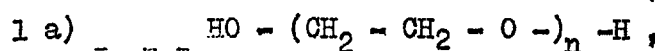
1072

- reas, por ejemplo la etilenurea, la propilenurea, la acetil
endiurea o la 4,5-dihidroxiimidazolidinona-2 y sus deriva
dos, por ejemplo la 4,5-dihidroxiimidazolidinona-2 sustitui
da en posición 4 al grupo de hidroxilo con el radical
5. $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{OH}$. De preferencia se utilizan los compues
tos de metilol de la urea y de la melamina. En general los
productos metilolados en la forma más elevada posible sumi
nistran productos especialmente valiosos. En calidad de pro
ductos de partida son apropiados no sólo los compuestos mono
moleculares preponderantemente sino también los compuestos
10. precondensados de alto peso molecular. Los precondensados
de aminoplasto utilizados como productos de partida para la
preparación de tensiuros reactivos se pueden también presen
tar como éteres de alcoholes con de 1 a 3 átomos de carbono,
en especial como éter metílico.
- 15.

Según esto se utilizan en calidad de tensiuros
reactivos ventajosos, metilolmelaminas o metilolureas eteri
ficadas con fuerte actividad superficial.

- Entre los muchos tensiuros reactivos, que son apro
piados para el procedimiento según la invención, se encuen
tran los tensiuros no iónicos, aniónicos y catiónicos.
- 20.

- Tensiuros reactivos no iónicos especialmente apro
piados son, por ejemplo los precondensados de aminoplasto
que contienen grupos de metilol, eterificados, endurecibles,
cuyos grupos de metilol son eterificados en parte con com
puestos de hidroxilo de la fórmula
- 25.



donde n significa un número entero de 2 a 115, y en parte
con un monoalcohol que muestra de 4 a 18 átomos de carbono.



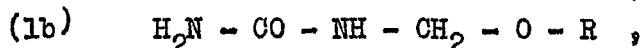
Compuestos de la fórmula (2) ventajosos son los polietilenglicoles. En los monoalcoholes se trata por ejemplo de amilalcoholes, hexanol-(1), 2-etilbutanol-(1), dodecanol, alcohol bencílico, alcohol estearílico o sobre todo n-butanol.

Son de interés especial en calidad de tensiuros reactivos, los éteres endurecibles de metilolureas o metilolmelaminas, cuyos grupos de metilol son eterificados en parte con un polietilenglicol de peso molecular medio de 1000 a 5000 y en parte con un alcohol con de 4 a 7 átomos de carbono. Tensiuros reactivos de este tipo se describen en la patente francesa 1.381.811.

Tensiuros reactivos no iónicos, que son asimismo apropiados, son los tensiuros reactivos de carbamidas, de peso molecular bajo, de preferencia monómeros. Se obtienen al eterificar el compuesto de monometilol de una carbamida con un compuesto de hidroxilo hidrófobo o hidrófilo, luego al introducir un segundo grupo de metilol mediante reacción con formaldehído o un agente cesor de formaldehído y a continuación al eterificar este segundo grupo de metilol con un compuesto de hidroxilo hidrófobo o hidrófilo, de forma que la molécula del tensiuros reactivo contiene al final por lo menos un grupo hidrófobo y un grupo hidrófilo.

Los tensiuros de peso molecular bajo apropiados se derivan de las ureas acíclicas de compuestos de metilol, en especial de monometilolurea.

Estos tensiuros reactivos se obtienen por ejemplo al hacer reaccionar un compuesto de la fórmula



405477



- donde R es alquilo a alquenilo con de 6 a 22 átomos de carbono, alquilciclohexilo o alquilfenilo con de 2 a 12, de preferencia de 6 a 10 átomos de carbono en el radical de alquilo o cicloalquilo con de 8 a 12 átomos de carbono de
5. anillo, con formaldehido o un agente cesor de formaldehido y a continuación al eterificar con un polialquilenglicol de un peso molecular medio de 2000 a lo sumo, de preferencia entre 106 y 1500 aproximadamente.
- Es ventajoso para R, alquilo o alquenilo con de 6
10. a 22, en especial de 10 a 18 átomos de carbono.
- En calidad de tensiuros reactivos con carácter aniónico se utiliza por ejemplo, precondensados de amino - plasto conteniendo grupos de metilol eterificados, cuyos grupos de metilol se hacen reaccionar en parte con compues-
15. tos de monohidroxilo conteniendo por lo menos 4 átomos de carbono y en parte con alcoholes conteniendo por lo menos dos grupos de hidroxilo, y que contienen enlazados a los átomos de carbono grupos $\text{Me-O}_3\text{S}$, en donde Me significa un átomo de metal alcalino. Asimismo Me puede ser, por ejemplo,
20. un átomo de sodio, potasio o litio. Tensiuros de este tipo especialmente apropiados son sobre todo las metilolureas o metilolmelaminas eterificadas, cuyos grupos de metilol son eterificados en parte con alcoholes, que contiene de 4 a 18 átomos de carbono, y en parte con alcoholes de la fórmula
25. $\text{H}-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_m-\text{OH}$, en donde m representa un número entero de valor 25 a lo sumo, y que contienen enlazados a los átomos de carbono grupos $\text{Me-O}_3\text{S}$, en donde Me significa un átomo de metal alcalino. Tales tensiuros reactivos aniónicos se describen en la patente francesa 1.470.103.



- Otros tensiuros reactivos interesantes con carácter aniónico son por ejemplo los precondensados de aminoplasto conteniendo grupos de metilol eterificados, cuyos grupos de metilol son eterificados en parte con compuestos de mono-
5. hidroxilo, que contienen de 4 a 22 átomos de carbono, en parte con ácidos hidroxicarboxílicos alifáticos, que muestran de 2 a 4 átomos de carbono y eventualmente en parte con una alcanolamina, que muestra de 2 a 6 átomos de carbono. Entre estos tensiuros reactivos son especialmente ventajosas las
10. metilolureas o metilolmelaminas eterificadas, cuyos grupos de metilol son eterificados en parte con alcoholes, que contienen de 4 a 22 átomos de carbono, en parte con ácidos hidroxialquilcarboxílicos saturados, que muestran de 2 a 5 átomos de carbono y eventualmente en parte con etanolamina,
15. dietanolamina o trietanolamina. Tales tensiuros reactivos aniónicos se describen en la patente francesa 1.581,989.

- En calidad de los llamados tensiuros reactivos catiónicos se utilizan ventajosamente los precondensados de aminoplasto, cuyos grupos de metilol se hacen reaccionar en
20. parte con un alcohol o un ácido graso, que contienen cada uno por lo menos 4 átomos de carbono y en parte con una alcanolamina, que muestra de 2 a 6 átomos de carbono. Representantes especialmente apropiados de tensiuros de este tipo son las metilolmelaminas cuyos grupos de metilol son eterificados en parte con un alcohol, que muestra de 4 a 22 áto-
25. mos de carbono y en parte con etanolamina, dietanolamina o trietanolamina. Tensiuros reactivos catiónicos de este tipo se describen en la patente francesa 1.065,686.

Los tensiuros reactivos de actividad aniónica y

405477⁹ -



1972

catiónica son ventajosos frente a los tensiuros reactivos no ionógenos.

5. El procedimiento según la invención se realiza de preferencia en un medio acuoso, sin embargo se realiza asimismo en forma posible en disolventes orgánicos de preferencia miscibles con agua, como alcoholes, glicoles, etc., o mezclas de agua y disolventes.

10. En el procedimiento según la invención, la transformación del tensiuro reactivo en el estado insoluble irreversible se inicia mediante diferentes medidas y se conduce hasta el final. Son de citar en especial, la elevación de la temperatura, la regulación del valor de pH determinado, la adición de materias, que se hacen reaccionar con los tensiuros o bien los precondensados de aminoplasto bajo formación de productos de peso molecular elevado, y sobre todo
15. la adición de los llamados catalizadores de endurecimiento, que reaccionan en forma ácida.

20. En el caso de que se unifique en medio acuoso, el valor de pH de la preparación asciende ventajosamente de 2 a 4,5 de preferencia de 2,8 a 3,5. Para regular el valor de pH son sobre todo apropiados los ácidos carboxílicos y alifáticos de bajo peso molecular, como el ácido fórmico, el ácido acético o el ácido cítrico o los ácidos inorgánicos, como el ácido clorhídrico o el ácido fosfórico, además las
25. sales ácidas o hidrolizables, como el sulfato de aluminio, el oxiclорuro de titanio, el cloruro de magnesio, las sales amónicas de ácidos fuertes, como el cloruro, el nitrato, el sulfato o el fosfato diácido de amonio. También pueden entrar en consideración los agentes de oxidación, que son ca-



pacos de oxidar el formaldehído o ácido fórmico, como peróxido de hidrógeno. La utilización de ácidos volátiles se ha mostrado sin embargo como la más conveniente.

- En calidad de ligantes pueden utilizarse todos
5. los empleados para la preparación de materiales sin tejer. Ventajosamente se utilizan ligantes solubles o dispersables en agua.

- Como ejemplos de ligantes apropiados se citan: resinas acrílicas, butadieno/estireno, butadieno/acrilonitrilo, resinas de melamina, resinas epóxicas, resinas de poliéster, poliuretano, resinas fenólicas, acetato de polivinilo, alcohol polivinílico, cloruro de polivinilo, látex natural y en especial productos de adición epoxídicos.
- 10.

- De especial interés en calidad de ligantes son los productos de reacción de epóxidos y aminas grasas con poliamidas básicas o ácidos dicarboxílicos.
- 15.

- Productos de reacción apropiados de epóxidos, aminas grasas y poliaminas básicas, se obtienen mediante reacción en presencia de un disolvente orgánico a temperaturas de hasta 95°C de un producto de reacción de por lo menos
- 20.

- a) un epóxido, que contiene por molécula por lo menos 2 grupos de epóxido y por lo menos
- b) una amina grasa de alto peso molecular,
25. en donde la proporción de equivalentes de grupos de epóxido a grupos amínicos asciende de 1:0,1 a 1:0,85, con una poliamida básica, que se obtiene mediante condensación de
- c) ácidos grasos insaturados, polímeros y
- c') polialquilenpoliaminas,



- en donde la proporción de equivalentes de los grupos de epóxido del producto reaccional de los componentes a) y b) a los grupos amínicos de la poliamida básica de los componentes c) y c') asciende de 1:1 a 1:6; de preferencia de 1:1 a 1:5, y mediante adición de ácido, lo más tarde posible después de finalizar la reacción, se cuida que una prueba de la mezcla reaccional que se encuentra en el medio orgánico posea tras adición de agua un valor de pH de 2 a 8.

10. Bajo el equivalente amínico es de comprender la dosis de poliamida básica en gramos, que es equivalente a un mol de monamina.

15. Son en especial apropiados los productos de reacción de epóxidos, aminas grasas y ácidos dicarboxílicos, que se caracterizan porque se hacen reaccionar en presencia de un disolvente orgánico y entre sí, por lo menos

- (a) un epóxido, que contiene por molécula por lo menos dos grupos de epóxido,
- (b) una amina grasa de alto peso molecular y
- (c₁) un ácido dicarboxílico alifático, saturado, con por lo menos 7 átomos de carbono y eventualmente
- (c₂) un anhídrido de un ácido dicarboxílico aromático con por lo menos 8 átomos de carbono o un ácido dicarboxílico o monocarboxílico alifático con por lo menos 4 átomos de carbono,

25. y eventualmente con uno o varios de los componentes siguientes :

- (d) un precondensado de aminoplasto que contiene grupos de éter alquílico
- (e) un diol alifático con de 2 a 22 átomos de carbono



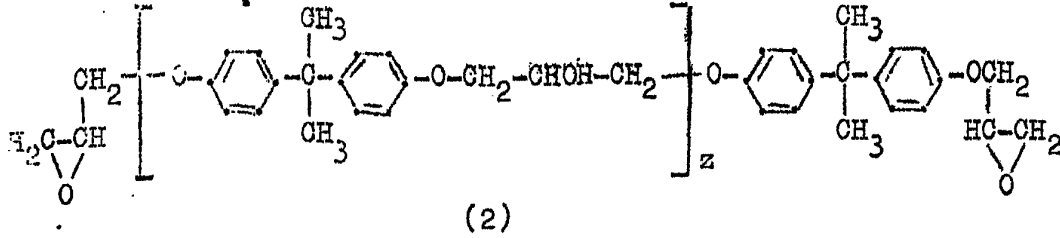
y

- (2) un compuesto orgánico polifuncional, de preferencia difuncional, que en calidad de grupos funcionales, o átomos funcionales muestra halógeno móvil, grupos de vinilo o de éster o a lo sumo cada uno un grupo de ácido, nitrilo, hidroxilo o epóxido junto con por lo menos otro grupo funcional o un átomo de la clase indicada,
5. para formar un producto reaccional que contienen grupos carboxílicos libres y se trata luego, eventualmente, a temperatura elevada, con eventualmente,
10. (g) amoníaco o una base orgánica acuoso soluble, en especial monoaminas o poliaminas terciarias alifáticas, y eventualmente mediante adición de amoníaco ulterior o base orgánica acuoso soluble ulterior se procura que una prueba de la mezcla reaccional que se encuentra en el medio orgánico, tras dilución con agua, posea un valor de pH de 7,5 a 12.
15. Los epóxidos del componente a), se derivan de preferencia de fenoles o bien polifenoles polivalentes, como resorcina, productos de condensación de fenol-formaldehído del tipo de los resoles o de las novolacas. En calidad de compuestos de partida para la preparación de los epóxidos son ventajosos en especial los bisfenoles como el bis-(4-hidroxifenil)-metano y sobre todo el 2,2-bis-(4'-hidroxifenil)-propano.
20. Se citan aquí especialmente los epóxidos del 2,2-bis-(4'-hidroxifenil)-propano, que poseen un contenido de epóxido de 1,8 a 5,8 equivalentes de grupos epoxi/kg. de preferencia sin embargo de por lo menos 5 equivalentes de grupos epoxi/kg y que corresponden a la fórmula
- 25.



180.1972

405477



en donde

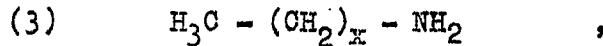
z significa un número promedio de valor de 0 a 0,65.

Tales epóxidos se obtienen mediante reacción de epíclorhidrina con 2,2-bis-(4'-hidroxifenil)-propano.

10.

Como componentes (b) bien apreciados se han mostrado sobre todo las monoaminas grasas con de 12 a 22 átomos de carbono. En general se trata aquí de aminas de la fórmula

15.



donde

x representa un número entero de valor 11 a 21, de preferencia 17 a 21.

20.

En las aminas se trata asimismo por ejemplo de laurilamina, palmitilamina, estearilamina, araquidilamina o behenilamina. Asimismo pueden entrar en consideración mezclas de tales aminas, que son obtenibles con productos técnicos.

25.

La proporción de epóxidos a) a aminas b) se emite de forma que se utilice un exceso en epóxido, de modo que sobre cada grupo amínico se encuentre más de un grupo epóxido. Según la invención debe determinar la dosis de los componentes a) y b) de forma que se presente una proporción de equivalentes de un grupo epóxido para de 0,1 a 0,5 grupos amínicos, es decir la dosis de epóxido, que corresponde a un

405477



equivalente de grupos de epóxido, se hace reaccionar con la dosis de amina, que corresponde a un equivalente de grupos amínicos de 0,1 a 0,5. De preferencia la proporción de equivalentes de grupos de epóxido a grupos amínicos asciende de 5. 1:0,1 a 1:0,5 o en especial de 1:0,25 a 1:0,5.

La reacción de los componentes a) con los componentes b) se efectúa convenientemente de 80 a 120°C, de preferencia a 100°C.

Los ácidos grasos insaturados polímeros utilizados como componentes c) para la preparación de las poliamidas básicas son de preferencia ácidos grasos de dímeros a trímeros, insaturados etilénicamente, de preferencia alifáticos. Los productos de reacción se preparan aquí de preferencia a partir de las polialquilendipoliaminas c') y los ácidos grasos desde dímeros a trímeros, alifáticos insaturados c), que se derivan de ácidos monocarboxílicos con de 16 a 22 átomos de carbono. Estos ácidos monocarboxílicos son ácidos grasos con por lo menos un enlace etilénico insaturado, de preferencia de 2 a 5. Representantes de esta clase de ácidos son por ejemplo, el ácido oleico, el ácido miragónico, el ácido oleoesteárico, el ácido ricínico, el ácido araquidónico, el ácido clupanodónico y en especial el ácido linoleico y el ácido linolénico. Estos ácidos grasos pueden obtenerse a partir de aceites naturales, en donde sobre todo se presentan como glicéridos.

Los ácidos grasos dímeros a trímeros c) se obtienen en forma conocida mediante dimerización de ácidos monocarboxílicos de la clase indicada. Los llamados ácidos grasos dímeros tienen siempre un contenido en ácidos trímeros

405477¹⁵ -

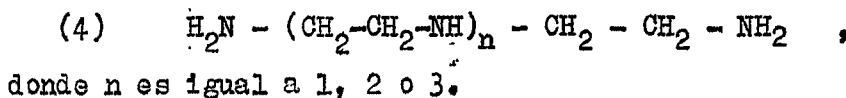


1972

y un pequeño contenido en ácidos monómeros.

5. Especialmente apropiados como componente c) son los ácidos linólico o linolénico dimerizados a trimerizados. Los productos técnicos de estos ácidos contienen en general de 75 a 95% en peso de ácido dímero, de 4 a 25% de ácido trímero y un vestigio de hasta el 3% de ácido monómero. La proporción molar de ácido dímero a trímero asciende según ello de aproximadamente de 5:1 a 36:1.

10. Como componentes c') son apropiados sobre todo las poliaminas, como la dietilentriamina, la trietilentetramina o la tetraetilenpentamina, así como las aminas de la fórmula



15. En el caso de mezclas de amina puede también abarcar un valor medio de un número no entero, por ejemplo entre 1 y 2.

20. Como componente de especial interés se utiliza una poliamida básica de ácido linólico o de ácido linolénico dimerizado a trimerizado y una poliamina de la fórmula (4).

25. Como disolvente orgánico, en cuya presencia tiene lugar la reacción de los componentes unitarios, pueden entrar en consideración en primer lugar los disolventes orgánicos acuosolubles, es decir convenientemente aquellos, que son miscibles discrecionalmente con agua. Como ejemplo se citan el dioxano, el isopropanol, el etanol y el metanol, el éter n-butílico de etilenglicol (=n-butilglicol), el éter monobutílico de dietilenglicol.

405477



Sin embargo también es posible realizar la reacción en presencia de disolventes orgánicos insolubles en agua, por ejemplo en hidrocarburos de bencina como la bencina o el éter de petróleo, el benceno, los bencenos halogenados o sustituidos con grupos de alquilo inferiores, como el tolueno, el xileno, el clorobenceno; los compuestos alicíclicos, como la tetralina o el ciclohexano; los hidrocarburos halogenados, como el cloruro de metileno, el bromuro de metileno, el cloroformo, el tetracloruro de carbono, el cloruro de etileno, el bromuro de metileno, el s-tetracloroetano y sobre todo el tricloroetileno o el percloroetileno.

Los productos reaccionales de epóxido-amina grasa y poliamida pueden obtenerse eventualmente asimismo bajo utilización conjunta de un tercer componente w), esto es otro compuesto monofuncional o bifuncional, que es diferente del primero. Estos compuestos monofuncionales o bifuncionales muestran en calidad de grupos o átomos funcionales, átomos de halógeno móviles, grupos de vinilo, de ácido, de éter, de anhídrido de ácido, de isocianato o de epóxido. Convenientemente se utiliza del compuesto monofuncional w) aproximadamente 0,25 moles sobre un equivalente de grupos amínicos de la poliamida, sin embargo puede elevarse este contenido asimismo hasta por ejemplo 0,5 moles por equivalente de grupos amínicos. De compuestos bifuncionales se utilizan de preferencia 0,05 a 0,5 moles sobre un equivalente de grupos amínicos de la poliamida.

Estos componentes w) son de preferencia haluros aralquílicos o alquílicos, nitrilos, amidas o metilolami -

405477



das de ácidos de la serie del ácido acrílico, ácidos carboxílicos alifáticos o aromáticos, sus ésteres o anhídridos, así como los isocianatos alifáticos o aromáticos, los epóxidos o las epihalogenohidrininas.

5. En calidad de componentes monofuncionales w) son ventajosos los haluros alquílicos, como el bromuro de etilo o el cloruro de etilo, los haluros aralquílicos, como el cloruro bencílico, los nitrilo, las amidas o las metilolamidas de los ácidos acrílico o metacrílico, como el acrilonitrilo, la amida de ácido acrílico o la N-metilolacrilamida. En lugar de la metilolacrilamida puede utilizarse asimismo una mezcla de formación que contienen acrilamida y formaldehído o un agente cesor de formaldehído con lo que N-metilolacrilamida se forma in situ. Los ácidos alcancarboxílicos con hasta 18 átomos de carbono, como el ácido graso de coco o el ácido esteárico o sus ésteres con alcanc -
10. les, que contienen a lo sumo 5 átomos de carbono, por ejemplo el metanol, el etanol o el n-butanol, o bien sus anhídridos, como el anhídrido acético; los isocianatos aromáticos, como el isocianato de fenilo; o los opóxidos alifáticos o aromáticos, como el óxido de propileno, el óxido de butileno, el óxido de dodeceno o el óxido de estireno. El componente bifuncional w) ventajoso es la epíclorhidrina.
15. 20.

25. Componentes w) especialmente apropiados son los óxidos de alquileno con a lo sumo 12 átomos de carbono, los ácidos alcancarboxílicos con a lo sumo 18 átomos de carbono, los haluros aralquílicos monocíclicos y el acrilonitrilo.

La sucesión, en la cual se efectúa la reacción de



405477

las poliamidas con los compuestos monofuncionales y los productos de reacción de epóxido-amina grasa, es de significación secundaria. Primero se puede hacer reaccionar la poliamida con un compuesto monofuncional y los dos con el producto de reacción de epóxido-amina grasa y también a la inversa. En muchos casos, cuando no existe gran diferencia en la capacidad de reacción, la reacción puede realizarse asimismo simultáneamente.

5. La reacción para el producto de reacción de los componentes a) y b) con c) y c') se realiza sólo en la forma de que se origina productos de poliadición solubles o dispersables en agua, al regular el valor de pH, lo más tarde tras finalizar la reacción de 2 a 8, de preferencia de 2 a 7, pero en especial de 5 a 6. Para regular este valor de pH se utiliza por ejemplo ácidos inorgánicos u orgánicos, ventajosamente ácidos orgánicos fácilmente volatilizables, como el ácido fórmico o el ácido acético. Se recomienda adicionar a la mezcla reaccional una dosis deseada de ácido inmediatamente o brevemente después del inicio de la combinación
10. de la poliamida básica con el epóxido y asimismo adicionar durante la reacción ulterior más ácido continuamente o en forma de porciones. Además se trabaja de preferencia a temperaturas de hasta 80° C, asimismo, por ejemplo de 25 a 80°C, en especial de 45 a 70°C. Las soluciones o dispersiones así
15. obtenidas, ajustadas con ácido sobre el valor de pH citado y ajustadas convenientemente con un disolvente orgánico o de preferencia con agua sobre un contenido de 10 a 40%, en especial de 10 a 30% del producto reaccional - se trata de soluciones desde débilmente opalescentes hasta turbias - se
- 20.
- 25.

40547



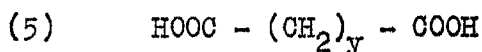
caracterizan por estabilidad elevada.

Productos con propiedades ventajosas se obtienen asimismo, cuando por la adición del ácido y del agua la composición se almacena todavía a temperatura ambiente o

- 5. temperatura más elevada, por ejemplo durante 4 horas a 70°C o durante tiempo más duradero a temperatura inferior.

Como componentes (c₁) ventajosos se muestran sobre todo los ácidos alquilendicarboxílicos con de 7 a 14 átomos de carbono. Aquí se trata en general de ácidos dicarboxílicos de la fórmula

10.



donde

y significa un número entero de valor desde 5 a 12 de preferencia de 6 a 10.

15.

Como componentes (c₁) pueden entrar en consideración según ello por ejemplo los ácidos dicarboxílicos, como el ácido pimélico, el ácido suberínico, el ácido azelaico o el ácido sebáico, los ácidos nona-, decan-, undecan- o dodecandicarboxílicos.

20.

Los componentes (c₁) pueden utilizarse de por sí o junto con los componentes (c₂). Como componente (c₂) se utiliza ventajosamente un anhídrido de un ácido dicarboxílico aromático monocíclico o dicíclico con de 8 a 12 átomos de carbono o un ácido dicarboxílico alifático con de 4 a 10 átomos de carbono. Se han mostrado aquí especialmente

25.

ventajosos los anhídridos de un ácido dicarboxílico aromático monocíclico con de 8 a 10 átomos de carbono. De especial interés es el anhídrido de ácido ftálico substituido eventualmente con metilo.

40547



Como componentes (c₂) pueden entrar en consideración según ello los anhídridos, como por ejemplo el anhídrido de ácido maleico o el anhídrido de ácido ftálico.

5. Si el componente (d) se utiliza para la preparación del producto reaccional, su porción ascendiendo, calculado sobre el total de los componentes (a), (b), (c₁) y (d) de 10 a 90, en especial de 40 a 70 por ciento en peso.

10. Los precondensados de aminoplasto que se utilizan como componente (d) son compuestos de metilol esterificados totalmente o en especial en parte, de formadores de aminoplasto conteniendo nitrógeno, como la urea, los derivados de urea, por ejemplo la etilenurea, la propilenurea o la glioxalmonoureina.

15. Sin embargo pueden entrar en consideración de preferencia las metilolaminotriacinas esterificadas, como por ejemplo el éster alquílico de melamina altamente metilolada, cuyos radicales de alquilo contienen de 1 a 4 átomos de carbono. En calidad de radicales de alquilo pueden entrar en consideración entre otros los radicales de metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, además n-hexilo.
20. Junto a tales radicales de alquilo pueden estar presentes en la molécula todavía otros radicales, por ejemplo, radicales de poliglicol. Son ventajosos usualmente los ésteres n-butílicos de una nueva amina metilolada en forma elevada, que contienen en la molécula de 2 a 3 grupos de n-butilo. Bajo melaminas altamente metiloladas son aquí de comprender aquellas con de promedio por lo menos 5 grupos de metilol, en forma conveniente 5,5 aproximadamente.
- 25.

En el caso de la utilización del componente (e)



40547

para la preparación del producto reaccional, se trata en estos dioles de preferencia de dioles alifáticos con de 2 a 6 átomos de carbono, cuyas cadenas de carbono están interrumpidas eventualmente mediante átomos de oxígeno. En

5. encuentran aquí especial interés los alquilendioles con de 2 a 6 átomos de carbono o el dietilenglicol o el trietilenglicol. Entre los alquilendioles asimismo utilizados con ventaja, con de 2 a 6 átomos de carbono se citan por ejemplo el etilenglicol, el butandiol-1,4 o sobre todo el hexandiol-1,6.

10. El componente (f) polifuncional, de preferencia bifuncional, facultativo como grupos o átomos funcionales de preferencia átomos de halógeno enlazados a un radical de alquilo, grupos de vinilo o de ésteres de ácido carboxílico o a lo sumo un grupo de epóxido, de ácido carboxílico o de hidroxilo junto con otro grupo funcional u otro átomo de la clase indicada. En especial se trata aquí de compuestos orgánicos bifuncionales, que como
15. grupos o átomos funcionales contienen átomos de cloro o de bromo enlazados a un radical de alquilo, grupos de vinilo o grupos de éster alquílico de ácido carboxílico y a lo sumo un grupo de epóxido o de ácido carboxílico junto con otro grupo funcional u otro átomo de la clase indicada.

20. Los compuestos orgánicos bifuncionales particularmente apropiados son alifáticos. Se trata por ejemplo de las epihalogenohidrinas como la epibromhidrina o sobre todo la epiclorhidrina.

405477

-3



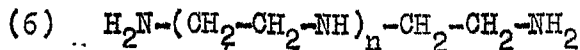
Otros compuestos bifuncionales que pueden entrar en consideración son, por ejemplo, la glicerindiclorhidrina, el ácido acrílico, la metilolacrilamida, el acrilonitrilo.

- 5. En el componente (g) se trata convenientemente de una monoamina terciaria alifática, amoniaco o una amina que contione por lo menos dos grupos amínicos y exclusivamente átomos de nitrógeno básicos, en donde los grupos amínicos muestran por lo menos un átomo de hidrógeno enlazado al nitrógeno.

Las aminas terciarias ventajosas son las trialquilaminas con de 3 a 12 átomos de carbono, por ejemplo la trietilamina, la tri-n-propilamina o la tri-n-butilamina.

- 15. Las diaminas a utilizar como componente (g) pueden ser alifáticas o cicloalifáticas y muestran de preferencia por lo menos un grupo amínico primario y un segundo grupo amínico, en donde por lo menos un átomo de hidrógeno está enlazado al nitrógeno. Además puede utilizarse también sencillamente amoniaco como componente (g). Se utilizan ventajosamente como componente (g) no obstante aminas alifáticas o cicloalifáticas diprimarias.

- 20. Como aminas alifáticas son aquí apropiadas sobre todo las poliaminas como la dietilentriamina, la trietilentriamina o la tetraetilenpentamina, asimismo las aminas de la fórmula



donde n es igual a 1, 2 o 3.

En el caso de mezclas de aminas puede adoptarse un valor promedio no entero, por ejemplo entre 1 y 2,



405477

Como aminas cicloalifáticas son sobre todo apropiadas las diaminas cicloalifáticas, diprimarias, que aparte de los dos átomos de nitrógeno de la amina sólo contienen carbono o hidrógeno, que muestran un anillo carbocíclico saturado de 5 a 6 miembros, un grupo H_2N enlazado a un átomo de carbono del anillo y un grupo H_2N-CH_2 enlazado a otro átomo de carbono del anillo.

5.

Como ejemplos de tales aminas se citan el 3,5,5-trimetil-1-amino-3-aminometil-ciclohexano o el 1-amino-2-aminometil-ciclopentano.

10.

La preparación del producto reaccional puede efectuarse según métodos de por sí conocidos, en donde los componentes se hacen reaccionar entre sí en diferente sucesión. Convenientemente se hace reaccionar primero los componentes (a) y (b) o bien (a), (b) y (c_1). La reacción del componente (c_1) con los componentes (a) y (b) ya reaccionados pueden efectuarse simultáneamente con el componente (e). Con los componentes (d) o bien (f) se hace reaccionar en general antes del final, es decir antes del tratamiento con el componente (g).

15.

20.

Es asimismo posible llevar a reacción entre sí simultáneamente primero los componentes (a), (b) y (c_1) y eventualmente (c_2) y a continuación hacer reaccionar eventualmente con los componentes (d), (e) y (f). En esta variante de procedimiento se hace reaccionar conjuntamente los componentes (a), (b) y (c_1) convenientemente a temperaturas de 80 a 120°C, convenientemente a 1000°C, con lo que se emite ventajosamente las proporciones de dosis de forma que para un equivalente de grupos epóxidos de 1, la propor

25.



ción de equivalentes de grupos amínicos a grupos de ácido carboxílicos asciende de 0,1 : 1 a 0,5 : 0,55.

- Asimismo se puede hacer reaccionar conjuntamente primero solamente los componentes a) y b) y a continuación se hace reaccionar con el componente (c₁) y eventualmente en una tercera etapa con los componentes (d), (e) o (f). La preparación del producto de reacción de (a) y (b) según esta segunda variante se efectúa convenientemente asimismo a temperaturas de 80 a 120°C, de preferencia a aproximadamente 100°C. La reacción en la segunda etapa con el componente (c₁) se efectúa convenientemente de 80 a 110°C, de preferencia a aproximadamente 100°C, para lo cual se elige la proporción de dosis de forma que para un equivalente de grupos epóxidos de 1, la proporción de equivalentes de grupos amínicos a grupos de ácido carboxílico ascienda de 0,1 : 1 a 0,5 : 0,55.

- La proporción de epóxido (a) a amina grasa (b) y ácido (c₁) o bien anhídrido (c₂) se elige según la invención de forma que se utiliza un déficit en epóxido de modo que sobre la suma de los grupos amínicos y de ácido se encuentre menos de un grupo de epóxido. De este modo los productos reaccionales contienen grupos finales de carboxilo.

- El producto de reacción que contiene grupos de ácido carboxílico muestra en general un índice de ácido de 5 a 80, de preferencia de 35 a 60.

La reacción con el componente (d) se efectúa en general a temperaturas de 60 a 105°C, de preferencia a 100°C aproximadamente. Esta reacción debe realizarse en presencia de una dosis pequeña de disolvente orgánico, como



por ejemplo n-butanol.

La reacción con el componente (e) se efectúa como ya se ha citado simultáneamente con el componente (c₁).

5. La reacción con el componente (f) se efectúa después del tratamiento con el componente (g) a temperaturas de aproximadamente de 60 a 120°C.

10. El tratamiento con el componente (g) puede realizarse a temperatura ambiente o a temperatura elevada, de forma que se efectúe o solamente una neutralización bajo formación de sal, o, en caso de que no se utilice aminas terciarias, una verdadera reacción. Sin embargo en ambos casos se originan productos de poliadición solubles o dispersables en agua, en donde se procura lo más tarde después de finalizar la reacción, eventualmente mediante adición de una base, que una prueba de la mezcla reaccional diluida con agua muestre un valor de pH de 7,5 a 12, de preferencia de 8 a 10. Para ello se utiliza por ejemplo bases inorgánicas u orgánicas, ventajosamente bases fácilmente volatilizables como amoníaco. Además es ventajoso
15. trabajar en una reacción con (g) a temperaturas de 80°C, a lo sumo, por ejemplo de 60 a 70°C. Al utilizar amoníaco o una amina terciaria como componente (g) se hace reaccionar convenientemente a temperatura ambiente. Las soluciones o dispersiones así obtenidas, tratadas eventualmente con una
20. base y convenientemente con un disolvente orgánico o con agua, reguladas a un contenido de producto reaccional de 10 a 40%, se caracterizan por una estabilidad elevada.

En calidad de disolventes orgánicos, en cuya presencia se preparan los productos reaccionales, pueden en -



- tratar en consideración en primer lugar los disolventes orgánicos acuosolubles, es decir, convenientemente aquellos, que son miscibles discrecionalmente con agua. Como ejemplo se citan, el dioxano, el isopropanol, el etanol y el metanol,
5. el éter n-butílico de etilenglicol (=n-butyl-glicol), el éter monobutílico de dietilenglicol.

- Sin embargo es además también posible realizar la reacción en presencia de disolventes orgánicos insolubles en agua, como por ejemplo en hidrocarburos, como la bencina,
10. el benceno, el tolueno, el xileno; hidrocarburos halogenados, como el cloruro de metileno, el bromuro de metileno, el cloroformo, el tetracloruro de carbono, el cloruro de etileno, el bromuro de etileno, el s-tetracloroetano y sobre todo el tricloroetileno.

15. Para la regulación del pH de las pruebas de un producto reaccional de 2 a 8, o bien de 7,5 a 12, se diluye la prueba con agua sobre las concentraciones deseadas, por ejemplo de 10 a 40%. Mediante adición de ácido se regula aquí el valor de pH deseado dentro de los límites indicados.

20. Ligantes asimismo óptimamente apropiados son las llamadas resinas acrílicas, como por ejemplo los copolímeros de éster isobutílico de ácido acrílico, acrilonitrilo y ácido acrílico.

- Los ligantes se utilizan convenientemente en la
25. forma de soluciones o dispersiones acuosas, que junto al tensiuro reactivo pueden contener todavía otros aditivos como un emulgente o un disolvente orgánico.

El termotratamiento que sigue al tratamiento de los materiales sin tejer con la composición de ligante-agen-

405477



te auxiliar de espumado consiste de preferencia en un secado y a continuación calentamiento de 60 a 120°C, en especial de 100 a 150°C. De preferencia se seca a temperatura ambiente.

5. Ya que muchos ligantes son relativamente de baja viscosidad, la espuma que se forma puede decaer de nuevo muy rápidamente. Por ello es conveniente para procurar una viscosidad elevada, que se efectúe lo mejor posible mediante adición de espesantes. Los espesantes utilizados son de preferencia estables frente a los ácidos y deben producir con la menor sustancia posible una fuerte elevación de viscosidad. Como productos bien apropiados se han mostrado los éteres de celulosa, los derivados de ácido carabínico, los ésteres de ácido poliacrílico y sobre todo la etilcelulosa.
10. La dosis de adición se fija por una parte según la viscosidad de la emulsión de encolante y por otra parte según la "acción espesante" del producto utilizándose en general de 2 a 30 g/l, de preferencia de 3 a 20 g/l de espesante.
15. El tensiuro reactivo se utiliza convenientemente en concentración de 2 a 100 g/l, de preferencia de 5 a 30 g/l de baño de tratamiento, mientras que de ligante se prevén convenientemente concentraciones de 100 a 700 g/l, de preferencia de 170 a 330 g/l, en especial de 250 g/l aproximadamente.
20. Las composiciones utilizadas según la invención para la unificación de materiales sin tejer pueden contener todavía otros aditivos para alcanzar simultáneamente otros efectos de apresto como por ejemplo un apresto antimicrobia

405437



- no. Se han mostrado como apropiados para ello por ejemplo los precondensados de aminoplasto y pueden alcanzarse efectos especialmente buenos cuando se mezclan los precondensados de aminoplasto que contienen los productos de condensación utilizados como ligante, de los componentes a, b, c y c' y sobre todo a, b, c₁ y eventualmente grupos de éter alquílico c₂, en donde la dosis de estos precondensados de aminoplasto puede ascender aproximadamente a 40 por ciento en peso o más, calculado sobre la mezcla total, y esta mezcla, según la invención se utiliza junto con los tensiuros reactivos.

5. El tratamiento del material sin tejer con las composiciones ligantes que contienen los tensiuros reactivos se efectúa según métodos conocidos mediante impregnación.
10. De preferencia se impregna a temperatura ambiente los materiales sin tejer después del procedimiento de fulardeo. El aumento de peso del material sin tejer así tratado asciende en general de 30 a 80%, de preferencia de 40 a 70%.

15. Para la preparación del velo de fibras de perfida son apropiados prácticamente todas las fibras textiles usuales así como además también fibras de vidrio. El material sin tejer, que contiene fibras de poliamida, viscosilla, poliéster, poliacrilonitrilo o polipropileno, son sin embargo ventajosos. Además pueden utilizarse mezclas cualesquiera de las fibras citadas.

20. Ejemplos

Prescripciones para la preparación de tensiuros reactivos

I. 126 partes de melamina se disuelven a 60°C bajo adición de 18 partes de amoníaco al 25% en 590 partes de

4054 -29 -



-3

- formaldehido acuoso al 36,5% conteniendo metanol. Se calienta a 80°C y se destila en vacio durante aproximadamente 20 minutos 132 partes de una mezcla de metanol y agua. Luego se trata con 490 partes de n-butanol y se destila de nuevo en vacio, con lo que se separa la mezcla de agua-n-butanol que pasa en la destilación. El n-butanol se vuelve de nuevo al recipiente reaccional, mientras que se separan 118 partes de capa acuosa. Se adiciona 3 partes de ácido fórmico al 85%, disueltas en 5 partes de n-butanol, y se destila luego en total 452 partes de n-butanol, que arrastran los últimos restos de agua. Se obtiene 532 partes de una resina viscosa, incolora, que es miscible con benceno en cualquier proporción y se designa a continuación como goma laca A.
- 445 partes de la goma laca A se tratan con 50 partes de un polietilenglicol de peso molecular medio 4.000.
- Se calienta de 95 a 100°C y se adicionan 3 partes de ácido acético glacial. Se calienta ulteriormente de 95 a 100°C hasta que una prueba del producto reaccional se disuelve claramente en agua. Luego se introducen 70 partes de trietanolamina, se deslía y se calienta todavía durante 2 horas a 120° C. Tras el enfriado se obtiene una substancia incolora, cerosa, fácilmente diluible en agua a 60°C. Mediante adición de la misma dosis de agua y algo de ácido acético se obtiene una solución de tensiuro al 50% débilmente turbia de un valor de pH de 8,1 a 8,2. En solución acuosa al 5% este tensiuro reactivo produce una reducción de la tensión superficial del agua de 72,75 dinas/cm sobre 41,0 dinas/cm (= tensiuro reactivo).

II. 126 partes de melamina se calientan a 90° C durante

405477

-3



- aproximadamente media hora con 60 partes de formaldehido al 30% a un pH de 8,2 hasta que se inicia la turbidez de la solución clara inicial. Luego se adiciona 1.000 partes de n-butanol y 8 partes de ácido acético glacial y se calienta a reflujo hasta que se obtiene de nuevo una solución de resina clara. Seguidamente se destila en vacío y en el refrigerador ascendente el butanol y el agua, hasta que la última ha pasado totalmente en la destilación y el destilado sale claramente en frío. Luego se adiciona 800 partes de polietilenglicol de peso molecular 4.000 y se calienta de nuevo en vacío a 90°C, con lo que se destila otra dosis de butanol y agua. Se calienta de nuevo hasta que una prueba del producto reaccional se disuelve en agua en forma casi clara. A continuación se trata con 18 partes de trietanolamina, se deslía y enfría. Se obtiene una sustancia incolora, y cerosa, fácilmente soluble en agua (= tensiuro reactivo II).
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- III. 206 partes de formaldehido acuoso al 36,5%, 170 partes de n-butanol y 60 partes de urea se tratan con 8 partes de amoniaco al 25% y se calienta a 96°C por 2 horas en un depósito de agitación con refrigerador descendente, con lo que se destila en total 32 partes de mezcla de n-butanol-agua. Luego se enfría a unos 50°C y se adiciona una parte de ácido fosfórico al 85%, disuelta en 20 partes de n-butanol. Seguidamente se calienta en vacío a 80°C, con lo que destilan agua y n-butanol. El agua se separa del destilado, mientras que el n-butanol se devuelve nuevamente al recipiente reaccional. Después de 4 horas el producto esta exento prácticamente de agua y es miscible con benceno en cual-



705477
quien proporción. Luego se neutraliza mediante adición de 5 partes de trietanolamina y se concentra en vacío a 212 partes, con lo que se obtiene el producto, que se denomina a continuación como goma laca B.

5. 150 partes de la goma laca B se tratan en un recipiente con agitación con 100 partes de éster butílico de ácido glicólico y 3 partes de ácido acético glacial y se calienta en vacío a 80-90°C, con lo que se destilan 63 partes de n-butanol en el término de 1-1/2 hora. Luego se adicionan 40 partes de hidróxido potásico sólido, disueltas en 200 partes de alcohol etílico y se calientan durante 30 minutos hasta ebullición, con lo que se enturbia la mezcla clara al principio. Se concentra en vacío hasta sequedad y se obtienen unas 185 partes de una sustancia sólida, incolora, que se disuelve en agua en forma clara para formar una solución que espuma fuertemente. La solución acuosa muestra un pH de 8,0 y un poder emulsionante considerable. Si se acidifica mediante adición de ácido acético, se separa al instante un precipitado de resina blanca, que no se disuelve más con lejía en exceso. Se obtiene un producto similar cuando en lugar de éster butílico del ácido glicólico se utiliza una dosis equivalente de éster etílico de ácido láctico (= tensiuro reactivo III).
10. IV. A 206 partes de formaldehído acuoso al 36,5 % se adicionan 230 partes de amoníaco al 25%, y después que se ha calentado a 40°C, 60 partes de urea, se calienta hasta ebullición y se destilan 37 partes de una mezcla de metanol y agua. Luego se trata con una mezcla de una parte de ácido fosfórico al 85% en 20 partes de n-butanol, se agita duran-
- 15.
- 20.
- 25.

405477



- te 15 minutos y se destila en vacío una mezcla de agua y n-butanol, de donde se separa la primera y la última se devuelve de nuevo al recipiente reaccional. Después que se eliminan 134 partes de agua conteniendo butanol, se adiciona 87
5. partes de etilenglicol y 30 partes de alcohol laurílico y se destila seguidamente en vacío 218 partes de n-butanol, que comprende los últimos restos de agua. Luego se condensa de nuevo durante 1 hora de 95 a 100°C, seguidamente se introducen 15 partes de bisulfito sódico seco. Después de 30 minutos a 100°C, el producto reaccional es fácilmente soluble en agua. Se deslíe con 8 partes de trietenolamina y se enfría. Se obtienen 270 partes de un producto resinoso, claro y viscoso, que se disuelve fácilmente en agua para formar soluciones que espuman fuertemente (= tensiuro reactivo IV).
10. V. 126 partes de melamina se disuelven a 60°C bajo adición de 18 partes de amoniaco al 25% en 590 partes de formaldehído acuoso al 36,5 % conteniendo metanol. Se calienta a 80°C y se destila en vacío durante unos 20 minutos 132 partes de una mezcla de metanol y agua. Luego se trata con 490 partes
20. de n-butanol y se destila de nuevo en vacío, con lo que se separa la mezcla de agua-n-butanol que pasa en la destilación. El n-butanol se devuelve de nuevo al recipiente reaccional, mientras que se separan 118 partes de capa acuosa. Se adiciona 3 partes de ácido fórmico al 85%, disueltas en
25. 5 partes de n-butanol, y se destila luego en total 452 partes de n-butanol, que arrastran los últimos restos de agua. Se obtienen 532 partes de una resina incolora, viscosa, que es miscible con benceno en cualquier proporción y se denomina a continuación como goma laca C.



405477

- 532 partes de melamina-n-butanol-goma laca C (conteniendo 1 mol de melamina) se calientan bajo agitación durante 1-1/2 hora a 120°C y luego durante 1-1/2 hora a 135-140°C con 104 partes de trietanolamina, con lo que se destilan 76 partes de n-butanol. Se obtiene tras el enfriamiento 560 partes de un producto viscoso, claro, fácilmente soluble en ácido acético al 10%. Estas soluciones ácidas muestran un poder emulsionante característico. A un valor de pH de 4,0 y a temperatura ligeramente elevada tiene lugar la
5. formación de una resina insoluble. Estas propiedades señalan el producto como tensiuro reactivo. El producto tiene un contenido de materia sólida de 80 a 85%. En solución acuosa al 5%, este tensiuro reactivo determina una disminución de la tensión superficial del agua de 72,75 dinas/cm a 37,6 dinas/cm (tensiuro reactivo V).
10. VI. 187 g (2 moles) de monometilolurea conteniendo aproximadamente 7 g de agua, (preparada según Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie 4ª edición, tomo XIV, parte 2, página 348) se tratan con 900 g de n-butanol y 4 g
15. de ácido acético glacial y se calienta a 100°C hasta que una prueba permanece clara al enfriar, lo cual se realiza en algunos minutos. Luego se adicionan 334 g de dodecanol (= 90% de 2 moles) y se destila en vacío en el término de dos horas a 55-80°C, de 880 a 890 g de n-butanol. El éster
20. dodecílico formado se neutraliza con 10 g de trietanolamina y se adiciona 200 g de etanol y 200 g de formaldehído al 36,5% (2,4 moles), se agita por 2 horas a 85°C y se filtra caliente de la resina insoluble, formado. El éster monododecílico de dimetilolurea se disuelve fácilmente en etanol di
- 25.

405477



luido caliente, de donde se separa por cristalización una parte al enfriar, el resto puede obtenerse mediante evaporación de las aguas madres.

5. 28,8 g de éter monododecílico de dimetilolurea se condensa en vacío a 20 mm Hg y 90-100°C con 60 g de polietilenglicol de peso molecular medio 600 en presencia de 1,0 g de ácido acético glacial. Se desprenden 2,5 g de agua y de ácido acético. Después de 1 hora y cuarto se trata con 2,1 g de trietanolamina y se enfria. Se obtiene un tensiuro líquido fácilmente soluble en agua para formar una solución de espuma de un pH = 7,9 (tensiuro reactivo VI).
10. VII. La monometilolurea (véase VI) se eterifica con una mezcla de alcoholes de peso molecular elevado con 12-15 átomos de carbono de peso molecular medio 207. El producto de esterificación se hace reaccionar con formaldehído para formar un derivado de la dimetilolurea. 31 g (aproximadamente 1/10 moles) de este éter monoalcanólico de dimetilolurea se condensan en vacío a 90-130°C en presencia de 1 g de ácido acético glacial con 40 g de polietilenglicol de peso
15. molecular medio 400. Se recoge en total 1,6 g de destilado (agua y algo de ácido acético). Se neutraliza mediante adición de 2,6 g de trietanolamina y se obtiene tras el enfriamiento un producto líquido-viscoso, que se disuelve en agua con ligera turbidez para formar una solución que espuma fuertemente (tensiuro reactivo VIIa).
20. b) Se obtiene un producto similar al condensar el éter monoalcanólico de dimetilolurea con 30 g de polietilenglicol de peso molecular medio 300 (tensiuro reactivo VIIb).
25. VIII. A 342 g (1 mol) de éter estearílico de monometilol-

- 35 -
405477



- urea, preparado a partir de éter n-butílico mediante trans-
esterificación con alcohol estearílico, se adiciona 1 mol
de formaldehído en solución alcohólica, ligeramente alcali-
na y se obtiene después que se ha filtrado la resina forma-
da, 340 g de éster monoestearílico de dimetilolurea (M =
372). 37,2 g (1/10 moles) de este producto se condensan du-
rante 1-1/2 hora en vacío a 90-100°C con 154 g de éter de
polietilenglicol de peso molecular medio 1540 en presencia
de 1 g de ácido acético glacial. Luego se trata con 2 g
de trietanolamina, se deslie y se enfria. Se obtiene una
substancia cerosa, fácilmente soluble en agua para formar
una solución débilmente turbia. La solución que se espuma
claramente muestra una acción de lavado y de humectación
remarcables. Se manifiesta como un tensiuro reactivo típi-
co, en el que mediante acidificación pueden anularse total-
mente las propiedades de tensiuro, rápidamente al calentar,
lentamente a temperatura ordinaria. La solución segrega re-
sina insoluble y no espuma más (tensiuro reactivo VIII).
- IX. En lugar del éter estearílico citado en VIII se eli-
ge el éter oleílico de monometilolurea correspondiente en
calidad de material de partida, se le transforma mediante
adición de 1 mol de formaldehído en el derivado de dimetil-
olurea y se condensa 1 mol del mismo con 1 mol de éter po-
lietilenglicólico de peso molecular medio 1.000 en presen-
cia de ácido acético o de ácido fórmico. Tras la neutrali-
zación con morfolina o trietanolamina se obtiene un produc-
to ceroso y blanco, fácilmente soluble en agua, que como el
tensiuro reactivo VIII posee las propiedades de un conden-
sado primario endurecible.

405477



- X. 90 g (1/4 moles) de éster hidroabietínico de monometilolurea, preparado a partir de éster butírico de monometilolurea mediante transesterificación con alcohol hidroabietínico, se disuelven en 500 g de etanol, se adiciona 30 g de formaldehído al 36,5 % así como trietanolamina, de forma que la solución reacciona en forma ligeramente alcalina. Después que se ha agitado durante 2 horas a 70°C, se evapora en vacío hasta sequedad y se obtiene 98 g (1/4 moles) de éster monohidroabietínico de dimetilolurea. Este se trata con 150 g de éster polietilenglicólico de peso molecular medio 600 y 4 g de ácido acético glacial y se condensa en vacío a 90-95° C durante 1-1/2 hora. En el recipiente se reúne 6 g de agua y de ácido acético. Luego se regula de nuevo en forma ligeramente alcalina el producto reaccional líquido-viscoso mediante adición de trietanolamina, se disuelve ligeramente en agua para formar una solución opalescente, que se espuma. Si se trata ésta con ácido hasta reacción ligeramente ácido congo, se separa una resina insoluble, blanca, lentamente a temperatura ordinaria, rápidamente al calentarse, en donde la fluidez acuosa pierde totalmente su fuerza de espuma (tensiuero reactivo X).

Prescripciones para la preparación de ligantes.-

- A. - 196 g (1 equivalente de epóxido) de un epóxido formado a partir de 2,2-bis-(4'-hidroxifenil)-propano y epiclorhidrina se agitan durante 1 hora a 100°C junto con 155 g (0,5 equivalentes de grupos amínicos) de una mezcla de 1-aminoeicosano y 1-aminodocosano y 181 g de n-nutilglicol. A continuación se enfría a temperatura ambiente.

A 150,5 g de la solución anterior se calientan en

40547



- un recipiente con agitación a 60°C de temperatura interior. Luego se adiciona a gotas en el término de 30 minutos, 37,2 g de una poliamida de ácido linólico polimerizado y dietil-entriamina (0,15 equivalentes de grupos amínicos) disueltos en 16 g de n-butilglicol. A continuación se agita durante 5 horas a 60°C de temperatura interior.
5. Después se adicionan 3,9 g de 1,3-dicloro-2-propanol (0,03 moles) y se agita una vez más durante 1 hora a 60°C de temperatura interior. Tras adición de 24 g de ácido acético glacial en 133 g de agua desionizada se agita en frío.
10. Se obtiene una solución de viscosidad media, cuyo contenido seco asciende al 40% y su valor de pH a 4,8 (= ligante A).
15. B. - 98 g (0,5 equivalentes de epóxido) de un epóxido formado a partir de 2,2-bis(4'-hidroxifenil)-propano y epíclorhidrina se hierven a reflujo por 1-1/2 horas junto con 77,5 g (0,25 equivalentes de grupos amínicos) de la amina grasa utilizada en la prescripción A y 94,5 g de isopropanol. Luego se adiciona en forma de gotas en el término de 1 hora una solución de 247 de la poliamida arriba descrita (un equivalente de grupos amínicos) en 328 g de isopropanol. A continuación se agita durante otros 5 minutos a la temperatura de reflujo. Luego se adiciona 53,5 g de acrilamida
20. (0,75 moles) y 22,5 g de paraformaldehído (0,75 moles) y se agita una vez más durante 8 horas a la temperatura de reflujo. A continuación se deslíe con 60 g de ácido acético glacial disueltos en 1.500 g de agua desionizada. Se obtiene una solución muy fluida, cuyo contenido seco asciende
- 25.

405477



al 20% y su valor de pH a 4,6 (= ligante B).

5. C. - 98 g de un epóxido formado a partir de 2,2-bis-(4'-hidrosifenil)-propano y epiclorhidrina (0,5 equivalentes de epóxido) se agita durante 3 horas a 100°C de temperatura interior junto con 31 g de una mezcla de 1-amino-eicosano y 1-amino-docosano (0,1 equivalentes de grupos amínicos) y 55,5 g de butilglicol. Luego se adicionan 17,7 g de hexandiol-1,6 y 25,25 g de ácido sebácico y se agita una vez más durante 3 horas a 100°C de temperatura interior. A continuación se adiciona 10,2 g de metilolacrilamida (0,1 moles) y se agita una vez más por 3 horas a 100°C de temperatura interior. Tras adición de 146,9 g de butilglicol se agita hasta el ulterior enfriamiento.

15. Se obtiene una solución clara muy fluida, cuyo índice de ácido asciende a 6 (= ligante C).

20. D. - 98 g (0,5 equivalentes de grupos de epóxido) de un epóxido formado a partir de 2,2-bis-(4'-hidroxifenil)-propano y epiclorhidrina se agitan durante 3 horas a 100°C de temperatura interior junto con 31 g (0,1 equivalentes de grupos amínicos) de una mezcla de 1-amino-eicosano y 1-amino-docosano y 50 g de n-butilglicol. Luego se adiciona 17,7 g de hexandiol-1,6 (0,3 equivalentes de grupos hidroxílicos) y 50,5 g de ácido sebácico (0,5 equivalentes de grupos de ácido) y se agita una vez más durante 3 horas a 100°C de temperatura interior. Tras adición de 4,6 g de epiclorhidrina (0,05 moles) se agita durante 3 horas a 100°C de temperatura interior y se diluye a continuación con 151,8 g de n-butilglicol y se agita hasta el enfriamiento ulterior. Se obtiene un producto claro, muy

405477



- Fluido, cuyo índice de ácido asciende a 43,6 (=ligante D).
- E. - Bajo buena agitación se adiciona en el término de 24 minutos una solución de 49,4 g de un producto de condensación de ácido linólico polimerizado y dietilentriamina con un peso de equivalente amínico de 247 y 49,4 g de metanol en la solución calentada a 51°C de 38,4 g de un epóxido formado a partir de 2,2-bis-(4'-hidroxifenil)-propano y epíclorhidrina con el peso de equivalente de epóxido de 191 y 38,4 g de metanol, con la que la temperatura reaccional asciende de 51 a 53°C. Después de 8 y 18 minutos del inicio de la adición a gotas se adicionan cada vez 3 g de ácido acético glacial y después de 24 horas todavía 2 g de ácido acético glacial. La reacción transcurre todavía durante 2 horas y 35 minutos a 55-60°C. El producto reaccional es entonces soluble en agua bajo formación de una solución opalescente. Seguidamente se adicionan 4 g de ácido acético glacial y 273,4 g de agua bajo agitación. Se obtiene una solución al 20%, turbia, consistente y amarillenta con un valor de pH de 5,2.
5. F. 68,5 g (0,1 de equivalentes de grupos de epóxido) de un epóxido (peso de equivalente de grupos epóxidos 685) obtenido a partir de 196 g (1 equivalente de grupos epóxido) de 2,2-bis-(4'-hidroxifenil)-propano y epíclorhidrina así como 155 g (0,5 equivalente de grupos amínicos) de una mezcla amínica de l-amino-eicosano y l-amino-docosano se disuelven en 37 g de isopropanol y se calienta a una temperatura interior de 88°C. Luego se adiciona en el término de 30 minutos una solución de 24,7 g (0,1 equivalentes de grupos amínicos) de una poliamida de ácido linólico polime
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

405477

- 40 -

-3



rizado y dietilentriamina en 24,7 h de isopropanol y 15 g de isopropanol.

- A continuación se agita todavía durante 5 horas a unos 88°C de temperatura interior (reflujo) y se adiciona luego 1,85 g de epíclorhidrina (0,02 moles). Tras otros 10 minutos se adiciona una solución de 16 g de ácido acético glacial y 312 g de agua desionizada y se agita hasta el enfriamiento. Se obtiene un producto muy fluido, cuyo contenido seco asciende al 20% y cuyo valor de pH a 4,6.
5. G. - 98 g de un epóxido (0,5 equivalentes de grupos de epóxido) formado a partir de 2,2-bis-(4'-hidroxifenil)-propano y epíclorhidrina se agita durante 3 horas a 5°C de temperatura interior junto con 31 g (0,1 equivalentes de grupo amínico) de una mezcla de 1-amino-eicosano y 1-amino-docosano y 50 g de butilglicol. Luego se adicionan 15,6 g de neopentilglicol (0,3 equivalentes de grupos hidroxílicos) y 50,5 g de ácido sebácico (0,5 equivalentes de grupos ácidos) y se agita una vez más durante 3 horas a 100°C de temperatura interior. Luego se adicionan 13,9 g de epíclorhidrina (0,15 moles) y se agita una vez más durante 3 horas a 100°C de temperatura interior.
10. 15. 20.

- Seguidamente se deslíe con 159 g de percloroetileno y se agita hasta enfriamiento. Se obtiene una solución clara, de viscosidad media cuyo índice de ácido asciende a
25. 20. 100 g de esta solución de resina al 50% se mezcla luego con 62,5 g de una solución al 80% de éter dibutírico de hexametilolmelamina y éter tributílico de hexametilolmelamina en butanol.

A ello se adicionan 10 g de una solución al 50% de

405477



-3

un producto de adición de 70 moles de óxido de etileno en una mezcla de amina grasa ($C_{16}-C_{22}$) y la mezcla se emulsiona. Mediante adición paulatina de 160 g de agua se obtiene una emulsión finamente viscosa, cuyo contenido de resina

5. asciende al 30%.

b. En lugar de la mezcla descrita bajo a) puede hacerse reaccionar asimismo la resina epóxida con el éter dibutílico de hexametilolmelamina y el éter tributílico de hexametilolmelamina y se procede además como sigue :

10. 100 g de la solución de resina al 50% se mezclan con 62,5 g de una solución al 80% de éteres dibutílico y tributílico de hexametilolmelamina en butanol y se hace reaccionar durante 1 hora a 100°C de temperatura interior. Luego se deslie con 37,5 g de percloroetileno y se obtiene una solución clara, medianamente viscosa cuyo contenido de resina
15. asciende al 50%.

100 g de la solución de resina se emulsionan con 10 g de una solución al 50% de un producto de adición de 70 moles de óxido de etileno en una mezcla de amina grasa

20. ($C_{16}-C_{22}$). Mediante adición paulatina de 56,5 g de agua desionizada se obtiene una emulsión finamente dispersa cuyo contenido de resina asciende al 30%.

Ejemplo 1.-

25. En un recipiente se disponen 30 l de agua y luego se adiciona 2.000 g de tensiuro reactivo I, así como 200 g de una solución acuosa al 2% de celulosa etílica como espesante. Esta mezcla se agita hasta total distribución del espesante. Luego se efectúa la adición de 25.000 g de ligante A y después de ello se regula el valor de pH a 3 bajo

405477



- adición constante con ácido fórmico. El baño se ajusta luego con agua a 1.000 litros. Luego se desplaza el agitador de forma que al agitar se constituya una forma a modo de embudo en el baño. Mediante esta disposición especial del
5. agitador se introduce en el sistema la mayor cantidad posible de aire. Se agita hasta que la dosis del baño asciende a 2.000 litros. Con esta espuma se impregna un velo de fibras de poliéster en el fular horizontal de 2 cilindros. El
10. incremento de peso asciende del 50 al 60%. Tras dejar el fular el velo se seca y endurece a 140°C durante 10 minutos. En este secado se descompone el tensiuro reactivo y pierde su acción humectante. Se obtiene un material sin tejer unificado en forma duradera.

Ejemplo 2.-

15. Se procede igual que en el ejemplo 1, sin embargo substituyendo el ligante A por el ligante B y se obtiene asimismo un material sin tejer unificado y duradero.

EJEMPLO 3.-

20. Se procede igual que en el ejemplo 1, sin embargo se substituye el tensiuro reactivo I por el tensiuro reactivo II y se obtiene asimismo un material sin tejer unificado y duradero.

Ejemplo 4.-

25. En un recipiente de preparación se disponen 70 litros de agua fría (temperatura ambiente) y se adicionan 20 kg de ligante C. Luego se efectúa la adición de 1.000 g de una solución acuosa al 2% de celulosa etílica. Luego se agita con un agitador rápido para distribuir homogéneamente el espesante. Seguidamente se efectúa la adición de 5.000 g de



tensiuro reactivo III.

- El valor de pH se ajusta a 3 con ácido fórmico, luego se completa con agua hasta 100 litros. El agitador se desplaza de forma que se introduzca agitando la mayor cantidad posible de aire. Adicionalmente también se insufla agua mediante toberas lo más finas posible. Se agita hasta que el volumen del baño se incrementa de 100 a 200 litros. Con este baño de espuma se impregna un velo de fibras de poliéster, que puede compactarse previamente mediante agujas, sobre un fular horizontal de dos cilindros o sobre una máquina especial de impregnar con una banda tamiz hasta un incremento de peso de 50 a 70%. A continuación se seca y se endurece durante 5 minutos a 140°C. En este endurecimiento el tensiuro reactivo pierde su acción humectante.
5. Se obtiene un material sin tojer unificado y duradero.
10. La humectabilidad del velo de fibras :
15. Los tiempos de humectado abajo indicados se determinan como sigue :
20. Se punzona una muestra redonda con un diámetro de 4 cm y se inmerge con un "anzuelo" en agua de 20°C. Se mide el tiempo entre la inmersión y el afondado de la muestra.

Tratamiento	Temperatura de secado	Tiempo de humectación
25. Tal cual	140°C	Inmediato
Solo ligante	140°C	Por encima de 10 min.
Ligante + tensiuro reactivo	20°C	Inmediato
Ligante + tensiuro reactivo	100°C	Inmediato

405477



Ligante + tensiuro reactivo	120g C	Inmediato
Ligante + tensiuro reactivo	140g C	Por encima de 10 minutos

5.

Ejemplo 5.-

Se procede como en el ejemplo 4, pero sin embargo se substituye el tensiuro reactivo III por el tensiuro reactivo IV y se obtiene asimismo un material sin tejer unificado y duradero.

10.

Ejemplo 6.-

Se procede como en el ejemplo 4, pero sin embargo, se substituye el ácido fórmico por 1.000 g de cloruro de magnesio. Se obtiene asimismo material sin tejer unificado y duradero.

15.

Ejemplo 7.-

Se procede como en el ejemplo 4, pero sin embargo se substituye el ligante C por el ligante D. Se obtiene asimismo material sin tejer unificado y duradero.

20.

Ejemplo 8.-

Un material sin tejer que consta de lana celulósica se impregna con el siguiente baño espumado :

200 g de ligante E

170 g de agua

90 g de celulosa hidroxietílica (2,5 %)

25.

6 g de tensiuro reactivo V

50 g de ácido acético al 40%.

La preparación se ajusta a un pH de 3,6 con ácido fórmico. Este baño se espuma luego con un agitador intensivo y se insufla aire hasta el volumen doble. La im -

405477



- pregnación se realiza sobre un fular, es decir se regula la presión de los cilindros, de forma que se produzca un incremento de peso de 40-50%. A continuación se seca durante 10 minutos a 110°C. Mediante el secado se descompone el tensiuro reactivo y pierde su acción humectante importante para el fulardeado y el poder de espuma.

Con ello es superfluo un lavado posterior.

Se obtienen también iguales resultados con velos de fibras de poliéster y polipropileno.

10. Ejemplo 9.-

Sobre un velo de lana celulósica se aplica mediante fulardeo el siguiente baño espumado :

200 g de una emulsión acuosa al 50% de un ligante de resina acrílica, preparado mediante copolimerización de los monómeros siguientes :

15.

80 partes de acrilato N-butílico

10 partes de acrilonitrilo

5 partes de ácido acrílico

4 g de tensiuro reactivo VII

20.

50 g de agua

40 g de celulosa carboximetilica (2,5 %)

10 cc de Mg Cl₂ al 20 %.

25.

Este baño se ajusta a un pH de 3 con ácido fórmico. A continuación se espuma este baño mediante agitación e insuflado de aire. El incremento de peso del velo en el fulardeo asciende a 30-50%.

A continuación se seca durante 10 minutos a 140°C. Tras el secado se anula la acción hidrófila del tensiuro reactivo.

405477



En lugar del tensiuro reactivo VII puede asimismo utilizarse el tensiuro reactivo X.

En lugar de la celulosa carboximética puede también utilizarse celulosa metilica, metoxicelulosa o éster de ácido poliacrílico.

5. En lugar del material sin tejer de lana celulósica puede también utilizarse los de material fibroso de poliamida o de poliéster.

Ejemplo 10.-

10. Un velo de poliéster que se unificó previamente mediante punzonado, se fulardea con la siguiente composición :

200 g de ligante F

4 g de tensiuro reactivo VI

15. 50 g de espesante de harina de semilla de algarrrobo

80 g de agua.

20. La preparación se ajusta a un pH de 3 con ácido fórmico. El baño de espuma mediante agitación e insuflado de aire. El incremento de peso asciende al fulardear de 40 a 60%. Tras el fulardeado se seca a 100°C durante 10 minutos. En el secado el tensiuro reactivo pierde su hidrofiliidad.

25. En lugar del tensiuro reactivo VI puede también utilizarse el tensiuro reactivo VIII. En lugar del velo de poliéster puede también utilizarse un velo de poliamida-propileno o de lana celulósica.

Asimismo es posible utilizar mezclas de estas fibras. Junto a las mezclas de las fibras citadas son también

405477



- 3 -

utilizables otras fibras, por ejemplo fibras de poliacrilo nitrilo.

Ejemplo 11.-

Un tapiz de velo punzonado de poliamida se fular

5. dea con el baño espumado siguiente :

- 200 g de ligante G.a)
- 3 g de tensiuro reactivo IX
- 40 g de celulosa metilica (al 5%)
- 150 g de agua
- 10. 10 cc de $MgCl_2$ (al 20%)
- 50 g de butilglicol.

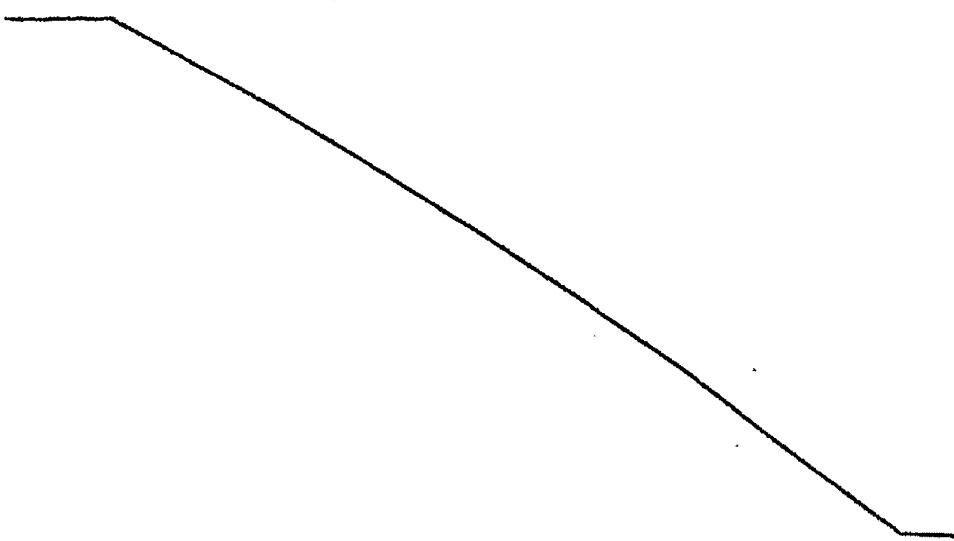
El valor de pH se ajusta a 2,8 con ácido fórmico.

El baño se espuma hasta el volumen doble mediante agitación e insuflado de aire. El incremento de peso al fulardear asciende a 40-60%. A continuación se seca a 90°C. El tensiuro reactivo IX pierde al secar su acción humectante, de forma que no se precisa el lavado posterior.

15.

En lugar del ligante G a) puede también utilizarse una dispersión al 50% de butadieno-estireno-látex.

20.



405477 - 48 -



REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente suiza número

5. 11.473/71 del 4 de agosto de 1971 y núm. 10.362 del 11 de julio de 1972.

10. 1.- Procedimiento para unificar materiales sin tejer según el procedimiento de espumado bajo utilización de ligantes y agentes auxiliares de espumado, caracterizado porque se trata este material sin tejer con composiciones, que contienen por lo menos un ligante y como agente auxiliar de espumado un tensiuro reactivo, que a temperatura elevada se transforma en el estado insoluble irreversible y con ello pierde su actividad superficial, y el material sin tejer así tratado se somete a un termotratamiento.

20. 2.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque en calidad de tensiuro reactivo se utiliza un precondensado de aminoplasto de fuerte actividad superficial.

25. 3.- Procedimiento, según la reivindicación 2, caracterizado porque en calidad de tensiuro reactivo se utiliza un precondensado de aminoplasto conteniendo grupos de metilol, que contiene

- a) Radicales de compuestos monohidroxílicos conteniendo 4 átomos de carbono y
- b₁) Radicales de una amina conteniendo un grupo de hidroxilo o
- b₂) Radicales de un polietilenglicol o

Rg

405477



b₃) Radicales de un alcohol conteniendo por lo menos dos grupos de hidroxilo y radicales de grupos $Me-O_3S$ enlazados a átomos de carbono, en donde Me significa un átomo de metal alcalino,

5.

b₄) Radicales de ácidos hidrocarboxílicos alifáticos, que están enlazados al precondensado de aminoplasto con el grupo de hidroxilo, y eventualmente una amina conteniendo grupos de hidroxilo.

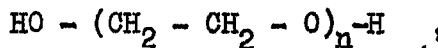
10.

4.- Procedimiento, según la reivindicación 2 ó 3, caracterizado porque en calidad de tensiuro reactivo se utiliza una metilolmelamina eterificada de fuerte actividad superficial o una metilolurea correspondiente.

15.

5.- Procedimiento, según una de las reivindicaciones 3 y 4, caracterizado porque en calidad de tensiuro reactivo se utiliza un precondensado de aminoplasto conteniendo grupos de metilol eterificados, cuyos grupos de metilol son eterificados en parte con compuestos de hidroxilo de la fórmula

20.



donde n significa un número entero de 2 a 115, y en parte con un monoalcohol que muestra de 4 a 18 átomos de carbono.

25.

6.- Procedimiento, según la reivindicación 5, caracterizado porque en calidad de tensiuro reactivo se utiliza éteres endurecibles de metilolureas o metilolmelaminas, cuyos grupos de metilol son eterificados con alcoholes, que contienen de 4 a 7 átomos de carbono y con polietilenglicoles de peso molecular medio de 1.000 a 5.000.

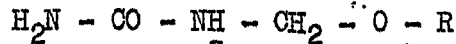
7.- Procedimiento, según la reivindicación 1,

Rg

405477



caracterizado porque en calidad de tensiuro reactivo se utilizan compuesto de la fórmula



en donde R es alquilo o alqueniilo con en cada caso de 6 a

- 5. 22 átomos de carbono, alquilociclohexilo o alquilfenilo con de 2 a 12 átomos de carbono en el radical de alquilo o cicloalquilo con de 8 a 12 átomos de carbono de anillo, que se hace reaccionar con formaldehido o un agente cesor de formaldehido y a continuación se eterifica con un polialquilenglicol con un peso molecular medio de 2.000 a lo sumo.

- 8.- Procedimiento, según una de las reivindicaciones 3 y 4, caracterizado porque en calidad de tensiuro reactivo se utiliza precondensados de aminoplasto conteniendo grupos de metilol eterificados, cuyos grupos de metilol se hacen reaccionar en parte con compuestos de monhidroxilo conteniendo por lo menos 4 átomos de carbono y en parte con alcoholes conteniendo por lo menos dos grupos de hidroxilo, y que contienen grupos de Me-O₃S enlazados a átomos de carbono, en donde Me significa un átomo de metal alcalino.

- 9.- Procedimiento, según la reivindicación 8, caracterizado porque en calidad de tensiuro reactivo se utiliza metilolureas o metilolmelaminas eterificadas, cuyos grupos de metilol son eterificados en parte con alcoholes, que contiene de 4 a 18 átomos de carbono, y en parte con alcoholes de la fórmula $H-(O-CH_2-CH_2)_m-OH$, donde m representa un número entero de valor 25 a lo sumo, y que contienen grupos Me-O₃S enlazados a átomos de carbono, don-

Pg



405477
de Me significa un átomo de metal alcalino.

5. 10.- Procedimiento, según una de las reivindicaciones 3 y 4, caracterizado porque en calidad de tensiuro reactivo se utiliza un precondensado de aminoplasto conteniendo grupos de metilol eterificados, cuyos grupos de metilol son eterificados en parte con compuestos de monohidroxi, que contienen de 4 a 22 átomos de carbono, en parte con ácidos hidrocarboxílicos alifáticos, que muestran de 2 a 4 átomos de carbono y eventualmente en parte con una alca
10. nolamina, que muestra de 2 a 6 átomos de carbono.

15. 11.- Procedimiento, según la reivindicación 10, caracterizado porque en calidad de tensiuro reactivo se utiliza metilolureas o metilmelaminas eterificadas, cuyos grupos de metilol son eterificados en parte con alcoholes, que contienen de 4 a 22 átomos de carbono, en parte con
ácidos hidroxialcancarboxílicos saturados, que muestran de 2 a 4 átomos de carbono y eventualmente en parte con etano
lamina, dietanolamina o trietanolamina.

20. 12.- Procedimiento, según una de las reivindicaciones 3 y 4, caracterizado porque en calidad de tensiuro reactivo se utiliza un precondensado de aminoplasto, cuyos grupos de metilol se hacen reaccionar en parte con un alcohol o un ácido graso, que contiene por lo menos 4 átomos de carbono y en parte con una alcanolamina, que muestra
25. de 2 a 6 átomos de carbono.

13.- Procedimiento, según la reivindicación 12, caracterizado porque en calidad de tensiuro reactivo se utiliza una metilolamida, cuyos grupos de metilol son eterificados en parte con un alcanpl, que muestra de 4 a 22 áto-

pe

405477



mos de carbono y en parte con etanolamina, dietanolamina o trietanolamina.

5. 14.- Procedimiento, según una de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado porque el tensiuro reactivo se transforma mediante ajuste de un valor de pH ácido en el estado insoluble irreversible.

15.- Procedimiento, según la reivindicación 14, caracterizado porque el valor de pH se ajusta de 2 a 4,5.

10. 16.- Procedimiento, según la reivindicación 15, caracterizado porque el valor de pH se ajusta de 2,8 a 3,5.

17.- Procedimiento, según una de las reivindicaciones 14 a 16, caracterizado porque se ajusta el valor de pH con un ácido volátil.

15. 18.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque se utiliza un ligante soluble o dispersable en agua.

20. 19.- Procedimiento, según la reivindicación 18, caracterizado porque en calidad de ligante se utiliza productos de reacción de epóxido o homopolímeros o copolímeros de compuestos monómeros, insaturados, olefínicos.

20.- Procedimiento, según la reivindicación 19, caracterizado porque en calidad de ligante se utiliza polímeros de monómeros de la serie del ácido acrílico de butadieno o de estireno.

25. 21.- Procedimiento, según la reivindicación 20, caracterizado porque en calidad de ligante se utiliza un copolímero de 85 partes de acrilato N-butílico, 10 partes de acrilonitrilo y 5 partes de ácido acrílico.

22.- Procedimiento, según la reivindicación 19,

pey

405477⁵³



caracterizado porque en calidad de ligante se utiliza un pro
ducto de reacción de epóxidos y aminas grasas con poliaminas
básicas o ácidos dicarboxílicos.

- 23.- Procedimiento, según la reivindicación 22,
5. caracterizado porque en calidad de ligante se utiliza un
producto de reacción de epóxidos, aminas grasas y poliamidas
básicas, que se obtiene mediante reacción en presencia de un
disolvente orgánico de un producto de reacción a partir de
por lo menos
10. a) un epóxido, que contiene por molécula por lo menos dos
grupos de epóxido y por lo menos
- b) una amina grasa de alto peso molecular, en donde la pro
porción de equivalentes de grupos de epóxido a grupos
amínicos asciende de 1:0,1 a 1:0,85 con una poliamida
15. básica, que se obtiene mediante condensación de
- c) ácidos grasos insaturados polímeros y
- c') polialquilenpoliaminas
donde la proporción de equivalentes de grupos de epóxido del
producto reaccional de los componentes a) y b) a los grupos
20. amínicos de la poliamida básica de los componentes c) y c')
asciende de 1:1 a 1:6 y se procura mediante adición de áci-
do lo más tarde tras finalizar la reacción, que una prueba
de la mezcla reaccional que se encuentra en un medio orgáni-
co posea tras adición de agua un valor de pH de 2 a 8.
25. 24.- Procedimiento, según la reivindicación 22,
caracterizado porque en calidad de ligante se utiliza un pro
ducto reaccional de epóxidos, aminas y ácidos dicarboxíli-
cos, que se obtienen mediante reacción en presencia de un
disolvente orgánico de por lo menos

pey.

405477



- a) un epóxido, que contiene por molécula por lo me - nos dos grupos de epóxido,
- b) una amina grasa de peso molecular alto, y
- c₁) un ácido dicarboxílico saturado alifático con por lo menos 7 átomos de carbono y eventualmente
- c₂) un anhídrido de un ácido dicarboxílico aromático con por lo menos 8 átomos de carbono o un ácido monocarboxílico o dicarboxílico alifático con por lo menos 4 átomos de carbono,

10. y eventualmente uno o varios de los componentes siguientes:

- d) un precondensado de aminoplasto conteniendo gru - pos de éter alquílico,
- e) un diol alifático con de 2 a 22 átomos de carbono, y

15. f) un compuesto orgánico polifuncional, de preferen - cia bifuncional, que en calidad de grupos o átomos funcionales muestra halógeno móvil, grupos de vi - nilo o de éster o a lo sumo un grupo de ácido, ni - trilo, hidroxilo o de epóxido junto con por lo me - nos otro grupo funcional o un átomo de la clase

20. indicada,

y luego se trata, oventualmente a temperatura elevada, con oventualmente

25. g) amoniaco o una base orgánica acuosoluble y se pro - cura eventualmente mediante adición de amoniaco ulterior o base orgánica acuosoluble ulterior que una prueba de la mezcla reaccional que se encuentra en un medio orgánico, tras dilución con agua, posea un valor de pH de 7,5 a 12.

Rey

405477

3



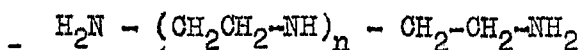
- 25.- Procedimiento, según una de las reivindicaciones 23 y 24, caracterizado porque en calidad de ligante se utiliza productos de condensación de los componentes a, b, c y c' o a, b, c₁ y eventualmente c₂ en mezcla con precondensados de aminoplasto conteniendo grupos de éter alquilico.
- 5. 26.- Procedimiento, según una de las reivindicaciones 3 y 4, caracterizado porque el componente (a) es un epóxido, que se deriva de un bisfenol.
- 10. 27.- Procedimiento, según la reivindicación 26, caracterizado porque el componente (a) es un éter poliglicídico del 2,2-bis-(4'-hidroxifenil)-propano.
- 15. 28.- Procedimiento, según la reivindicación 27, caracterizado porque el componente (a) muestra un contenido de epóxido de por lo menos 5 equivalentes de grupos de epóxido por kg.
- 20. 29.- Procedimiento, según la reivindicación 27, caracterizado porque el componente (a) es un producto de reacción de epíclorhidrina con 2,2-bis-(4'-hidroxifenil)-propano.
- 30.- Procedimiento, según una de las reivindicaciones 23 y 24, caracterizado porque el componente (b) es una monoamina grasa con de 12 a 22 átomos de carbono.
- 25. 31.- Procedimiento, según la reivindicación 23, caracterizado porque los componentes c) son ácidos grasos de dímeros a trímeros, alifáticos, insaturados etilénicamente.
- 32.- Procedimiento, según la reivindicación 23, caracterizado porque el componente c') es una poliamina ali-

pe

405477

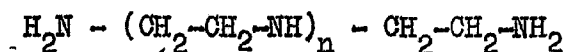


fática de la fórmula



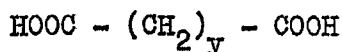
donde n es igual a 1, 2 ó 3.

5. 33.- Procedimiento, según una de las reivindicaciones 31 y 32, caracterizado porque la poliamida básica de c) y c') es un producto de reacción de ácido linólico o linolónico de dimerizado a trimerizado y una poliamina de la fórmula



10. donde n es igual a 1, 2 ó 3.

34.- Procedimiento, según la reivindicación 24, caracterizado porque el componente (c₁) es un ácido dicarboxílico de la fórmula



15. donde Y significa un número entero de valor de 5 a 12.

20. 35.- Procedimiento, según la reivindicación 24, caracterizado porque el componente (c₂) es un anhídrido de un ácido dicarboxílico aromático monocíclico o bicíclico con de 8 a 12 átomos de carbono, un ácido dicarboxílico con de 4 a 10 átomos de carbono o un ácido monocarboxílico con por lo menos 4 átomos de carbono.

25. 36.- Procedimiento, según la reivindicación 24, caracterizado porque el componente (d) es un éter alquílico de una melamina altamente metilolada, cuyos radicales de alquilo contienen de 1 a 4 átomos de carbono.

37.- Procedimiento, según la reivindicación 24, caracterizado porque el componente (e) es un diol alifático con de 2 a 6 átomos de carbono, cuyas cadenas de carbono están interrumpidas eventualmente mediante átomos de oxígeno

(PC)



no,

405477

5. 38.- Procedimiento, según la reivindicación 24, caracterizado porque el componente (f) es un compuesto orgánico bifuncional, que en calidad de grupos o átomos funcionales contiene enlazados a un radical alquilo, átomos de halógeno, grupos de vinilo o de éster de ácido carboxílico o a lo sumo un grupo de epóxido, de ácido carboxílico o de hidroxilo junto con otro grupo funcional u otro átomo de la clase indicada.
10. 39.- Procedimiento, según la reivindicación 24, caracterizado porque el componente (g) es una monoamina terciaria alifática, amoniaco o una amina que contiene por lo menos dos grupos amínicos y exclusivamente átomos de nitrógeno básicos, en donde los grupos amínicos muestran por lo menos, cada uno, un átomo de hidrógeno enlazado al nitrógeno.
15. 40.- Procedimiento, según la reivindicación 23, caracterizado porque en calidad de ligante se utiliza un producto de reacción de epóxido, amina grasa, poliamida y adicionalmente otros compuesto monofuncional o bifuncional, que se diferencia de a), b), c) y c').
20. 41.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque el material sin tejer tras el tratamiento con la composición de ligante-agente auxiliar de espumado se somete a un termotratamiento de 60 a 190°C.
25. 42.- Procedimiento, según la reivindicación 41, caracterizado porque el termotratamiento se realiza de 90 a 150° C.
- 43.- Procedimiento, según una de las reivindicaciones 1 a 42, caracterizado porque la composición de ligan-

124

405477

3



te-agente auxiliar de espumado contiene como aditivo todavía un espesante.

5. 44.- Procedimiento, según una de las reivindicaciones 1 a 43, caracterizado porque se unifican materiales sin tejer de fibras de vidrio o textiles.

45.- Procedimiento, según la reivindicación 44, caracterizado porque se unifican materiales sin tejer, que contienen fibras de poliamida, viscosilla, poliéster, poliacrilonitrilo o polipropileno.

10. 46.- Procedimiento para unificar materiales sin tejer .

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 58 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

15. Madrid, a 3 de Agosto 1972

p.a.

JAIME ISERN

PROBADA EN EL REY PADIJA

MLA.

Pg