



CAS 6719/E

DECCION TECNICA
CLASIFICACION I.P.C.
CLASE <u>607</u> <u>06</u>
SUBCLASE <u>C</u> <u>C</u>

378396

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

por "PROCEDIMIENTO PARA COMPONER PREPARACIONES ESTABLES A BASE DE POLIAMIDAS Y PRODUCTOS DE REACCION EPOXIDICOS", a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, residente en BASILEA (Suiza)

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Objeto de este invento es un procedimiento para el apresto, y preferentemente el tratamiento antiafieltrante, de la lana, caracterizado por tratarse la lana con preparaciones que contienen un producto de reacción de

5. a) poliamidas básicas, obtenidas por condensación de a') ácidos grasos insaturados polímeros (preferentemente dímeros a trímeros) y b') polialquilenpoliaminas, con
10. b) productos de reacción de

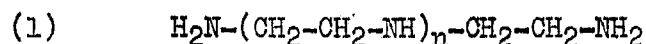
378396



5. a") 1,5 a 6 moles de un apóxico que contiene
Por molécula 2 grupos epoxídicos a lo
menos y
- b") 1 mol de un precondensado aminoplástico
(provisto de grupos de éter alquílico)
de un alcohol alifático o aromático, a
lo menos divalente, o de un ácido dicarboxílico alifático o aromático o de un anhídrido de un ácido dicarboxílico alifático o aromático,
10. en el que la relación de equivalentes entre los grupos amínicos del componente a) y los grupos epoxídicos del componente b) es de 1:1 a 5:1, además de que el pH de la mezcla reaccional de los componentes a) y b) se ajusta, lo más tarde al final de la reacción, a un índice de 2 a 8; y por secarse la lana después del tratamiento.
- 15.

En calidad de ácidos grasos insaturados polímeros para la preparación de las poliamidas básicas (= componente a), entra en cuenta sobre todo el ácido linólico o linolé-nico dimerizado a trimerizado. Por condensación con poliaminas alifáticas, como la dietilentriamina, la trietilente-tramina o la tetraetilenpentamina, o sea aminas de la fórmula

20.



25. en la que

n es igual a 1, 2 o 3 y en el caso de mezclas puede asumir también un valor medio no entero (por ejemplo, entre 1 y 2),
se obtienen las poliamidas. Estas deben ser básicas, lo



378396

cual se logra utilizando, en la condensación a poliamida, un exceso de grupos amínicos (H₂N- y alquileo-NH-alquileo) sobre los grupos de ácido carboxílico.

5. De preferencia se utiliza como componente b) un producto de reacción para preparar el cual se emplean para materias de partida, como componente a"), epóxidos de bis-fenoles.

10. En particular se han revelado aquí ventajosos los productos de reacción de bis-fenoles con epihalogenhidrinas, como, por ejemplo, el producto de reacción de 2,2-bis-(4'-hidroxifenil)-propano con epiclorohidrina.

15. Pero también entran en consideración los éteres diglicídicos, como por ejemplo, el éter diglicídico de etilenglicol, el éter diglicídico de ácido hexahidroftálico o el éter diglicídico de butandiol. Asimismo son aptos los diepóxidos cicloalifáticos.

20. En calidad de componente b") para preparar los productos de reacción b) sirven sobre todo los éteres alquílicos de metilolaminotriacinas, polietilenglicoles, polialcanoles, bis-fenoles o anhídridos bencendicarboxílicos. Particular interés en calidad de componente b") tienen los éteres alquílicos de melamina muy metilolada cuyos radicales alquílicos presentan a lo sumo 4 átomos de carbono; por ejemplo, los éteres dibutílicos y tributílicos de hexametilmelamina. Pero asimismo están indicados en calidad de componente b") compuestos como el polietilenglicol, el etilenglicol, el dietilenglicol, la glicerina, la pentaeritrita, el anhídrido ftálico o el 2,2,-bis-(4'-hidroxifenil)-propano.

378396



Además de los componentes a) y b), los productos de reacción pueden estar estructurados también a base de un tercer componente suplementario c), a saber, compuestos monofuncionales que presentan como grupos a átomos funcionales un átomo de halógeno móvil o un grupo de vinilo, de ácido, de éster, de haluro de ácido, de anhídrido de ácido de nitrilo, de isocianato o de epóxido.

De conveniencia, la relación de equivalentes entre los grupos amínicos del componente a) y los grupos o átomos funcionales del componente monofuncional c) es entonces de 4:3 a 20:1; la relación de equivalentes entre los grupos amínicos del componente a) y los grupos epoxídicos del componente polifuncional b), de 5:1 a 10:9; y la relación de equivalentes entre los grupos amínicos del componente a) y los grupos epoxídicos y respectivamente los grupos o átomos funcionales de los componentes b) y c), de 1:1 a lo menos. Preferentemente, la relación de equivalentes entre los grupos amínicos del componente a) y los grupos epoxídicos y respectivamente los grupos a átomos funcionales de los componentes b) y c) es de 4:3 a lo menos.

Estos compuestos monofuncionales (= componente c) son preferentemente haluros de arilo o aralquilo, nitrilos o amidas de ácidos de la serie del ácido acrílico, ácidos carboxílicos alifáticos o aromáticos, sus ésteres, haluros o anhídridos, ácidos sulfónicos alifáticos y aromáticos, sus haluros y anhídridos, y asimismo isocianatos o epóxidos alifáticos o aromáticos.

Se utilizan con ventaja como componentes monofuncionales c) haluro de alquilo como el bromuro de etilo o el

378396



- cloruro de butilo; haluros de aralquilo como el cloruro de bencilo; nitrilos o amidas de ácido acrílico o metacrílico como el acrilonitrilo o la acrilamida; ácidos alcancarboxílicos con 18 átomos de carbono a lo sumo, como el ácido
5. graso de coco o el ácido esteárico, o respectivamente sus ésteres con alcanoles que contegan a lo sumo 5 átomos de carbono (por ejemplo, con metanol, etanol o n-butanol), o respectivamente sus haluros o anhídridos (como cloruro de acetilo, anhídrido acético o n-butirolactona); ácidos sulfónicos alifáticos o aromáticos, sus haluros y anhídridos
10. (como ácido p-toluensulfónico, cloruro de ácido p-toluensulfónico, propansultona o butansultona); isocianatos aromáticos como el isocianato de fenilo; o epóxidos alifáticos o aromáticos como el óxido de etileno, el óxido de propileno, el óxido de butileno, el óxido de dodeceno o el óxido
15. de estireno.

Componentes c) particularmente apropiados son los óxidos de alquileo con 12 átomos de carbono a lo sumo, los ácidos alcancarboxílicos con 18 átomos de carbono a lo sumo,

20. los haluros de aralquilo monocíclicos o el acrilonitrilo.

En el caso del empleo conjunto de un componente monofuncional c), el orden de sucesión en que se realiza la reacción de las poliamidas a) con los componentes b) y c) es de importancia secundaria. Se pueden hacer reaccionar las

25. poliamidas primeramente con un compuesto monofuncional y luego con el producto de reacción b), o también viceversa, En muchos casos, es decir, cuando en la capacidad de reacción no existen grandes diferencias, la reacción puede efectuarse también simultáneamente.

6
378396



5. De preferencia, la reacción de los componentes a), b), y eventualmente c) se realiza por lo general depositando la poliamida básica e introduciendo eventualmente el compuesto monofuncional c), despacio, agitando y a temperaturas entre 20 y 100 C (preferentemente, entre 45 y 70^o C), después de lo cual se hace reaccionar a estas temperaturas y de la misma manera con el producto de reacción b).

10. En detalle, el método para preparar los productos de reacción se determina por entero según la reactividad de los productos de reacción monofuncionales b) o respectivamente de los compuestos funcionales c) con los grupos amínicos de las poliamidas básicas.

15. Las proporciones cuantitativas en que se hacen reaccionar los productos de reacción b) con la poliamida a) pueden variar dentro de límites muy amplios. Se obtienen en general productos apropiados si se emplea por 1 mol (2 "equivalentes reactivos") del producto de reacción b) 2 a 20 equivalentes amínicos de la poliamida a). Sin embargo, como principio fundamental, la proporción cuantitativa debe elegirse dentro de este cuadro de modo que, tomando en cuenta el ácido necesario para la neutralización (de preferencia , el ácido acético), se originen productos de buena solubilidad en el agua. Cuanto más reactivo es el componente b) o c) tanto mayor es el riesgo de que la reacción no se desarrolle con uniformidad suficiente y de que el producto final resultante contenga porciones considerables de material insoluble, que sólo puede separarse con dificultad. En este caso es ventajoso emplear mayores cantidades de poliamida.

20.

25.

Por otra parte, la proporción cuantitativa óptima de-

378396



- pende de la manera cómo se pretende aplicar a la lana el tratamiento antiafieltratante. Para un procedimiento con fular, la proporción cuantitativa tiene una importancia muy secundaria. Para un procedimiento de extracción, en cambio, deben emplearse productos de reacción con los que, por ejemplo, por 1 mol del producto de reacción b) entren en cuenta no menos de unos 4 equivalentes amínicos de la poliamida, pues de otro modo pueden producirse precipitaciones en el baño.
- 5.
10. El procedimiento para componer las preparaciones establos destinadas al apresto de la lana según este invento se caracteriza por hacerse reaccionar, en la relación de equivalentes de 1:1 a 1:5 respecto a los grupos amínicos del componente a) y los grupos epoxídicos del componente b), el componente a) con el componente b) es un disolvente orgánico, para formar compuestos de poliadición solubles o dispersables en agua, y cuidarse, por adición de ácido lo más tardar al final de la reacción, de que una muestra de la mezcla reaccional tenga, después de añadirle
15. agua, un pH de 2 a 8 (preferentemente, de 5 a 7).
20. La reacción se efectúa en disolventes orgánicos que sean solubles en agua o incluso miscibles con el agua en cualquier proporción. Como ejemplos de ellos cabe citar; el dioxano, el isopropanol, el etanol, el metanol, el éter n-butílico de etilenglicol y el éter monobutílico normal de dietilenglicol. Pero también es posible efectuar la reacción en disolventes orgánicos insolubles en agua; por ejemplo, en hidrocarburos, como bencina, benceno, tolueno o xileno; hidrocarburos halogenados, como cloruro de metile-
- 25.

378396



no, cloruro de etileno, bromuro de etileno, s-tetracloroetano o, sobre todo, tricloroetileno.

- Los productos resultantes se presentan pues primeramente en forma de solución en un disolvente orgánico. Son de difícil solubilidad en agua o sólo difícilmente dispersables, y además fuertemente básicos. Por neutralización con un ácido (de preferencia, un ácido carboxílico alifático de peso molecular bajo, como el ácido fórmico o el ácido acético) se ajusta el pH de la preparación a un índice de 2 a 8. Los productos se transforman así en sales, que pueden disolverse o dispersarse en agua.
- 5.
- 10.

- Para el apresto, y preferentemente el tratamiento antiafieltrante, de la lana, las preparaciones, que se hallan en forma de solución orgánica, se diluyen de ordinario hasta la concentración deseada con disolventes orgánicos solubles o insolubles en agua, o de preferencia, con agua,
- 15.

- Preferentemente, la lana se apresta con las preparaciones a temperaturas de 35 a 100° C. Para el tratamiento antiefiltrante de la lana se procede, por ejemplo, a impregnarla con un baño acuoso al que se han agregado la preparación del producto de reacción y, si se quiere, otros aditivos todavía (como humectantes y dispersantes), a secarla luego y a someterla a un tratamiento a temperatura alta. Pero resulta particularmente ventajoso el procedimiento de teñir y antiafieltrar la lana en el que, consecutivamente y por el orden de sucesión que se quiera, se tiñe de una parte la lana por el método de extracción y de otra parte se la trata, a temperaturas de 35 a 100° C y con pH de 3 a 9, con las preparaciones a base de los pro-
- 20.
- 25.



378396

ductos de reacción. La tinción y el antiafieltramiento pueden así combinarse de manera sencilla y efectuarse en la misma instalación, sin tener que retirar de ella la lana entre ambas operaciones.

5. La tinción puede efectuarse aquí de la manera usual, ya conocida, con cualesquiera de los colorantes utilizables para la lana; por ejemplo, colorantes ácidos para lana, colorantes complejos metálicos 1:1 o 1:2 o colorantes reactivos. Asimismo pueden usarse los complementos habituales en la tinción de la lana, como ácido sulfúrico, ácido acético, sulfato sódico, sulfato amónico y agentes igualadores; como agentes igualadores entran sobre todo en cuenta los compuestos poliglicólicos de aminas alifáticas superiores, los cuales eventualmente pueden también estar cuaternizados y/o esterificados en los grupos hidroxílicos con ácidos polibásicos.
- 10.
- 15.

El baño que sirve para el tratamiento antiafieltrante contiene, además de la preparación de reacción, el ácido necesario para el ajuste del medio ácido. Sin embargo, se prefiere actuar en campo ligeramente alcalino, de pH 8 a 9 aproximadamente, para lo cual se añaden al baño amoníaco o sales de reacción alcalina (como, por ejemplo, el fosfato trisódico).

20.

Al mismo tiempo pueden emplearse también otras sales, como el sulfato sódico, el sulfato amónico o el tiosulfato sódico.

25.

La cantidad de producto de reacción (sin contar el disolvente ni el agua) es, de conveniencia, de 0,5 a 5 % respecto al peso de la lana. Como ya se ha dicho, se ac-

10

378396



túa a temperaturas de 35 a 100° C y de este modo se necesitan por lo general entre 20 y 80 minutos para la fijación amplia hasta prácticamente completa del producto de la reacción.

5. El orden de sucesión de ambas operaciones puede ser el que se quiera, pero en general es algo ventajoso teñir primeramente y luego efectuar el tratamiento antifieltrante. Al segundo baño de tratamiento se añade con ventaja un dispersante (por ejemplo, un producto de reacción de ácido naftalinsulfónico y formaldehído), indeludentemente de si este baño es el baño tintóreo o el baño con el producto de reacción, y precisamente tal adición se realiza de antemano, es decir, antes que los demás componentes. El procedimiento combinado para teñir y hacer la lana resistente al afieltramiento se adapta particularmente bien en la auténtica tintorería con aparatos, en la que el género para teñir está quieto y el baño está en movimiento.
- 10.
- 15.

20. Por otra parte, las preparaciones de estos productos de reacción sirve también de agentes para la inserción de pelo o de agentes contra la humedad para el papel.

Además, los aprestos con los productos de reacción aquí expuestos mejoran también las propiedades mecánicas del material textil. Los productos de reacción pueden emplearse asimismo para la fijación superficial ("durable press") de los géneros textiles.

25.

En los ejemplos que siguen, los porcentajes son porcentajes en peso.

378396



Ejemplo 1

- a) Se disuelven en 100 g de n-butilglicol 67,7 g (0,1 mol) de una solución al 80 % de éter dibutílico y tributílico de hexametilmelamina (es decir, una mezcla de éteres dibutílico y tri-n-butílico de una melamina muy metilolada) en n-butanol. Luego se añaden 57,3 g (0,3 equivalentes de epóxido) de un epóxido con el peso de equivalentes epoxídicos de 191, formado a base de 2,2-bis-(4'-hidroxifenil)-propano y epiclorohidrina, y se calienta la mezcla a 60° C durante 15 horas. Se obtiene una solución incolora y límpida, que se elabora todavía de la manera siguiente:
- 10.
- b) Se disuelven en 100 g de n-butilglicol 98,8 g (0,4 equivalentes amínicos) de un producto de condensación con un peso de equivalentes amínicos de 247, a base de ácido linólico polimerizado y dietilentriamina, y se calienta la solución a 50° C de temperatura interna. Luego se ins-tilan en el curso de 20 minutos 75 g del preparado que se ha descrito en a). Al cabo de 1 hora y 40 minutos, una muestra resulta límpidamente soluble en agua-ácido acético (10 g de ácido acético glacial disueltos en 378 g de agua). Se agrega entonces esta solución de 10 g de ácido acético glacial en 378 g de agua y se deja en agitación en frío. Se obtiene una solución de viscosidad mediana, con un contenido de materia seca del 20 % y un pH de 7,2.
- 15.
- 20.
- 25.

Ejemplo 2

- a) Se calientan a 200° C y en agitación, durante 30 minutos, 200 g de polietilenglicol de peso molecular 4000



378396

con 31,9 g (0,167 equivalentes epoxídicos) del epóxido del Ejemplo 1, a). Se obtiene un producto céreo.

- b) Se disuelven en 50 g de n-butilglicol 116 g del producto que se ha descrito en a) y se calienta la solución a 52° C de temperatura interna. Luego se instilan simultáneamente, en el curso de 50 minutos, una solución de 82 g de una poliamida según el Ejemplo 1) b), en 100 g de n-butilglicol y 20 g de ácido acético glacial. Al cabo de 13 horas se diluye con 598 g de agua hasta un contenido de materia seca de 20,5 % y se agita hasta el enfriamiento. Se obtiene una solución acuosa límpida, con pH de 6,1.
- 5.
- 10.

Ejemplo 3

- a) Se calientan 200° C y con agitación, durante 30 minutos, 191 g de un epóxido según el Ejemplo 1, a), con 34 g de pentaeritrita.
- b) Se disuelven en 100 g de butilglicol 98,8 g de una poliamida según el Ejemplo 1, b), y se calienta la solución a 51° C de temperatura interna.
- Luego se instilan simultáneamente en el curso de 20 minutos 45 g del producto que se ha descrito en a) y 24 g de ácido acético glacial. Al cabo de 6 horas se diluye con 324 g de agua hasta un contenido de materia seca del 20 % y se agita hasta el enfriamiento. Se obtiene una solución límpida, con pH de 5,9.
- 15.
- 20.
- 25.

Ejemplo 4

- a) Se disuelven en 100 g de butilglicol 76,4 g del epóxido según el Ejemplo 1, a), y se agita la solución junto con 29,6 g de anhídrido ftálico, a 80° C y durante 9 horas. Se

378396



obtiene una solución límpida, ligeramente amarillenta.

5. b) Se disuelven en 100 g de butilglicol 98,8 g de una poliamida según el Ejemplo 1, b), y se calienta la solución a 53° C de temperatura interna. Luego se instilan en el curso de 20 minutos 51,4 g del producto que se ha descrito en a). A continuación se aumenta la temperatura interna hasta 100° C y se agita durante 24 horas. Se diluye luego con 10 g de ácido acético glacial disueltos en 350 g de agua, hasta un contenido de materia seca del 20 %, y se enfría por agitación. Se obtiene una solución límpida, con pH de 7,2.
- 10.

Ejemplo 5

15. a) Se disuelven en 100 g de n-butilglicol 191 g de un epóxido según el Ejemplo 1, a), junto con 114 g de 2,2-bis-(4'-hidroxifenil)-propano (0,5 moles) y se agita la solución a 80° C durante 5 1/2 horas.
20. b) Se disuelven en 100 g de n-butilglicol 98,8 g de una poliamida según el Ejemplo 1, b), y se calienta la solución a 51° C de temperatura interna. Luego se instilan en el curso de 30 minutos 40,5 g del preparado que se ha descrito en a) y simultáneamente 24 g de ácido acético glacial. Al cabo de 2 horas, una muestra resulta límpidamente soluble en agua. Se añaden 367 g de agua y se agita hasta el enfriamiento. Se obtiene una solución al 20 %, límpida y con pH de 6,0.
- 25.

Ejemplo 6

- a) Se calientan a 80° C de temperatura interna, durante 6 horas, 155 g de un epóxido como el del Ejemplo 1, a),



junto con 229 g de una solución al 51 % en n-butilglicol de 2,2-bis-(2' o 3'-metilol-4'-hidroxifenil)-propano.

- b) Se disuelven en 100 de n-butilglicol, 98,8 g de una poliamida según el Ejemplo 1, b), y se calienta la solución a 50° C de temperatura interna. Luego se instilan en el curso de 50 minutos 47,3 g del preparado que se ha descrito en a), disueltos en 16 g de n-butilglicol. Al cabo de 70 minutos se trata el preparado con 24 g de ácido acético glacial disueltos en 360 g de agua y se agita hasta el enfriamiento. Se obtiene una solución al 20 %, límpida y con pH de 6,0.

Ejemplo 7

- a) Se disuelven en 200 g de n-butilglicol 135,5 g (0,2 moles) de una solución al 80 % en n-butanol de éter dibutílico y tributílico de hexametilolmelamina (es decir, una mezcla de éter dibutílico y éter tri-n-butílico de una melamina muy metilolada). Se añaden luego 57,3 g (0,3 equivalentes epoxídicos del epóxido según el Ejemplo 1, a), y se calienta la mezcla a 60° C y durante 15 horas. Se obtiene una solución límpida e incolora.
- b) Se disuelven en 50 g de n-butilglicol 58,5 g de una poliamida según el Ejemplo 1, b), y se calienta la solución a 52° C de temperatura interna. Luego se instilan en el curso de 20 minutos y simultáneamente 65,5 g del preparado que se ha descrito en a) y 12 g de ácido acético glacial. Al cabo de una hora el preparado se vuelve perceptiblemente más viscoso, y entonces se le diluye con 232 g de agua. Se obtiene una solución de viscosidad mediana, con un contenido de materia seca del 20 % y un pH de 5,3.



378306

Ejemplo 8

5. a) Se disuelven en 150 g de n-butilglicol 67,7 g (0,1 mol) de una solución al 80 % en n-butanol de éter dibutílico y tributílico de hexametilolmelamina (o sea una mezcla de éter dibutílico y éter tri-n-butílico de una melamina muy metilolada). Se añaden luego 114,6 g (0,6 equivalentes epoxídicos) del epóxido según el Ejemplo 1, a), y se calienta la mezcla a 60° C por 15 horas. Se obtiene una solución límpida e incolora.
10. b) Se disuelven en 50 g de n-butilglicol 49,4 g de una poliamida según el Ejemplo 1, b), y se calienta la solución a 50° C de temperatura interna. Luego se instilan en el curso de 30 minutos 57,6 g del preparado que se ha descrito en a). Al cabo de 70 minutos se diluye con 12 g de ácido acético glacial en 224 g de agua. Se obtiene una solución de viscosidad mediana, con un contenido de materia
15. seca del 20 % y un pH de 5,9.

Ejemplo 9

20. Se disuelven en 50 g de n-butilglicol 49,4 g de una poliamida según el Ejemplo 1, b), y se calienta la solución a 50° C de temperatura interna. Luego se instilan en el curso de 30 minutos 28,8 g del preparado descrito en el Ejemplo 8, a). Al cabo de 2 horas se diluye con 12 g de ácido acético glacial disueltos en 180 g de agua. Se obtiene una solución al 20 % de viscosidad mediana y con
25. pH de 6,0.

Ejemplo 10

Se disuelven en 74,1 g de n-butilglicol 74,1 g de

378396



5. una poliamida según el Ejemplo 1, b), y se calienta la solución a 52° C de temperatura interna. Luego se instilan en el curso de 30 minutos 28,8 g del preparado que se ha descrito en el Ejemplo 8, a). Al cabo de 1 hora y 50 minutos se diluye con 18 g de ácido acético glacial, disueltos en 249 g de agua. Se obtiene una solución al 20 %, de viscosidad mediana y con pH de 6,0.

Ejemplo 11

10. Se disuelven en 100 g de n-butilglicol 98,8 g de una poliamida según el Ejemplo 1, b), y se calienta la solución a 50° C de temperatura interna. Luego se instilan en el curso de 40 minutos 28,8 g del preparado que se ha descrito en el Ejemplo 8, a). Al cabo de 2 horas, se diluye con 24 g de ácido acético glacial, disueltos en 303 g de agua. Se obtiene una solución al 20 %, de viscosidad mediana y con pH de 6,0.

Ejemplo 12

20. a) Agitando, se calientan a 150° C de temperatura interna, en el curso de 2 horas, 110 g de un epóxido a base de 2,2-bis(4'hidroxifenil)-propano y epiclorohidrina (0576 equivalentes de grupos epoxídicos) junto con 88 g de ácido linólico polimerizado (0,314 equivalentes de grupos de ácido). Se obtiene un producto límpido, muy viscoso, con un peso de equivalentes de grupos epoxídicos de 600 y un índice de acidez de 0.

25. b) Se disuelven en 100 g de n-butilglicol 98,8 g (0,4 equivalentes amínicos) de un producto de condensación con un peso de equivalentes amínicos de 247, a base de ácido li-

378396



- metílico polimerizado y dietilentriamina, y se calienta la solución a 52° C de temperatura interna. Se instilan luego, en el curso de 40 minutos, una solución de 60 g del producto que se ha descrito en a) en 60 g de n-butilglicol. Al
5. cabo de 1 hora y 40 minutos, una muestra resulta límpidamente soluble en ácido acético glacial/agua. Se añade entonces una solución de 15 g de ácido acético glacial en 444 g de agua desionizada y se deja en agitación hasta el enfriamiento. Se obtiene una solución de viscosidad mediana, con
10. un peso de materia seca del 20 % y un pH de 7,0.

Ejemplo 13

- a) Se hacen reaccionar a 80° C durante 12 horas, 115 g (05 equivalentes de grupos epoxídicos) de un epóxido según el Ejemplo 12 junto con 120 g de un éter metílico de
15. hexametilolmelamina parcialmente esterificado con ácido esteárico (a base de 1 mol de ácido esteárico y 1 mol de éter pentametílico de hexametilolmelamina). Se obtiene un producto céreo.
- b) Se disuelven en 90 g de n-butilglicol 98,8 g
20. (0,4 equivalentes amínicos) de una poliamida según el Ejemplo 12, b), y se calienta la solución a 50° C de temperatura interna. Se instila luego en el curso de 30 minutos una solución de 39,2 g del producto que se ha descrito en
- a) en 39,2 g de n-butilglicol. Al cabo de 45 minutos se
25. agrega una solución de 12 g de ácido acético glacial en 393 g de agua desionizada y se deja en agitación hasta el enfriamiento. Se obtiene una solución de viscosidad mediana, con 20 % de materia seca y pH de 6,7.

378396



Ejemplo 14

5. a) Se calientan a 200° C y agitando, en el curso de 30 minutos, 200 g de polietilenglicol de peso molecular 4000 con 31,9 g (0,167 equivalentes de grupos epoxídicos) del epóxido según el Ejemplo 12, a). Se obtiene un producto céreo.
- b) Se disuelven en 110 g de n-butilglicol 247 g de una poliamida según el Ejemplo 12, b). A esta solución se agregan 13,25 g de acrilonitrilo (0,25 moles) y se agita por 2 horas a 50° C de temperatura interna.
10. c) Se disuelven en 80 g de n-butilglicol 49,8 g (0,03 equivalentes de grupos epoxídicos) del producto que se ha descrito en a) y se calienta la solución a 50° C de temperatura interna. Luego se instilan en el curso de 35 minutos 44,5 g del producto que se ha descrito en b), disueltos en 50 g de n-butilglicol. Al cabo de 5 horas se añaden 3,6 g de ácido acético glacial en 166 g de agua desionizada y se deja en agitación hasta el enfriamiento. Se obtiene una solución de viscosidad mediana, con 20 % de materia seca y pH de 7,6.

20.

Ejemplo 15

- a) Se calientan a 180° C, durante 2 horas, 286,5 g (0,75 equivalentes de grupos epoxídicos) del epóxido según el Ejemplo 12, a), junto con 7,75 g (0,25 moles) de etilenglicol. Se obtiene un producto límpido, de viscosidad mediana.
25. b) Se agitan a 100° C, durante 2 horas, 98,8 g de una poliamida según el Ejemplo 12, b), junto con 12,8 g de cloruro de bencilo (0,1 mol).



378306

- c) Se disuelven en 111,6 g de n-butilglicol 111,6 g (0,4 equivalentes de grupos amínicos) del producto que se ha descrito en b) y se calienta la solución a 60° C de temperatura interna.
5. Luego se instila en el curso de 20 minutos una solución de 39,2 g del producto que se ha descrito en a), disueltos en 40 g de n-butilglicol. Transcurridos 30 minutos se añaden 12 g de ácido acético glacial y 420 g de agua y se deja en agitación hasta el enfriamiento. Se obtiene una solución límpida, con pH de 5,8 y 20 % de contenido de materia seca.
- 10.

Ejemplo 16

15. a) Se disuelve en 221 g de n-butilglicol 135,2 g (0,2 moles) de una solución al 80 % de éter dibutílico y tributílico de hexametilmelamina (es decir, una mezcla de éter dibutílico y éter tri-n-butílico de una melamina muy metilada) en n-butanol. Se añaden luego 140 g de éter diglicídico de etilenglicol (1,2 equivalentes de grupos epoxídicos) y se calienta la mezcla por 24 horas a 60° C. Se obtiene una solución límpida e incolora.
20. b) Se disuelven en 80 g de butilglicol 60 g (0,242 equivalentes de grupos amínicos) de una poliamida según el Ejemplo 1, b), y se calienta la solución de 59° C de temperatura interna. Se instilan luego en el curso de 30 minutos 30 g de la solución que se ha descrito en a). Al cabo de 1 1/2 horas se añaden 7,3 g de ácido acético glacial y 197 g de agua desionizada y se agita hasta el enfriamiento. Se obtiene una solución límpida y flúida, con 20 % de materia seca y pH de 7,4.
- 25.

378396



Ejemplo 17

5. a) Se calientan a 180° C 98,8 g de una poliamida como la del Ejemplo 12, b) (0,4 equivalentes de grupos amínicos). Se instilan en el curso de 2 horas 20,8 g de óxido de dodeceno (0,1 mol), se mantiene a 180° C por 2 horas más y luego se enfría.

10. b) Se disuelven en 50 g de n-butilglicol 49,8 g (0,03 equivalentes de grupos epoxídicos) del producto que se ha descrito en el Ejemplo 14, a), y se calienta la solución a 50° C. Se instilan en el curso de 30 minutos 36 g (0,12 equivalentes de grupos amínicos) del producto que se ha descrito en a), disueltos en 36 g de n-butilglicol, y al cabo de 3 horas se añaden 4,3 g de ácido acético glacial y 246 g de agua desionizada y se deja en agitación hasta el enfriamiento. Se obtiene una solución límpida y fluída,
15. con 20 % de materia seca y pH de 7,0.

Ejemplo 18

20. a) En un matraz provisto de dispositivo agitador, termómetro, tubo para la admisión de nitrógeno y cabezal de destilación se depositan 187 g de ácido graso polimerizado y 68,5 g de dietilentriamina. El ácido graso polimerizado, obtenido por polimerización de ácido oleico, tiene las propiedades siguientes: 95 % de ácido oleico dimerizado: peso de equivalentes, 289.

25. Se calienta a 200° C la mezcla reaccional, bajo atmósfera de nitrógeno, agitando y por 1 1/2 horas, lo que hace que a 160° C de temperatura interna se inicie el desdoblamiento de agua. Después de 2 horas más a 200° C, se recoge un total de 13 partes de agua.

378396



A continuación se concentra durante 3 horas en vacío (14 mm de Hg) y a temperatura de 200 a 210° C. Se obtienen 210 g de un producto viscoso, amarillento y límpido, con un peso de equivalentes amínicos de 400.

5. b) Se disuelven en 90 g de n-butilglicol 80 g (0,2 equivalentes de grupos amínicos) del producto de condensación que se ha descrito en a) y se calienta esta solución junto con 11,1 g del producto descrito en el Ejemplo 15, a) durante 1 hora y a 60° C.
10. Luego se añaden 7 g de ácido acético glacial y 262 g de agua desionizada y se deja en agitación hasta el enfriamiento.

Se obtiene una solución límpida y flúida, con pH de 8 y 20 % de contenido de materia seca.

15.

Ejemplo 19

Se disuelven en 54 g de n-butilglicol 48 g del producto que se ha descrito en el Ejemplo 18, a), y se agita la solución a 60° C, durante 1 hora, junto con 6,66 g del producto que se ha descrito en el Ejemplo 15, a). Se añaden luego 6 g de ácido acético glacial y 155 g de butilglicol y se deja en agitación hasta el enfriamiento. Se obtiene una solución flúida y límpida, con un contenido de materia seca del 20 %.

20.

25.

Ejemplo 20

a) Se disuelven en 200 g de dioxano 135,2 g (0,2 moles) de una solución al 80 % de éter dibutílico y tributílico de hexametilmelamina (es decir, una mezcla de éter dibutílico y éter tri-n-butílico de una melamina muy

378396



- metilolada) en n-butanol. Se añaden luego 65,4 g de isocianurato de triglicídilo (0,6 equivalentes de grupos epoxídicos) y se calienta la mezcla a 60° C por 2 horas.
- b) Se disuelven en 60 g de n-butilglicol 37,1 (0,15 equivalentes de grupos amínicos) de una poliamida según el Ejemplo 12,b) y se calienta la solución a 60° C de temperatura interna. Luego se instilan en el curso de 30 minutos 33,3 g de la solución que se ha descrito en a).
- Al cabo de 2 horas se agregan 4,5 g de ácido acético glacial y 128 g de agua y se deja en agitación hasta el enfriamiento. Se obtiene una solución de viscosidad mediana, con un contenido de materia seca del 20 % y un pH de 7,0.

Ejemplo 21

15. a) Se calientan a 180° C de temperatura interna, durante 2 horas, 247,5 g de éster diglicídílico de ácido hexahidroftálico, de un peso de equivalentes de epóxido de 165, junto con 15,5 g (0,25 moles) de etilenglicol.
20. b) Se disuelven en 60 g de n-butilglicol 49,4 g (0,2 equivalentes de grupos epoxídicos) de una poliamida según el Ejemplo 12, b) y se calienta la solución a 60° C de temperatura interna. Luego se instila en el curso de 30 minutos una solución de 19,3 g (0,05 equivalentes de grupos epoxídicos) del producto descrito en a) en
25. 40 g de butilglicol. Al cabo de 45 minutos se añaden 8 g de ácido acético glacial y 159 g de agua desionizada y se deja en agitación hasta el enfriamiento. Se obtiene una solución límpida y flúida, con un contenido de materia seca del 20 % y un pH de 6,8.

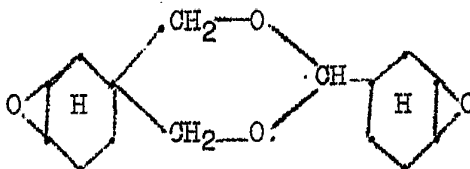


Ejemplo 22

a) Se calientan a 180° C de temperatura interna, durante 2 horas, 241,5 g (1,9 equivalentes de grupos epoxídicos) de un epóxido de la fórmula

5.

(2)



junto con 26,5 g de dietilenglicol (0,25 moles).

10.

b) Se calientan a 160° C, durante 3 horas, 98,8 g (0,4 equivalentes de grupos amínicos) de una poliamida según el Ejemplo 12, b), junto con 28,4 g (0,1 mol) de ácido esteárico.

15.

c) Se disuelven en 53 g de n-butilglicol 53 g del producto descrito en b) y se calienta la solución a temperatura interna de 60° C. Luego se instila en el curso de 30 minutos una solución de 6,2 g del epóxido que se ha descrito en a) en 20 g de n-butilglicol. Transcurrido 40 minutos se agregan 5 g de ácido acético glacial y 150 g de agua y se deja en agitación hasta el enfriamiento. Se obtiene una solución límpida y flúida, con un contenido de materia seca del 20 % y un pH de 6,6.

20.

Ejemplo 23

25.

a) Agitando y en el curso de 2 horas, se calientan a 150° C de temperatura interna 191 g (1 equivalente epoxídico) de un epóxido a base de 2,2-bis-(4'hidroxifenil)-propano y epiclorohidrina con 81 g de ácido sebácico. Se obtiene un producto viscoso, con un peso de equivalen-

378396



tes de grupos epoxídicos de 1320 y un índice de acidez de 4,3.

5. b) Se disuelven en 100 g de n-butilglicol 39,6 g (0,16 equivalentes de grupos amínicos) de un producto de condensación de ácido linólico polimerizado y dietilentríammina, con 247 de peso de equivalentes amínicos, y se calienta la solución a 60° C de temperatura interna. Luego se instilan en el curso de 30 minutos 54,4 del producto que se ha descrito en a) disueltos en 54,4 g de n-butilglicol (0,04 equivalentes de grupos epoxídicos). Al
10. cabo de 75 minutos se agregan 10,8 g de ácido acético glacial y 217 g de agua y se prosigue la agitación hasta el enfriamiento. Se obtiene una solución límpida y flúida, con un contenido de materia seca del 20 % y un pH de 5,8.

15.

Ejemplos de Empleo

Ejemplo 1

20. En un aparato empacador se empacan 100 Kg de hilo en madeja, de lana pura, con uniformidad. Se tiñe este hilo primeramente de la manera ordinaria, con colorantes reactivos u otros colorantes de gran solidez. A continuación se enjuaga y se prepara a 50° C un baño fresco de tratamiento.

25. A este baño se añaden en primer término 11 Kg del preparado según el Ejemplo de preparación 1, b). Después de la distribución de este preparado, se agregan en el curso de 5 minutos 4 Kg de fosfato disódico que se han disuelto en 20 litros de agua. A continuación inmediata



378306

5. se hacen afluir de la misma manera 4 Kg de fosfato trisódico disueltos en 20 litros de agua, en el curso de 10 minutos. Transcurridos 15 minutos más, se enjuaga a fondo, se centrifuga y se seca durante una hora a temperatura de 60 a 80° C. El hilo resultante puede designarse como resistente al afieltramiento según la norma 7B de la IWS.

Se logran también resultados semejantes con los preparados de los Ejemplos de preparación 2 a 11.

Ejemplo 2

10.

En un aparato de devanadera se tificen como de ordinario 100 kg de tejido de lana con colorantes reactivos aptos para la lana. Después de un enjuague a fondo, se prepara a 40° C un baño fresco de tratamiento de 4000 litros de agua.

15.

A este baño de tratamiento se añaden 8 kg de preparado según el Ejemplo de preparación 22 y a continuación se hacen afluir en el curso de 15 minutos 2200 g de amoníaco (al 25 %) que se ha diluído con agua hasta 10 litros. En el baño de tratamiento se forma una emulsión estable, la cual prende a la lana en 30 minutos. Cuando el baño de tratamiento está prácticamente agotado, se agregan todavía 20 litros de peróxido de hidrógeno (al 33 %) y se prosigue el tratamiento por 15 minutos más.

20.

25.

Por último, se añaden todavía 2 kg de un producto de condensación de 1 mol de alcohol octadecílico y 35 moles de óxido de etileno, se prosigue el tratamiento por 10 minutos y luego se enjuaga a fondo por dos veces. Después de secar, el hilo resulta resistente al afieltramiento



378396

según la norma 7b y 7c de la IWS.

Se logran también resultados semejantes con los preparados según los Ejemplos de preparación 12 a 18 y 20 a 22.

5.

Ejemplo 3

Se empapa un tejido de lana con la preparación de:

900 partes de tetracloroetileno y

10.

100 partes de preparado según el Ejemplo de preparación 19

y se le exprime hasta una retención de líquido del 100 %. A continuación se le seca. El tejido es ahora resistente al afieltramiento según las normas 7b o 7c de la IWS, así como según la 7l.

15.

REIVINDICACIONES

20.

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patentes suizas núms. 5565/69 del 10 de Abril de 1.969 y del 26 de Febrero de 1.970.

25.

1.- Procedimiento para componer preparaciones estables a base de poliamidas y productos de reacción epoxídicos, caracterizado por hacerse reaccionar en un disolvente orgánico:

- a) una poliamida básica, obtenida por condensación de
 - a') ácidos grasos insaturados polímeros (pre-



378396

376596

ferentemente dímeros a trímeros) y

b') polialquilenpoliaminas,

con

b) un producto de reacción de

5.

a") 1,5 a 6 moles de un epóxido que contenga por molécula 2 grupos epoxídicos a lo menos y

10.

b") 1 mol de un precondensado aminoplástico (provisto de grupos de éter alquílico) de un alcohol alifático o aromático, a lo menos divalente, o de un ácido dicarboxílico alifático o aromático o de un anhídrido de un ácido dicarboxílico alifático o aromático,

15.

para formar compuestos de poliadición solubles o dispersables en agua, para lo cual la relación de equivalentes entre los grupos amínicos del componente a) y los grupos epoxídicos del componente b) cabe ser de 1:1 a 5:1; y por cuidarse, mediante adición de ácido a lo más tardar al final de la reacción, de que una muestra de la mezcla reaccional presente, después de añadirle agua, un pH de 2 a 8.

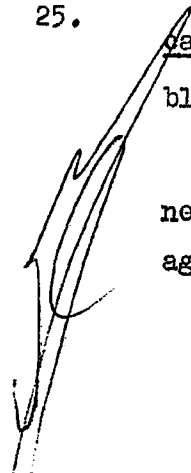
20.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplearse disolventes orgánicos solubles en agua.

25.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplearse disolventes orgánicos insolubles en agua.

4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por diluirse a continuación con agua la preparación.



378396



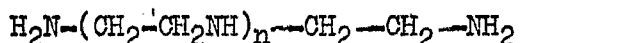
5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por diluirse a continuación con un disolvente orgánico la preparación.

5. 6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por ajustarse el pH de 2 a 8 con ácidos carboxílicos alifáticos de peso molecular bajo, preferentemente con ácido fórmico o ácido acético.

10. 7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por ajustarse la mezcla reaccional a un pH de 5 a 7.

8.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por ser de 45 a 70° C la temperatura de reacción.

15. 9.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplearse, en calidad de componente a), una poliamida a base de ácido linólico o linolénico dimerizado o trimerizado y una poliamida de la fórmula



20.

en la que

n es igual a 1, 2 ó 3.

25. 10.- Procedimiento según la reivindicación 1 caracterizado por emplearse, en calidad de componente b), un producto de reacción para preparar el cual se utilicen como materias de partida, en calidad de componente a"), epóxidos a base de bisfenoles.

11.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplearse, en calidad de componente b),

378306



un producto de reacción para preparar el cual se utilizan, en calidad de componente b"), éteres alquílicos de metilolaminotriacinas, polietilenglicoles, polialcanoles, bisfenoles o anhídridos bencendicarboxílicos.

5. 12.- Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado por emplearse, en calidad de componentes b"), un éter alquílico de melamina muy metilolada, cuyos radicales alquílicos contienen a lo sumo 4 átomos de carbono.

10. 13.- Procedimiento para componer preparaciones estables a base de poliamidas y productos de reacción epoxídicos.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, que consta de 35 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 9 de Abril de 1.970

p.a.

JAIME ISERN

p. p.

Firmado: JOSE F. NIETO

fm.