

1954

SECCION TECNICA
CLASIFICACION
CLASE <u>607</u>
SUBCLASE <u>g</u>

Cas ARL 155/E

P A T E N T E
 D E **383286**
 I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA MODIFICAR EL MATERIAL QUERATINOSO"
 a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, residente en
 BASILEA (Suiza).

= . =

Memoria descriptiva

Este invento se refiere a un procedimiento para
 modificar el material queratinoso y en particular a un proce-
 dimiento para hacerlo resistente al encogimiento y a un proce-
 dimiento para impartirle características de planchado duradero.

- 5. Se conoce una serie de procedimientos para impartir al material queratinoso resistencia al encogimiento, y algunos de ellos comprenden la aplicación de una resina al material, el cual puede hallarse en forma de tela o de fibra. Los procedimientos de resistencia al encogimiento estabilizan las
- 10. dimensiones de los materiales queratinosos frente a la con-



383286

tracción originada por el afieltramiento.

Se conocen también procedimientos de planchado duradero para el material queratinoso y muchos de ellos emplean resinas iguales o semejantes a las usadas en los procedimientos para impartir resistencia al encogimiento. En

5. En algunos procedimientos de planchado duradero, la forma deseada se imparte al material queratinoso antes de curar la resina y luego se deja que el curado se desarrolle mientras se mantiene el material en la forma deseada, por ejemplo en
10. forma de pliegues o fruncidos. En otros procedimientos, la resina se aplica después de impartir al material la forma deseada. Los procedimientos de planchado duradero estabilizan la forma y la lisura superficial del material contra la deformación en presencia de las soluciones acuosas. La forma
15. deseada puede impartirse al material antes o después del tratamiento con la resina, por métodos bien conocidos, que implican el uso de agentes fijadores (como el agua), agentes reductores y bases.

- Una característica deseable, pero no esencial, de
20. los procedimientos contra el encogimiento y los procedimientos de planchado duradero es que el material queratinoso así tratado sea lavable en las lavadoras domésticas. Para ser lavable a máquina, el acabado del material tratado debe resistir la agitación vigorosa en agua caliente o fría que contenga
 25. detergentes, y este requisito impone una prueba severa a los

143470
= 383286



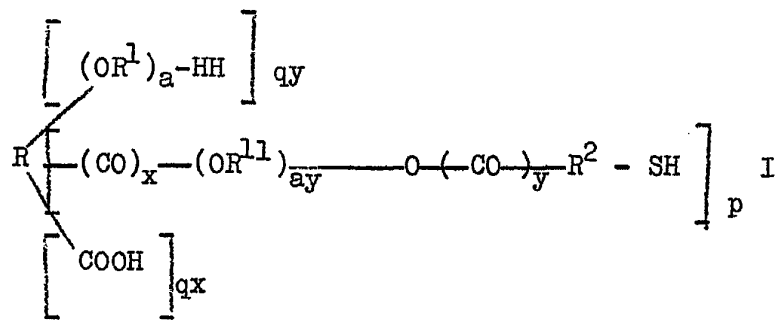
tratamientos de planchado duradero y de resistencia al encogimiento.

Ahora hemos descubierto que ciertos ésteres con terminación tiólica pueden usarse con buen resultado en los procedimientos de planchado duradero y de resistencia al encogimiento. Estos ésteres curan, es decir, experimentan reacción, sobre la fibra queratinosa y hemos descubierto además que la rapidez de curado puede graduarse ampliamente por la selección del catalizador apropiado.

10. En consecuencia, este invento proporciona un procedimiento para modificar el material queratinoso, procedimiento que comprende:

(1) tratar el material con un éster politiólico de la fórmula

15.



20.

en la que R representa un radical, provisto de 3 átomos de carbono a lo menos, que es distinto de un radical de alcohol polihídrico con dos cadenas oxialquilénicas a lo menos unidas a él y con dichos radicales unidos a las citadas cadenas oxialquilénicas;

25.

383286



- R^1 representa un grupo alquilénico que contiene a lo menos 2 y a lo sumo 6 átomos de carbonos;
 R^2 representa un radical hidrocarburo;
a, x e y, en cada una de las cadenas p, representan individualmente 0 ó 1, con la salvedad de que x e y son desiguales;
5. p es un número entero por valor de 3 a lo menos y de 6 a lo sumo;
q es cero o un número positivo por valor de 3 a lo sumo y
10. (p+q) es 6 a lo sumo; y

(2) curar el éster politiólico sobre el material.

- Este invento proporciona también materiales de fibra queratinosos, en forma de tala si se desea, que llevan un politiol tal como se ha expuesto antes, en estado curado o todavía curable.
15.

- El tratamiento según este invento, tanto para lograr efectos de resistencia al encogimiento como para lograr efectos de planchado duradero, proporciona fibras o prendas que resisten al lavado en las máquinas y conservan todavía sus dimensiones originales y la forma primitiva. El material tratado presenta también buena recuperación del arrugamiento, lo cual es una cualidad importante en las telas empleadas para los pantalones, prendas que tienen fuerte tendencia a arrugarse en las zonas de la rodilla y
20.
25.



383286

detrás de la rodilla. Como es lógico, la resistencia al arrugamiento es una ventaja importante en muchas prendas.

Los politiolos utilizados en el procedimiento de este invento, además de inhibir o prevenir el encogimiento

5. por afieltramiento, inhiben o previenen también el encogimiento por relajación, el cual constituye un problema importante que afecta tanto a los géneros de punto como a los tejidos.

10. La expresión "material queratinoso", en la forma como se usa en toda esta descripción, incluye todas las formas de fibras o telas queratinosas y las prendas hechas con ellas; por ejemplo, vellones, peinados, cintas de carda, punchas o borras de peinadora, filamentos, hilos, tejidos de pelo, telas sin tejer, telas tejidas y géneros de punto.

15. El tratamiento puede aplicarse a telas o a prendas confeccionadas, pero puede resultar deseable en algunas circunstancias hacer resistentes al encogimiento las fibras, por ejemplo en forma de peinados. En efecto, el tratamiento de material queratinoso en forma de lana suelta, cinta, mecha, peinado

20. y filamentos a modo de madejas o paquetes es una modalidad particularmente apropiada del invento: en algunos casos, el tratamiento deja sobre la fibra una película ligeramente áspera; pero esta película desaparece en gran parte con el tratamiento mecánico ulterior de la fibra, por ejemplo

25. al ser tejida. El material para tratar puede estar consti-



383286

tuido completamente por fibras queratinosas o por mezclas de estas fibras con material sintético fibroso y filamentario, como poliamidas, poliésteres y poli-(acrilonitrilo), y con material celulósico natural o regenerado. No obstante, por

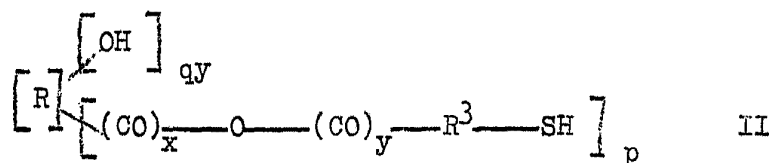
5. lo general el material debe contener a lo menos 30% en peso de fibras queratinosas y los mejores resultados se obtienen con material que contenga fibras queratinosas en el 100%.

El material queratinoso puede ser virgen o regenerado; de preferencia, aunque no necesariamente, es lana de

10. oveja. Puede derivarse también de la alpaca, de la cachemira, del mohair, de la vicuña, del guanaco, del pelo de camello y de la llama o de mezclas de estos materiales con lana de oveja.

Politioles preferidos son los de la fórmula

15.



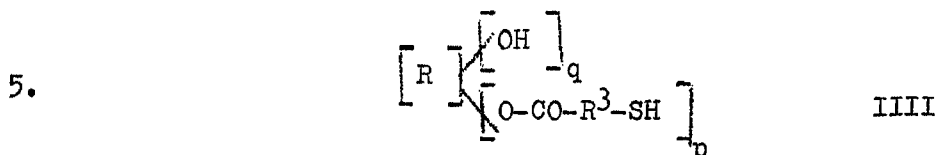
en la que p , q , x , y y R tienen el significado que se

20. les ha atribuido antes, mientras que R^3 representa un grupo hidrocarbúrico alquilénico, como uno de la fórmula $C_m H_{2m}$ (donde m es un número entero por valor de 1 a lo menos y que puede alcanzar hasta 9 o aún 12); de preferencia, R^3 denota un grupo $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ o $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$.

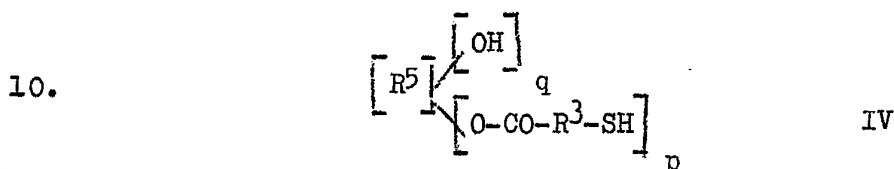
383286



Una clase preferida de tales ésteres politiólicos es la de los de la fórmula



y se prefieren además los que también se conformen a la fórmula IV



15. donde R, R³, p y q tienen el significado que se les ha asignado antes, mientras que R⁵ denota un radical hidrocarburico alifático que tiene a lo menos 3 átomos de carbono y a lo sumo 6.

Estos politióles son, por lo general, substancias conocidas y se preparan con facilidad por esterificación

20. parcial o completa de un poliol $\left[\text{R} \right] \left[\text{OH} \right]_{(p+q)}$ con un ácido mercaptocarboxílico HOOC-R³-SH. El ácido mercaptocarboxílico es de preferencia el ácido tioglicólico, el ácido 2-mercaptopropiónico, el ácido 3-mercaptopropiónico o mezclas respectivas, aunque pueden usarse

383286



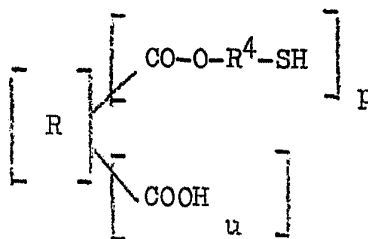
también otros ácidos mercápticos, como el ácido mercaptounde-
cílico, el ácido mercaptoestearico y el ácido o-mercaptoben-
zoico.

5. Los polioles aptos para el uso como materiales de
partida incluyen el glicerol, el 1,1,1-trimetiloletano, el
1,1,1-trimetilolpropano, el hexan-1,2,5-triol, el hexan-
-1,2,6-triol, el pentaeritritol, el dipentaeritritol, el
manitol, el sorbitol, el alcohol polivinílico, los copolí-
meros de estireno y alcohol alílico, los ésteres o acetales
10. polivinílicos parcialmente hidrolizados y los polímeros y
copolímeros de acrilato, metacrilato e itaconato de hidroxi-
alquilo.

Los más preferidos son los ésteres politiólicos
de la fórmula IV en que q es cero.

15. Otra clase preferida de los ésteres politiólicos
es la de los de la fórmula

20.



v

en que R y p tienen el mismo significado que se les ha
asignado antes; R⁴ representa un grupo alquilénico, tal como

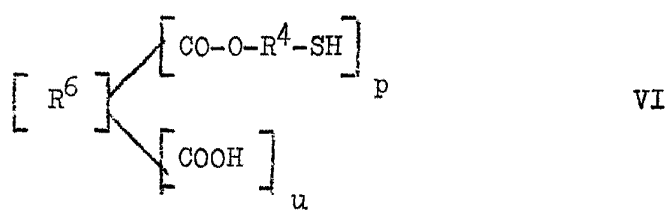
= 9 =
383286



uno de la fórmula C_nH_{2n} (donde n es un número entero por valor de 2 a lo menos y puede alcanzar hasta 9 ó aún 12), y es especialmente $-CH_2CH_2-$ o $-CH_2CH(CH_3)-$; y u es 0 ó 1.

Se prefieren además los politioles que tienen la

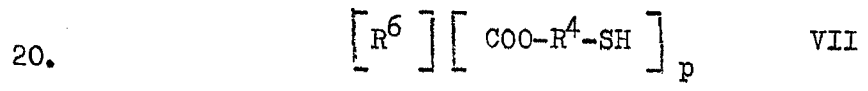
5. fórmula



10. en la que R^4 , p y u tienen el mismo significado que se les ha asignado antes, mientras que R^5 denota un radical hidrocarbúrico que contiene de 3 a 60 átomos de carbono.

Estos politioles son también, por lo general, substancias conocidas y se preparan con facilidad por esteri-

15. ficación parcial o completa de un ácido policarboxílico $R(COOH)_{(p+u)}$ con un hidroxitiol $HO-R^2-SH$. Se prefieren asimismo los ésteres que resultan de la esterificación completa, es decir, los de la fórmula



Los ácidos policarboxílicos que pueden utilizarse

= 10 =

383286



- como materiales de partida incluyen el ácido cítrico, el ácido tricarbálico, el ácido melítico, el ácido trimelítico, el ácido piromelítico, el ácido linoléico trimerizado y los polímeros o copolímeros de ácidos y anhídridos monoetilénicamente insaturados, como el ácido acrílico, el ácido metacrílico y el anhídrido maléico.
- 5.

- Los politioles pueden usarse solos o en asociación con aminoplastos, polimercaptanos poliméricos, resinas epóxicas (o sea sustancias que contienen por término medio más de un grupo 1,2-epoxídico por molécula), resinas acrílicas, con inclusión de los polímeros y copolímeros de ésteres de acrilato (por ejemplo, acrilatos de etilo, de n-butilo y de 2-hidroxi-etilo) y acrilamida o poliisocianatos, con inclusión de prepolímeros, por ejemplo prepolímeros de un poli-(oxialquilen)glicol y un diisocianato aromático o de un poli-(oxialquilen)triol y un diisocianato alifático.
- 10.
- 15.

- Polimercaptanos poliméricos particularmente útiles para usar con los ésteres politiólicos son los ésteres o éteres que tienen a lo menos dos grupos mercaptánicos por molécula y que presentan:
- 20.

- (a) un radical de un alcohol polihídrico,
 - (b) ligadas a este radical, a lo menos dos cadenas poli-(oxialquilénicas) y
 - (c) ligados por átomos de oxígeno a átomos de carbono de dichas cadenas poli-(oxialquilénicas), a lo menos
- 25.

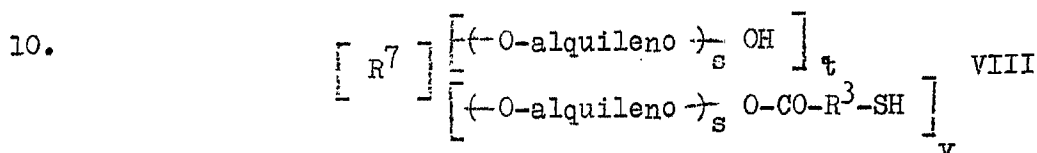
383286



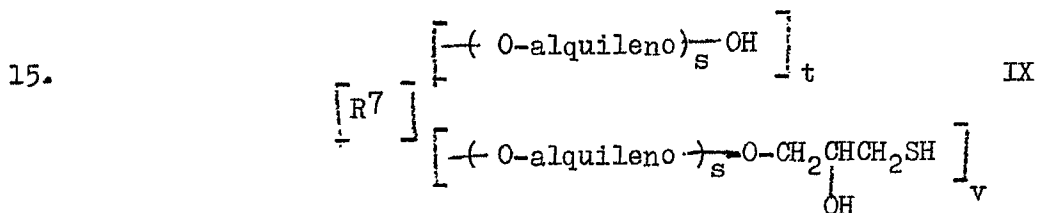
dos radicales tomados del grupo que comprende un radical acílico de un ácido carboxílico alifático provisto de tiol, y un radical, después de separar un grupo hidroxílico, de un alcohol alifático provisto de tiol,

5. los cuales ésteres o éteres tienen un peso molecular de 400 a lo menos y 10,000 a lo sumo.

Ejemplos de tales ésteres y éteres son los de la fórmula



o de la fórmula



en las que

20. R^7 representa un radical alifático que contiene a lo menos 2 átomos de carbono,

cada grupo de "alquileno" contiene una cadena de 2 átomos de carbono a lo menos y 6 átomos de carbono a lo sumo entre los átomos de oxígeno consecutivos indicados,

= 12 =

383286



s denota un número entero, que puede tener valores diferentes en cada cadena,

y denota un número entero por valor de 2 a lo menos y de 6 a lo sumo,

5. t denota 0 o un número entero positivo tal que (t + v) vale a lo sumo 6 y

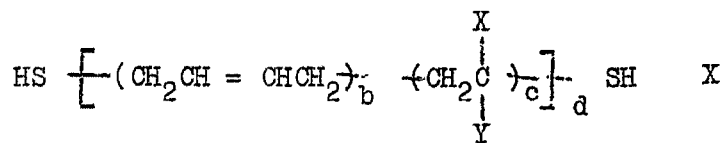
R₃ tiene el mismo significado que se le ha asignado antes,

en especial los ésteres y los éteres de este tipo que tienen un peso molecular de 1,000 a 5,000.

10. Dichos ésteres y éteres se hallan en el comercio.

Otros polimercaptanos poliméricos que pueden usarse con los éteres politiólicos de este invento incluyen los homopolímeros o copolímeros de butadieno o metilbutadieno

15. que tienen grupos -SH unidos directamente a átomos de carbono del polímero, como los que contienen estructuras de la fórmula



20. en la que

b y d son cada uno un número entero positivo tal que el polímero tenga un peso molecular medio de 1,000 a lo menos y 10,000 a lo sumo,

c es cero o un número entero positivo,

383286



X representa hidrógeno o metilo e

Y representa $-\text{CN}$, $-\text{COOH}$, $-\text{CONH}_2$, $-\text{COOZ}$, $-\text{C}_6\text{H}_5$
o $-\text{OCOZ}$ (donde Z es un grupo alquílico de 1 a 8 átomos de
carbono).

5. Los polibutadienos de este tipo con terminación
tiólica se hallan también disponibles en el comercio.

Pueden usarse asimismo polimercaptanos no poliméri-
cos, tales como los bis-(tioglicolatos) y bis-(3-mercaptopro-
pionatos) de etilenglicol y propilenglicol.

10. Muchos de los ésteres politiólicos utilizados en el
procedimiento de este invento son insolubles en agua, pero
pueden aplicarse en forma de dispersiones o emulsiones acuosas.
De preferencia, los politioles se aplican a las telas y a las
prendas de vestir en disolventes orgánicos; por ejemplo,

15. alcoholes, cetonas inferiores como ^{la} etilmetilcetona, benceno
e hidrocarburos halogenados, en especial hidrocarburos clora-
dos y/o fluorados que contengan a lo sumo 3 átomos de carbono,
tales como los disolventes para la limpieza en seco, tetraclo-
ruro de carbono, tricloroetileno y percloroetileno.

20. La cantidad de politiol utilizado depende del efecto
que se desee. Para la mayoría de los fines, se prefiere de
0,5 a 15% en peso respecto al material tratado. La estabili-
zación de los géneros de punto exige de ordinario de 1 a 10%
en peso de la resina. En las telas tejidas puede lograrse

25. un nivel alto de resistencia al encogimiento, fijación de los



383286

pliegues y resistencia importante al arrugamiento con cantidades bastante menores, en especial de 1 a 5% en peso. El tacto del material tratado dependerá, desde luego, de la cantidad de politiol que se emplea y por simple experimentación puede determinarse con facilidad la cantidad mínima de politiol necesaria para impartir el efecto deseado. Influye además en la cantidad de politiol necesaria la estructura de la tela.

- Los efectos deseados no son siempre plenamente
10. asequibles hasta que el politiol se ha curado fundamentalmente sobre el material. A las temperaturas ordinarias, esto puede necesitar de 5 a 10 días o aún más. La reacción de curado puede, sin embargo, acelerarse considerablemente con el uso de un catalizador y por lo general se prefiere añadir
15. el catalizador al material en tratamiento al mismo tiempo que se aplica el politiol, aunque se le puede añadir antes o después, si se desea. El tiempo de curado puede regularse eligiendo un catalizador apropiado, y la elección del tiempo de curado dependerá de la aplicación particular del procedimiento de este invento. Los catalizadores pueden ser bases
20. orgánicas o inorgánicas, secantes, agentes de curado oxidantes y catalizadores de radicales libres, como azodiisobutironitrilo, peróxidos e hidroperóxidos o combinaciones de éstos. En calidad de bases orgánicas cabe usar aminas primarias o secundarias,
25. en especial las alcanolaminas inferiores, como la mono- y

383286



la di-etanolamina, y las poliaminas inferiores, como la etilendiamina, la dietilentriamina, la trietilentetramina, la tetraetilenpentamina, la propan-1,2-tiamina, la propan-1,3-diamina y la hexametilendiamina. En calidad de bases inorgánicas

5. pueden usarse los óxidos e hidróxidos solubles en agua (por ejemplo, el hidróxido sódico) y también el amoníaco. Ejemplos de secantes apropiados son los naftenatos de calcio, cobre, hierro, plomo, cerio y cobalto. Ejemplos de peróxidos e hidroperóxidos que pueden usarse son el hidroperóxido de cumeno, el hidrperóxido de butilo terciario, el peróxido de dicumilo, el peróxido de dioctanoilo, el peróxido de dilaurilo, el peróxido de metiletiloetona, el peróxidicarbonato de diisopropilo y el peróxido de clorobenzoilo. Otros tipos de catalizadores incluyen el azufre y los compuestos orgánicos
10. provistos de azufre en los que el azufre no está exclusivamente presente en los grupos mercaptánicos; por ejemplo, mercaptobenzotiazoles o sus derivados, ditiocarbamatos, sulfuros de tiuramo, tioureas, bisulfuros, disulfuros de alquil-xantógeno o xantatos de alquilo.
- 15.
20. Las fibras y las telas se tratan preferentemente con pH superior a 7 (por ejemplo, de 7,5 a 12): en condiciones ácidas, los politioles tienden a curar más despacio.

- La cantidad de catalizador que se usa puede variar ampliamente. No obstante, en general se requiere de 0,1 a
25. 5%, y preferentemente de 1 a 10%, en peso, respecto al peso de politiol utilizado, aunque cabe utilizar cantidades

383286



mayores.

Se contribuye también al curado del politiol utilizando temperaturas elevadas y si se requieren resultados especialmente rapidos pueden usarse temperaturas en la

5. escala de 30° a 180°C. La humedad alta tiende también a acelerar el curado en presencia de catalizadores.

El politiol, y el catalizador si se desea, pueden aplicarse al material queratinoso de manera convencional. Por ejemplo, cuando han de tratarse cintas de lana peinada

10. o tela, puede usarse la impregnación por fulardeo o sumersión del material en un baño. Si han de tratarse prendas o piezas de indumentaria, es conveniente rociarlas con el politiol y más conveniente todavía voltear las prendas en una solución del politiol. Para este último método resulta particularmente

15. útil efectuar el proceso en una máquina de limpieza en seco.

Si se precisa un tratamiento de resistencia al encogimiento, suele ser más conveniente aplicar el politiol a la tela, aunque, como se ha indicado antes, se le puede aplicar a las fibras en forma, por ejemplo, de peinados o de

20. mecha de carda. La tela puede "aplanarse" antes o después del tratamiento con el politiol y por este medio la tela, además de conservar fundamentalmente las dimensiones originales, conservará también su aspecto liso y plano durante el uso y después del lavado. Cabe señalar, sin embargo, que el

25. aplanamiento puede no ser necesario ni siquiera deseable con

383286

= 17 = 18 =



383286

politiol pueden aplicarse a las prendas fruncidas o con pliegues agentes que bloqueen los grupos tiólicos de la lana (por ejemplo, formaldehído o aldehídos superiores).

- Un método preferido para aplicar el politiol con el fin de lograr un efecto de planchado duradero comprende tratar una prenda queratinosa confeccionada o una pieza de indumentaria que tienen ya los fruncidos o pliegues deseados con el politiol disuelto en un disolvente orgánico. En este método es esencial que el politiol se aplique en un disolvente orgánico, pues el tratamiento con sistemas acuosos únicamente serviría para eliminar los pliegues o fruncidos ya fijados en la tela.
5. 10.

- Otro método, que atañe primordialmente a la producción tan solo de pliegues o fruncidos de planchado duradero, comprende impregnar la tela con el politiol en la zona donde ha de fijarse un fruncido o pliegue, aplicar éstos y mantener la tela en esta posición mientras se aplican calor y presión.
- 15.

- Otro método más para aplanar y dar resistencia al encogimiento a las telas queratinosas comprende tratar la tela con un agente fijador y fijarla en configuración plana por calentamiento de la tela estando húmeda, impregnación de la tela con una emulsión o dispersión acuosa del politiol y un catalizador, secado y calentamiento de la tela y curado del politiol. Por último, se confeccionan con la telas las prendas y se aplican a ellas pliegues o fruncidos,
20. 25.

383286



si se desea, por vaporización en presencia de un agente fijador (como el sesquisulfito de monoetanolamina).

5. La fijación de la tela, tanto si se efectua antes como después del tratamiento con el politiol, puede realizarse utilizando cualquiera de los métodos conocidos; por ejemplo mediante agentes fijadores como los agentes reductores, las bases, el agua y el vapor recalentado. El agente fijador usado con mayor frecuencia es el sesquisulfito de monoetanolamina, que se puede utilizar en asociación con un agente imbibidor (por ejemplo, urea).

10. Las composiciones utilizadas en el procedimiento de este invento pueden contener agentes contra el ensuciamiento, antiestáticos, bacteriostáticos, contra la putrefacción, contra la inflamación y humectantes. Asimismo pueden contener repulsores del agua (como cera de parafina) y aclaradores ópticos fluorescentes.

15. El invento se ilustra a continuación haciendo referencia a los ejemplos que siguen. A menos que se advierta otra cosa, las partes y los porcentajes se entienden en peso.

20. La muestras de tela tratadas se lavaron a 40°C por una hora en una lavadora English Electric Reversomatic, en solución acuosa que contenia, por litro, 2 g de escamas de jabón y 0,8 g de carbonato sódico anhidro, utilizando una relación de baño/muestra de 30:1 aproximadamente. Las mues-

25.

383286



5. tras se lavaron en agua fria, se voltearon en la máquina y se secaron por 30 minutos en un secador volteador Parnall, a todo calor. El encogimiento se midió como la diferencia de dimensiones de la tela antes y después del lavado. El encogimiento superficial se calculó a base de las mediciones del encogimiento lineal.

Los politioles empleados se prepararon así:

10. Se calentó en reflujo y en atmósfera de nitrógeno, de manera que se arrastrara el agua formada durante la reacción, una mezcla de glicerol (184 g), ácido tioglicólico (552 g), ácido toluen-parasulfónico (4 g) y percloroetileno (500 cc). En el curso de 5 horas se recogieron 104 cc de agua (cantidad calculada, 108 cc); el producto se separó parcialmente del percloroetileno con el enfriamiento. Luego se excluyó el disolvente, se lavó el producto con agua y se le secó, lo que dió 600 g de un tris-(tioglicolato) de glicerol fundamentalmente puro, constituido por un líquido límpido con un contenido tiólico de 8,88 equivalentes por kg (en teoría, 8,93 equivalentes por kg).

20. De manera semejante se prepararon los materiales siguientes: tris-(tioglicolato) de 1,1,1-trimetilolpropano (contenido de tiol, 7,45 equivalentes por kg; en teoría, 8,43), tris-(tioglicolato) de 1,1,1-trimetiloletano (contenido de tiol, 8,30 equivalentes por kg; en teoría, 8,78), tris-

25. -(tioglicolato) de hexan-1,2,6-triol (contenido de tiol,



383286

- 7,72 equivalentes por kg; en teoría, 8,40), tetraquis-(tioglicolato) de dipentaeritritol (contenido de tiol, 7,30 equivalentes por kg; en teoría, 7,27), tris-(2-mercaptopropionato) de glicerol (contenido de tiol, 7,58 equivalentes por kg;
5. en teoría, 8,43) y el tioglicolato de un copolímero de estirano y alcohol alílico. El copolímero de estireno y alcohol alílico tenía un peso molecular medio de 1600 y contenía 5,35 grupos hidroxílicos por molécula media. El éster tenía un contenido de tiol de 2,15 equivalentes por kg,
10. o sea alrededor del 80% del valor calculado para un pentaquis-(tioglicolato). El tetraquis-(tioglicolato) y el tetraquis-(3-mercaptopropionato) de pentaeritritol, lo mismo que el hexaquis-(tioglicolato) y el hexaquis-(3-mercaptopropionato) de dipentaeritritol, se hallan disponibles en el comercio.
15. Se calentó en reflujo por 16 horas, bajo nitrógeno y de manera que se separara el agua formada durante la reacción (7,6 cc), una mezcla de Empol 1043 (100 g), 2-mercaptoetanol (26 cc, 29,5 g), ácido paratoluensulfónico (1 g) y percloroetileno (150 cc). Se lavó la solución con agua y se la fraccionó,
20. lo que dio 111 g de un líquido oleoso, de color amarillo pálido y con un contenido de tiol de 2,20 equivalentes por kg (en teoría, alrededor de 2,8 equivalentes por kg).
- En lugar del percloroetileno pueden usarse otros disolventes; por ejemplo, el tolueno.
25. "Empol 1043" denota un ácido graso de C_{18} , insatura-



383286

do y trimerizado, con un peso molecular de 800% aproximadamente y un contenido de carboxilo de 3,42 equivalentes por kg; lo expende la Unilever-Emery N.V., de Gouda, Holanda.

- En uno de los Ejemplos, un politiol de este invento
5. se aplica en forma de emulsión acuosa. Las emulsiones que contienen el politiol disperso en una fase acuosa, un agente emulgente (como un aducto de una amina alifática primaria de cadena larga y óxido de etileno) y, optativamente, un coloide protector (como carboximetilcelulosa sódica o la sal sódica
10. de un copolímero de acetato de vinilo y anhídrido maleico) son particularmente aptas para realizar el tratamiento del material queratinoso.

EJEMPLO I

- La tela utilizada fue una franela de lana de
15. unos 170 g por metro cuadrado; el pH de su extracto acuoso era 3,1. Se fulardó la franela con una solución al 3% del politiol en tricloroetileno, la cual contenía 10% de monoetanolamina respecto al peso de politiol, de modo que la absorción de politiol/^{fuera}del 8% y la de monoetanolamina fuera
20. respectivamente de 0,8%. La solución contenía también 5% de etanol, para completar la disolución de la monoetanolamina. Luego se secó la franela a 50°C en un horno con circulación de aire y se la guardó a la temperatura ambiente con



383286

libre acceso del aire. Periódicamente se examinaron las muestras respecto al encogimiento. Se sometió también a este lavado severo, pero sin tratamiento previo con politiol, una muestra de franela. La tabla I muestra los resultados obtenidos.

Tabla I

		Encogimiento superficial (%) por el lavado después de curado por (días)			
		1	2	4	8
10.	Sin tratamiento	20,0	20,5	22,6	21,3
	Con tratamiento de:				
	tris-(tioglicolato) de glicerol	8,5	11,3	10,3	
15.	tris-(tioglicolato) de 1,1,1-trimetiloletano	8,9	8,0		5,0
	tris-(tioglicolato) de 1,1,1-trimetilolpropano		14,3		9,4
	tris-(tioglicolato) de hexan-1,2,6-triol		11,5		9,4
20.	éster tris-(2-mercaptoetílico) de "Empol 1043"	14,5			12,2

EJEMPLO II

Se repitió la prueba que se ha descrito en el Ejemplo I, utilizando otros politioles. La franela de lana usada fue semejante a la del Ejemplo I, pero el pH de su extracto acuoso fue de 7,0. Se añadió etanol a la solución tricloroeti-

24 =

383286



lénica unicamente cuando se usó monoetanolamina como catalizador.

TABLA II

	Encogimiento superficial (%) al cabo de (días)		
	1	2	8
Sin tratamiento	22,5	22,2	22,2
Con tratamiento de:			
tetraquis(tioglicolato) de pentaeritritol	7,7		9,3
tetraquis(tioglicolato) de dipentaeritritol	14,5		8,7
hexaquis(tioglicolato) de dipentaeritritol		10,5	7,3
hexaquis(3-mercaptopropionato) de dipentaeritritol			13,1
tris-(tioglicolato) de aceite de ricino		11,3	7,4
poli-(tioglicolato) de estireno y alcohol alílico		15,0	12,7
tris-(tioglicolato) de glicerol ^{1,2,}	10,0		10,7
tris-(tioglicolato) de glicerol ^{1,3,}	15,0		
tris-(2-mercaptopropionato) de glicerol ^{1,2,}			10,7
tris-(tioglicolato) de glicerol ^{1,4,}	17,3	16,8	14,6
tetraquis-(tioglicolato) de pentaeritritol ⁵⁾	14,5		12,6
tetraquis-(tioglicolato) de pentaeritritol ⁶⁾	15,9	14,5	9,4
tetraquis-(tioglicolato) de pentaeritritol ⁷⁾	16,8		7,9
tris-(tioglicolato) de 1,1,1-trimetilolpropano ⁶⁾	19,2		6,4
tris-(tioglicolato) de 1,1,1-trimetilolpropano ⁷⁾	18,6	18,6	5,0
hexaquis-(tioglicolato) de manitol ^{1,2)}			15,5

= 24a =

383286



- 1 la absorción de politiol fue del 3%
- 2 la absorción de monoetanolamina fue de 0,3%
- 3 el catalizador fue 1,2% de naftenato cálcico (que contenía 5% de Ca)
5. 4 el catalizador fue 0,3% de disulfuro de tetrametil-tiuramo
- 5 el catalizador fue 0,16% de dietilentriamina
- 6 el catalizador fue 0,8% de disulfuro de diisopropil-xantógeno
10. 7 el catalizador fue 0,8% de disulfuro de tetrabutiltiuramo

383286

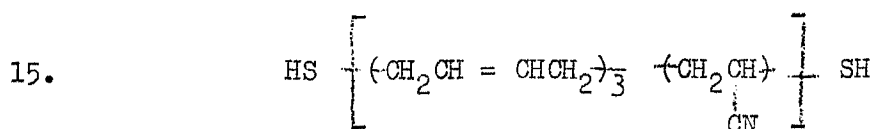


EJEMPLO III

Este ejemplo ilustra el uso de un polimercaptano de este invento con otro tipo de polimercaptano o con una resina epóxida. Se siguió el procedimiento descrito en el Ejemplo II y los resultados se exponen en la Tabla III.

"Tiol A" denota el bis-(tioglicolato) de un polioxi-propilenglicol con un peso molecular medio de 2000.

"Tiol B" denota "Hycar MTBN" de la B.F. Goodrich Chemical Co. Según los fabricantes, tiene un peso molecular medio de 1700 aproximadamente y en un polímero de terminación tiólica que contiene por molécula media alrededor de 21 unidades butadiénicas y 7 unidades acrilonitrílicas. Comprende estructuras que pueden ser representadas por la fórmula



"Resina epóxida A" denota un éter poliglicidílico de 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano que tiene un contenido de 1,2-epóxido de 5 a 5,2 equivalentes por kg.



Tabla II
383286

Ester	%	Correactivo	%	Catalizador	%	Encogimiento superficial (%) al de (días)		
						1	2	8
tris-(tioglicolato) de glicerol	6	bis-(tioglicolato) de etilenglicol	2	monoetanol amina	0,8	14,0	11,2	8,8
tris-(tioglicolato) de glicerol	6	Tiol A	2	monoetanol amina	0,8	12,6	10,8	
tetraquis-(tioglicolato) de pentaeritritol	6	bis-(3-mercaptopropionato) de etilenglicol	2	dietilen triamina	0,16		13,1	12,2
tetraquis-(tioglicolato) de pentaeritritol	2	Tiol B	1	ninguno	-	14,0		10,3
tetraquis-(tioglicolato) de pentaeritritol ⁺	2	Tiol B	1	ninguno	-	9,3	9,3	6,9
tetraquis-(tioglicolato) de pentaeritritol	1,5	Resina epóxida A	1,5	dietilen-triamina	0,06	9,8		9,8

⁺ las muestras tratadas se curaron por calentamiento a 150°C durante 5 minutos, antes de guardarlas.



EJEMPLO IV

- Su fulardeó hasta el 300% de absorción mecha gruesa de lana con una solución en percloroetileno de tris-(tioglicolato) de 1,1,1-trimetilolpropano y metanolamina, de manera que la absorción de politiol fuera del 8% y la de monoetanolamina de 0,8%. Se secó la mecha a 70°C por 30 minutos y se la dejó reposar en contacto con el aire. La eficacia del tratamiento se juzgó midiendo el encogimiento de muestras de la mecha que se produjo al lavarlas (encerradas en bolsas de algodón) por el procedimiento normal. La mecha sin tratamiento, después de lavada al cabo de 2 días y al cabo de 8 días se encogió en el 28,0 y ^{el}28,3%, mientras que los resultados para la mecha tratada fueron de 15,0 y 15,5%.

15. EJEMPLO V

Se preparó de la manera que a continuación se expone una emulsión acuosa que contenía tetraquis-(tioglicolato) de pentaeritritol:

20. Se disolvió en agua a 70-80°C carboximetilcelulosa sódica (1 g), se añadieron a la solución, que se había dejado enfriar, 100 g del politiol y 10 g de un emulgente aniónico (un aducto de 1 mol de una mezcla de aminas n-alquílicas primarias que contenían 16 a 18 átomos de carbono en la

= 28 =

383286



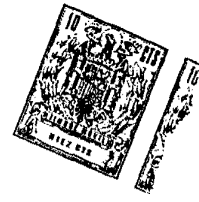
molécula con 70 moles de óxido de etileno) y se agitó todo ello por 5 minutos con un agitador rápido.

- Una parte de 12 g de esta emulsión se diluyó con 276 g de agua y, como catalizador, con 12 g de una solución acuosa al 1% de dietilentriamina y se la fulardeó sobre franela de lana de la manera que se ha descrito en el Ejemplo II; luego se dejó curar el tiol. La absorción de tiol fue del 2%, mientras que la de dietilentriamina fue de 0,04%. La franela de lana, lavada al cabo de 1 día de curado a la temperatura del ambiente, se encogió solamente en 9,8%.
- 5.
- 10.

En un segundo experimento, se preparó una emulsión como la descrita antes, pero substituyendo el tetratiol por un peso igual de "Tiol B".

- Cuatro gramos de la emulsión de "Tiol B" se mezclaron con 12 g de la emulsión de tetraquis-(tioglicolato) de pentaeritritol, 12 g de solución acuosa al 1% de dietilentriamina y 272 g de agua y se fulardeó la mezcla sobre lana de la manera que se ha descrito antes en este Ejemplo. Luego se curó la tela por un día a la temperatura del ambiente y se la lavó, con lo que el encogimiento superficial fue de 8,3% solamente.
- 15.
- 20.

383286



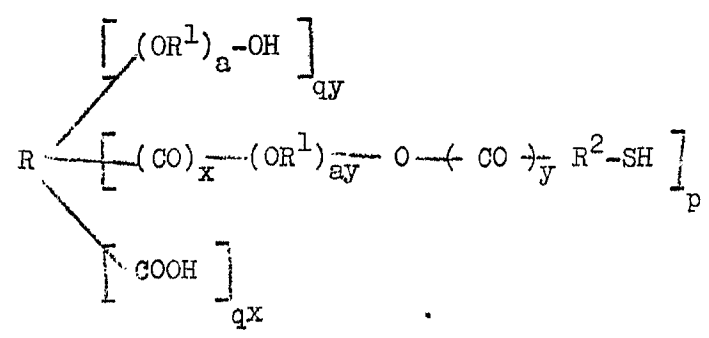
REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patente británica nº 43478/69 depositada el 2.9.69 y completada el

5. 1. Procedimiento para modificar el material queratinoso, caracterizado por:

(1) tratarse el material con un éster politiólico de la fórmula

10.

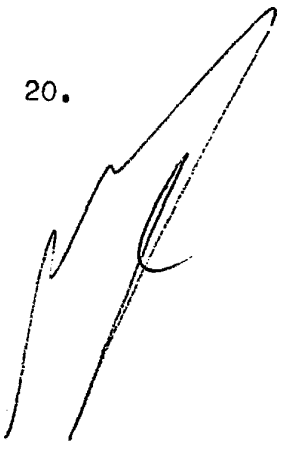


15.

en la que
R representa un radical hidrocarbúrico que contiene a lo menos 3 átomos de carbono y a lo sumo 60 átomos de carbono,

20.

R¹ representa un grupo alquilénico que contiene a lo menos 2 y a lo sumo 6 átomos de carbono,
R² representa un radical hidrocarbúrico,



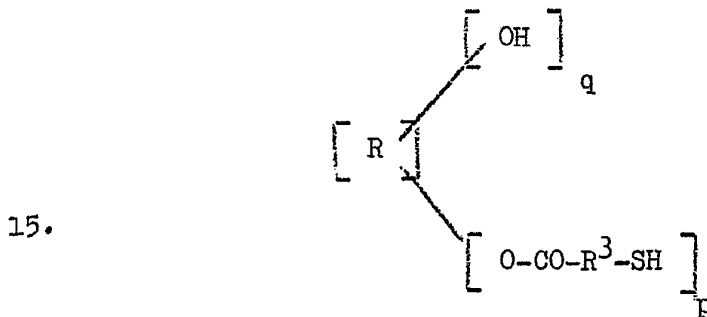
= 30 =

383286



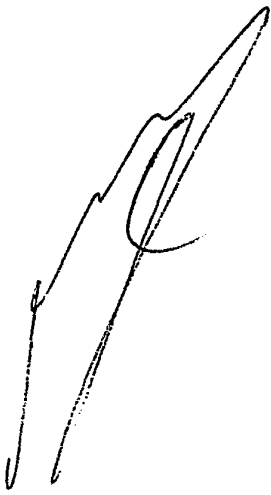
5. a , x e y , en cada una de las cadenas p , representan individualmente 0 ó 1, con la salvedad de que x e y son desiguales,
 p es un número entero por valor de 3 a lo menos y de 6 a lo sumo,
 q es 0 ó un número entero positivo por valor de 3 a lo sumo,
y $(p + q)$ es 6 a lo sumo; y
(2) curarse el éster poliotiólico sobre el material.

10. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que el éster poliotiólico tiene la fórmula



en la que

20. R^3 es un grupo alquilen-hidrocarbúrico, especialmente uno de la fórmula $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ o $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ y
 R , p y q tienen el significado que se les ha atribuido en la reivindicación 1.

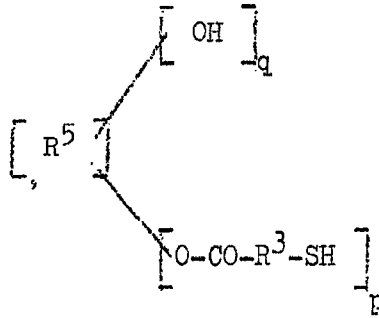


383286



3. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado en que el éster politiólico tiene la fórmula

5.



10. en la que

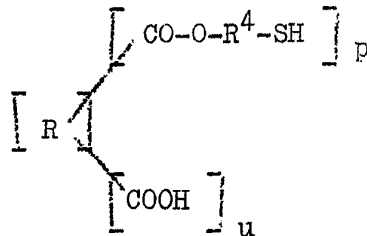
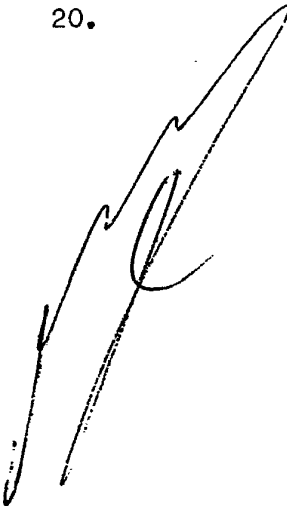
R⁵ denota un radical hidrocarbúrico alifático con 3 átomos de carbono a lo menos y 6 átomos de carbono a lo sumo,

15.

R³ tiene el significado que se le ha atribuido en la reivindicación 2 y p y q tienen el significado que se les ha atribuido en la reivindicación 1.

4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que el éster politiólico tiene la fórmula

20.





383286

en la que

R tiene el significado que se le ha atribuido en la reivindicación 1,

5. R⁴ representa un grupo alquilénico, en especial uno de la fórmula -CH₂CH₂- ó -CH₂CH(CH₃)-,

p tiene el significado que se le ha asignado en la reivindicación 1 y

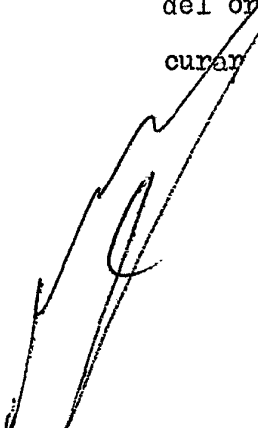
u es cero o 1.

10. 5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por usarse de 0,5 a 15% en peso del éster politiólico respecto al peso del material queratinoso tratado.

15. 6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por aplicarse también un catalizador para curar el politiol.

7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por tratarse fibras queratinosas con el politiol a pH de 7,5 a 12.

20. 8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por calentarse a temperatura del orden de 30 a 180°C el material queratinoso tratado, para curar el politiol.



= 33 =

383286



9. Procedimiento para modificar el material queratinoso.

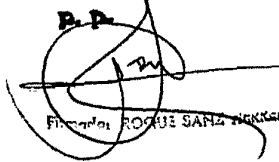
Según se describe y reivindica la presente memoria descriptiva que consta de 33 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

5.

Madrid, a 1 de Septiembre de 1970

p.a.

JAIMÉ ISERN


FRENCH REPUBLIC