

CAS ARL 160/E

SECCION SUIZA
CLASIFICACION
CLAS. D 06
SUBCLAS. M



385533
P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

385533

por "PROCEDIMIENTO PARA MODIFICAR EL MATERIAL QUERATINOSO"
a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, residente
en BASILEA (Suiza), y de la firma británica I.W.S. NOMINEE
COMPANY LIMITED, residente en Carlton Gardens, LONDRES (In-
glaterra).

= . . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a un procedimiento para
modificar el material queratinoso y, en especial, a un pro-
cedimiento para volver el material resistente al encogimiento,
asi como a un procedimiento para impartirle características
5. de planchado duradero.

Se conoce una serie de procedimientos anticontrac-
tivos para el material queratinoso, algunos de los cuales
comprenden la aplicación de una resina al material, que puede
hallarse en forma de tela o de fibra. Los procedimientos
10. anticontractivos estabilizan las dimensiones de los materiales



385533

queratinosos contra el encogimiento por afieltramiento.

- Se conocen también procedimientos de planchado duradero para el material queratinoso y muchos de ellos se emplean resinas iguales o semejantes a las que se utilizan en los procedimientos anticontractivos. 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 forma de pliegues o plisados. En otros, 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 los efectos de la agitación en presencia de soluciones acuosas. La forma deseada puede impartirse al material antes o después del tratamiento con la resina, por métodos bien conocidos, que implican el uso de agentes de aplicación, tales como agua, agentes reductores y bases.
- 5.
- 10.
- 15.

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

385533



planchado duradero y anticontractivos.

Se ha descubierto ahora que ciertos ésteres que contienen grupos de mercaptano (-SH) pueden usarse con buen resultado en los procedimientos de planchado duradero y anticontractivos y no imparten tacto desagradable al material tratado. Estos ésteres curan, es decir, experimentan reacción, sobre la fibra queratinosa, al parecer por sus grupos mercaptánicos, y se ha comprobado además que la rapidez de curado puede regularse en gran parte por la selección del catalizador apropiado,

En consecuencia, este invento proporciona un procedimiento para modificar el material queratinoso, el cual comprende:

(1) tratar el material con un éster que contenga a lo menos dos grupos mercaptánicos por molécula y que sea producto de la reacción de:

(a) a lo menos un ácido monomercaptomonocarboxílico o un alcohol monomercaptomonohídrico,

(b) a lo menos un compuesto que contenga, molécula, a lo menos dos grupos de hidroxilo alcohólicos o a lo menos un grupo de 1,2-epóxido,

y

(c) a lo menos un compuesto que contenga, por molécula, a lo menos dos grupos de ácido carboxílico o un anhídrido respectivo,



385533

(2) curar el éster sobre el material.

El invento proporciona también material queratinoso que lleva encima un éster tal como se ha expuesto, en estado curado o todavía curable.

5. El tratamiento según este invento, tanto si es para lograr resultados anticontractivos como para lograr resultados de planchado duradero, proporciona fibras o prendas que resisten al lavado de las máquinas y conservan todavía sus dimensiones y formas originales. El material tratado tiene también buena recuperación del arrugamiento, lo cual es un atributo importante en las telas utilizadas para pantalones, que tienen fuerte tendencia a arrugarse en las zonas de la rodilla y del dorso de la rodilla. Como es lógico, la resistencia al arrugamiento es una ventaja importante en muchas prendas.
- 10.
- 15.

Los ésteres polimercaptánicos utilizados en el procedimiento según este invento, además de inhibir o impedir la contracción por afieltramiento, inhiben o impiden también la contracción por relajación, que es un problema importante que afecta a los géneros de punto.

20.

La expresión "material queratinoso", tal como se usa en toda esta descripción, incluye todas las formas de fibras o telas queratinosas y las prendas hechas de ellas, por ejemplo vellón, peinados, cintas de carda, borras, filamentos, hilos, telas de pelo, telas sin tejer, telas

25.



- tejidas y géneros de punto. En la mayoría de los casos el tratamiento se aplica a las telas o a las prendas confeccionadas, aunque es perfectamente factible, y puede ser deseable en algunas circunstancias, hacer resistentes al encogimiento las fibras, por ejemplo en forma de peinados. El material que ha de tratarse puede estar constituido enteramente por fibras queratinosas o por mezclas de estas fibras con material sintético fibroso y filamentosos, tal como poliamidas, poliésteres y poli-(acrilonitrilo), y con material celulósico natural y celulósico regenerado. En general, sin embargo, el material debe contener a los menos 30% en peso de fibras queratinosas y los mejores resultados se obtienen con material que contenga fundamentalmente 100% de fibra queratinosa
5. El material queratinoso puede ser natural o regenerado; de preferencia, aunque no necesariamente, es la lana de oveja. También puede derivarse de la alpaca, de la cachemira, del mohair, de la vicuña, del guanaco, del peso de camello y de la llama o de mezclas de estos materiales con lana de oveja.
10. Para preparar ésteres que contengan dos o más grupos mercaptánicos por molécula a partir de un ácido monomercaptomonocarboxílico o de un alcohol monomercaptomonohídrico es necesario hacer reaccionar dicho ácido o dicho alcohol con un compuesto que tenga dos o más grupos hidroxílicos o dos o más grupos carboxílicos, respectivamente, por
- 15.
- 20.
- 25.



molécula. No obstante, como apreciarán los expertos en la técnica de preparar poliésteres, no deben usarse cantidades excesivas de compuestos que contengan más de dos grupos hidroxílicos o carboxílicos, porque podría producirse gelación.

5.

Los polimercaptanos preferidos para usar en el procedimiento según este invento son los ésteres que contienen por término medio tres a lo menos, y de preferencia seis a lo sumo, grupos mercaptánicos por molécula y que presentan de ordinario un peso molecular medio entre 400 y 10,000; pero, si se desea, pueden usarse ésteres con un peso molecular medio hasta 20,000 o incluso 40.000.

10.

Tales ésteres pueden ser los obtenibles por reacción, en el orden de sucesión que se desee, de

15.

(a) un ácido monomercaptomonocarboxílico o un alcohol monomercaptomonohídrico,

(d) un compuesto que contenga dos, pero no más de dos, grupos de hidroxilo alcohólicos por molécula y

(e) un compuesto que contenga, por molécula, a lo menos

20.

tres grupos de ácido carboxílico o de un anhídrido respectivo.

Si se desea, los componentes (d) y (e) pueden hacerse reaccionar para formar un éster con terminación hidroxílica o carboxílica y luego se esterifica éste con (a).

25.

Del mismo modo, pueden emplearse ésteres obtenibles

385533



por reacción, en el orden de sucesión que se quiera, de

- (a) un alcohol monomercaptomonohídrico o un ácido monomercaptomonocarboxílico,
- (f) un compuesto que contenga a lo menos tres grupos de hidroxilo alcohólico por molécula y
- 5. (g) un compuesto que contenga por molécula dos, pero no más de dos, grupos de ácido carboxílico o de un anhídrido respectivo.

- Asimismo, si se desea, los componentes (f) y (g) pueden hacerse reaccionar para formar un éster con terminación carboxílica o hidroxílica y luego se esterifica éste con (a).
- 10.

- Además, pueden utilizarse dos o más ácidos monomercaptocarboxílicos, dos o más alcoholes monomercaptomonohídricos, dos o más alcoholes o dos o más ácidos y/o sus anhídridos.
- 15.

Otros ésteres a los que puede recurrirse en el procedimiento de este invento son los obtenibles por reacción, en el orden de sucesión que se quiera, de

- (a) un ácido monomercaptomonocarboxílico o un alcohol monomercaptomonohídrico,
- 20. (d) un compuesto que contenga dos, pero no más de dos, grupos de hidroxilo alcohólicos por molécula,
- (g) un compuesto que contenga por molécula dos, pero no más de dos, grupos de ácido carboxílico o de un anhídrido respectivo.

25.



385533

y o bien

- (e') un compuesto que contenga por molécula a lo menos tres, pero no más de seis, grupos de ácido carboxílico o de un anhídrido respectivo,
5. (f') un compuesto que contenga a lo menos tres, pero no mas de seis, grupos de hidroxilo alcohólicos por molécula.

- Los ésteres se preparan de manera conocida, preferentemente por calentamiento de los reactivos juntos en presencia de un catalizador (como un ácido fuerte, en especial una resina cambiadora de aniones, ácido toluen-parasulfónico o ácido sulfúrico al 50%) y de un disolvente inerte (como el tolueno, el xileno, el tricloroetileno o el percloroetileno), con el cual puede eliminarse en forma de azeótropo el agua formada en la reacción.
- 10.
- 15.

- Los ácidos monomercaptomonocarboxílicos utilizados como componente (a) tienen de ordinario la fórmula HOOC.R.SH , donde R denota un radical orgánico bivalente, el grupo indicado HOOC- está directamente unido a un átomo de carbono del radical R y el grupo indicado $-\text{SH}$ está directamente unido al mismo átomo de carbono o a otro diferente del radical R. De preferencia tienen también la fórmula $\text{HOOC.C}_r\text{H}_{2r}\text{SH}$, donde r es un número entero positivo, por valor de 1 hasta 18 ó incluso 24. Pueden usarse pues el
- 20.
25. ácido mercaptoundecílico, los ácidos orto- y para-mercaptoben-

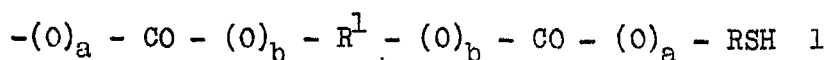


385533

zoicos y en especial el ácido tioglicólico y el ácido 2- y 3-mercaptopropiónico, o sea cuando r en la fórmula anterior es 1 ó 2.

- Los alcoholes monomercaptomonohídricos utilizados como componente (a) tienen de ordinario la fórmula HO.R.SH, donde R presenta el significado que se le ha asignado antes y el grupo HO- y el grupo -SH están directamente unidos a átomos de carbono del radical R. De preferencia tienen también la fórmula HO.C_tH_{2t}SH, donde t es un número entero positivo por valor de 2 a 18, y se prefieren especialmente los de la fórmula anterior en que t es 2'ó 3, como el 2-mercaptoetanol, el 1-mercaptopropan-2-ol y el 2-mercapto-propan-1-ol; pero pueden usarse también sustancias tales como el 1-cloro-3-mercaptopropan-2-ol.

15. Los ésteres preferidos para usar en el procedimiento de este invento contienen por molécula, directamente unidos a átomos de carbono, un promedio de n grupos de la fórmula



20. en la que,
a y b significan cada uno cero o 1, pero no son iguales,
n es un número entero por valor de 3 a lo menos y de 6 a lo sumo,
R¹ denota un radical orgánico bivalente que está unido

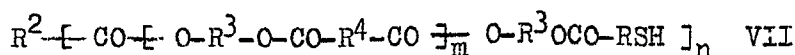
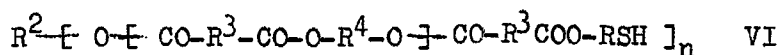
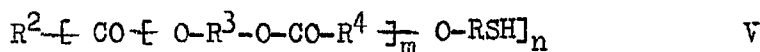
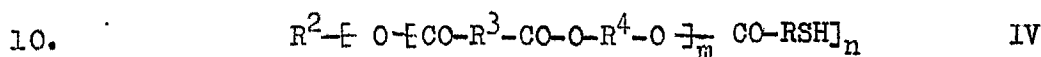
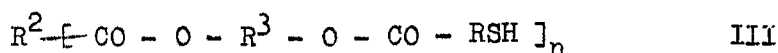
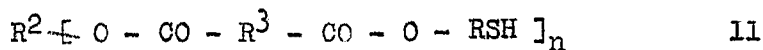


385533

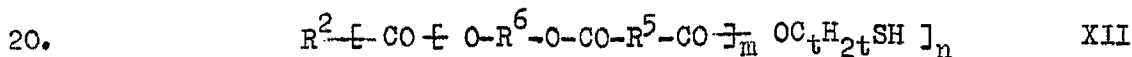
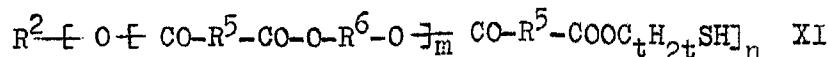
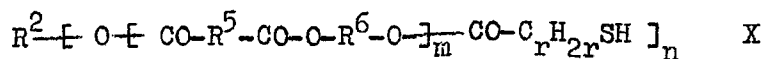
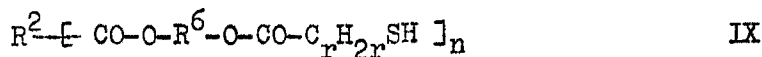
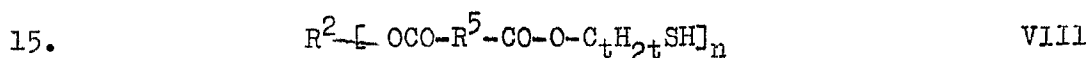
directamente, por un átomo de carbono o átomos de carbono respectivos, a las unidades -O- o -CO- indicadas y

R tiene el mismo significado que se le ha asignado antes.

5. Más específicamente, las estructuras medias de los ésteres preferidos pueden representarse una de las fórmulas siguientes:



y especialmente por las fórmulas



385533



donde

5. R^2 denota un radical orgánico que contiene a lo menos tres átomos de carbono y que está ligado directamente por átomos de carbono respectivos a las cadenas de éster con terminación mercaptánica indicadas,
10. R^3 y R^4 denotan cada uno un radical orgánico bivalente que está directamente unido por un átomo de carbono o por átomos de carbono respectivos a las unidades $-O-$ o $-CO-$ indicadas,
15. R^5 denota el radical de un ácido dicarboxílico alifático, cicloalifático o aromático, después de separar los grupos $-COOH$,
15. R^6 denota el radical de un diol alifático, aralifático o cicloalifático, después de separar los dos grupos hidroxílicos,
- m es un número entero por valor de 1 a lo menos y n , r y t tienen el mismo significado que se les ha asignado antes.
20. Se comprenderá que las fórmulas II a XIII representan la estructura media de los ésteres. A causa de la esterificación incompleta, pueden hallarse presentes otras sustancias. Los ésteres pueden incorporar también un ácido monocarboxílico exento de mercaptano o un alcohol monohídrico exento de mercaptano.
25. Así pues, pueden usarse ésteres obtenibles por



reacción, en el orden de sucesión que se quiera, de

- (a) un ácido monomercaptomonocarboxílico o un alcohol monomercaptomonohídrico,
 - (e") un compuesto que contenga, por molécula, a lo menos dos, pero no más de seis, grupos de ácido carboxílico o de un anhídrido respectivo,
 - (f") un compuesto que contenga, por molécula, a lo menos dos, pero no más de seis, grupos de hidroxilo alcohólicos y
 - (h) un alcohol monohídrico exento de mercaptano o
 - (i) un ácido monocarboxílico exento de mercaptano.
- 5.
- 10.

Para obtener los poliésteres preferidos, o sea los que contienen a lo menos tres grupos -SH por molécula media, el ácido (e") debe contener a lo menos tres grupos de ácido carboxílico y/o el alcohol (f") debe contener a lo menos tres grupos de hidroxilo alcohólicos.

15.

Ejemplos de los compuestos (h) son los alcoholes laurílico y estearílico; y ejemplos de los compuestos (i) son los ácidos láurico, esteárico, pelargónico y benzoico.

Además, como ya se ha indicado, no todas las unidades designadas por R, R¹, R², R³, R⁴, R⁵ y R⁶ necesitan ser iguales; si se desea, pueden usarse dos o más ácidos policarboxílicos y/o dos o más alcoholes polihídricos, de modo que las unidades sucesivas R¹, R³, R⁴, R⁵ y R⁶ pueden ser diferentes.

20.

Asimismo se prefieren los ésteres de las fórmulas anteriores en los que

25.



R^5 denota un radical hidrocarburo alifático que contiene de 1 a 6 átomos de carbono, un grupo fenilénico o un radical hidrocarburo cicloalifático que contiene de 6 a 34 átomos y

5. R^6 denota un radical hidrocarburo alifático que contiene de 2 a 6 átomos de carbono o una cadena compuesta de unidades oxialquilénicas recurrentes de las que cada una contiene de 2 a 4 átomos de carbono, un radical hidrocarburo aralifático que contiene 1 ó 2 grupos fenilénicos y a lo sumo 24 átomos de carbono o un radical hidrocarburo cicloalifático que contiene a lo menos un anillo carbocíclico hexagonal y a lo menos 6, pero a lo sumo 15, átomos de carbono.

- Los alcoholes dihidricos que pueden usarse como componentes (b) o (d) incluyen el etilenglicol, el propilenglicol, el propan-1,3-diol, el butan-1,2-diol, el butan-1,3-diol, el butan-1,4-diol, el butan-2,3-diol, los poli-(oxietilen)-glicoles, los poli-(oxipropilen)-glicoles, los poli-(oxibutilen)-glicoles, los poli-(oxi-1,1-dimetiletilen)-glicoles y las poliepiclorohidrinas. También pueden usarse los poliésteres dihidricos mixtos obtenidos por tratamiento
15. de un iniciador que contenga hidrógeno activo (como el etilenglicol) con un óxido de alquilenos (como el óxido de propileno) y luego "tipping" del producto con un óxido de alquilenos diferente (por ejemplo, óxido de etileno). Otros alcoholes dihidricos apropiados incluyen los aductos de
20. óxidos de alquilenos (como el óxido de etileno) con amoníaco, aminas y fenoles dihidricos.
- 25.



'385533'

- En lugar del alcohol dihidrico puede usarse para componente (b) o (d) un mono-1,2-epóxido, en especial los óxidos de alquileo tales como el óxido de etileno, el óxido de propileno, el óxido de butileno, el óxido de 1,1-dimetil-
5. tileno y la epiclorohidrina; los éteres glicidílicos de alcoholes, tales como el éter glicidílico de n-butilo y el éter glicidílico de isooctilo, o de fenoles, como el éter glicidílico de fenilo y el éter glicidílico de p-tolilo; compuestos N-glicidílicos como la N-glicidil-N-metil-anilina
10. y la N-glicidil-n-butilamina; y ésteres glicidílicos de ácidos carboxílicos, como el acrilato de glicidilo y el acetato de glicidilo.

- Acidos dicarboxílicos, y sus anhídridos cuando existan, que pueden usarse como componente (c) o (g) son,
15. entre otros: el ácido succínico, el ácido glutárico, el ácido adípico, el ácido sebácico, el ácido linoléico dimerizado, el ácido ftálico, el ácido isoftálico, el ácido tereftálico y el ácido hexahidroftálico. Los ácidos que tienen una
20. insaturación etilénica (como el ácido maléico, el fumárico, el nonenilsuccínico y el dodecenilsuccínico) pueden usarse, pero solo en condiciones especiales.

- Como componente (b), (f) o (f') que contiene tres o más grupos de hidroxilo alcohólicos por molécula pueden usarse, por ejemplo, el glicerol, el 1,1,1-trimetilol-etano,
25. el 1,1,1-trimetilolpropano, el hexan-1,2,5-triol, el hexan

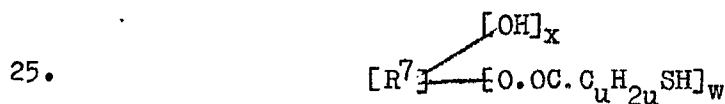


385533

- 1,2,6-triol, el pentaeritritol, el 3-hidroximetilpentan-2,4-diol, el manitol, el sorbitol y los aductos de óxido de etileno u óxido de propileno con tales alcoholes. En alternativa, pueden usarse alcoholes monoepoximonoalcohólicos tales como el glicidol, o un diepóxido como un éter diglicidílico de un alcohol o un fenol. Entre las sustancias que contienen por molécula más de dos grupos de ácido carboxílico o del anhídrido respectivo y que pueden usarse como componente (c), (e) o (e') figuran el ácido cítrico, el ácido tricarbálico, el ácido piromelítico y el ácido linoléico trimerizado.

- Los ésteres polimercaptánicos pueden usarse solos o en asociación con otras resinas o con sustancias formadoras de resina, como aminoplastos; otros polimercaptanos; resinas epoxidas (o sea sustancias que contienen por término medio más de un grupo 1,2-epoxídico por molécula); resinas acrílicas, con inclusión de polímeros y copolímeros de ésteres de acrilato (por ejemplo, acrilatos de etilo, n-butilo y 2-hidroxietilo) y acrilamida; o poliisocianatos, por ejemplo prepolímeros de un polioxialquilenglicol y un diisocianato aromático o de un poli-(oxialquilen)-triol y un diisocianato alifático.

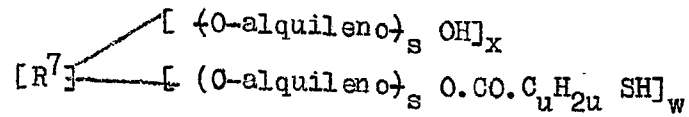
Ejemplos de otros polimercaptanos que pueden usarse en asociación con los empleados en el procedimiento de este invento son los de las fórmulas



y

= 16 =

385533



en las que

- R^7 representa un radical alifático que contiene a lo menos dos átomos de carbono; de preferencia, un radical hidrocarburo que contiene a lo sumo seis átomos de carbono,

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

- x denota cero o un número entero positivo tal que $(w + x)$ es 6 a lo sumo,

u denota un número entero positivo por valor de 2 a lo sumo,

cada grupo de "alkileno" contiene una cadena de 2 a lo menos y 6 a lo sumo átomos de carbono entre los átomos de oxígeno

- consecutivos indicados y

s denota un número entero que puede tener en cada cadena valores diferentes, tales que el peso molecular del éster sea de 400 a lo menos y de 10,000 a lo sumo.

- Muchos de los ésteres polimercaptánicos son insolubles en agua, pero pueden aplicarse en forma de dispersiones o emulsiones acuosas. De preferencia se los aplica a las telas y a las prendas en disolventes orgánicos, por ejemplo en alcoholes, cetonas inferiores tales como la metiletiletona, el benceno y los disolventes hidrocarbúricos halogenados,



385533

en especial los hidrocarburos clorados y fluorados que contienen a lo sumo 3 átomos de carbono, como los disolventes para limpieza en seco, tetracloruro de carbono, tricloroetileno y percloroetileno.

5. Las emulsiones acuosas que constituyen vehículo conveniente para aplicar los polimercaptanos utilizados en el procedimiento de este invento comprenden:

- I) un éster polimercaptánico tal como se ha expuesto antes,
- II) un agente emulgente

10. y optativamente

III) un coloide protector, como la carboximetilcelulosa sódica o los homopolímeros o copolímeros de éter metilvinílico con, por ejemplo, anhídrido maléico.

- La cantidad de éster polimercaptánico utilizada
15. 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 estabilización de los géneros de punto suele requerir de 1 a 10% en peso de la resina. En las telas tejidas puede lograrse alto nivel de resistencia al encogimiento, resistencia al plegamiento y resistencia esencial al
20. arrugamiento con cantidades bastante pequeñas, en especial de 1 a 5% en peso. El tacto del material tratado dependerá, como es lógico, de la cantidad que se emplee de éster polimercaptánico y por simple experimento puede determinarse con
25. facilidad la cantidad mínima de éster polimercaptánico que se

385533



requiere para obtener el efecto deseado. Puede influir además en la cantidad necesaria de éster polimercaptánico la constitución de la tela.

5. Los efectos deseados no son plenamente obtenibles hasta que el éster polimercaptánico está fundamentalmente curado sobre el material. A las temperaturas ordinarias, esto puede necesitar de 5 a 10 días o aún más. La reacción de curado o "fijación" puede, sin embargo, acelerarse considerablemente con el uso de un catalizador, y por lo general se prefiere añadir el catalizador al material en tratamiento al mismo tiempo que se aplica el éster polimercaptánico, aunque se le puede añadir antes o después si se desea.
- 10.

15. El tiempo de curado puede regularse eligiendo un catalizador apropiado, y la elección del tiempo de curado dependerá de la aplicación particular del procedimiento según este invento.

20. Los catalizadores pueden ser bases orgánicas o inorgánicas, secantes, agentes de curado oxidantes y catalizadores de radicales libres, como el azodiisobutironitrilo, los peróxidos y los hidroperóxidos o combinaciones respectivas. En calidad de bases orgánicas pueden usarse aminas primarias o secundarias, en especial las alcanolaminas inferiores (por ejemplo, mono- y di-etanolamina) y las poliaminas inferiores (por ejemplo, etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetraamina, tetraetilenpentamina, propan-1,2-diami-
- 25.

385533



- na, propan-1,3-diamina y hexametilendiamina). Como bases inorgánicas 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, cério y cobalto. Ejemplos de peróxidos e hidroperóxidos que pueden usarse son el hidroperóxido de cumeno, el hidroperóxido de butilo terciario, el peróxido de dicumilo, el peróxido de dioctanoilo, el peróxido de dilauroilo, el peróxido de etilmetilcetona,
5. el peroxidicarbonato de diisopropilo, el peróxido de hidrógeno y el peróxido de clorobenzoilo. Otros tipos de catalizadores incluyen el azufre y los compuestos orgánicos que contienen azufre en los que el azufre no está exclusivamente presente en los grupos mercaptánicos, a saber, los mercaptobenzotiazoles o sus derivados, los ditiocarbamatos, los sulfuros de tiuramo, las tioureas, los disulfuros de dialquilo, dícicloalquilo y diaralquilo, los disulfuros de alquilo-xantógeno y los xantatos de alquilo.
10. 15.

Las fibras y las telas se tratan preferentemente con pH superior a 7, de ordinario 7,5 a 12; en condiciones ácidas, los ésteres polimercaptánicos tienden a curar más despacio.

20.

La cantidad de catalizador utilizada puede variar ampliamente. No obstante, por lo general se requiere de 0,1 a 20% en peso, y preferentemente 1 a 10% en peso, respecto

25.

385533



al peso de éster polimercaptánico utilizado, aunque pueden emplearse cantidades mucho mayores.

- Se contribuye también al curado del éster polimercaptánico utilizando temperaturas elevadas, y si se requieren resultados especialmente rápidos, pueden usarse temperaturas del orden de 30° a 180°C. La humedad elevada también tiende de acelerar el curado en presencia de catalizadores.
- 5.

- El éster polimercaptánico, y el catalizador si se desea, puede aplicarse al material queratinoso por las vías ordinarias. Por ejemplo, cuando ha de tratarse peinado o tela de lana, se puede impregnar por fulardeo o por sumersión en un baño. Si han de tratarse prendas o piezas de indumentaria, es conveniente rociarlas con el polimercaptano, y más conveniente todavía voltear las prendas en una solución del polimercaptano. Para este último método resulta particularmente útil una máquina de limpieza en seco.
- 10.
- 15.

- Si se quiere efectuar un tratamiento anticontractivo, de ordinario es más conveniente aplicar el éster polimercaptánico a la tela, aunque, como se ha indicado antes, se le puede aplicar a las fibras en forma de peinados o de cinta de carda. La tela puede ser "aplanada" antes o después del tratamiento con el polimerpcatano y por este medio la tela, además de conservar fundamentalmente las dimensiones originales, retendrá su aspecto plano y liso durante el uso y después del lavado. Cabe señalar, sin embargo, que el aplanamiento puede no ser necesario ni siquiera deseable
- 20.
- 25.

385533



- para ciertos tipos de tela. El aplanamiento se efectúa normalmente por tratamiento de la tela con vapor a presión superior a la atmosférica o por tratamiento de la tela con vapor a la presión atmosférica en presencia de humedad y de un agente de aplicación y manteniendo la tela aplanada. El aplanamiento puede lograrse también aplicando grandes concentraciones de un agente reductor y un agente imbibidor y manteniendo la tela en estado plano mientras se arrastra por lavado el exceso de reactivos. En otro método, el aplanamiento puede lograrse impregnando el material con un agente imbibidor y un carbonato de alcanolamina (por ejemplo, urea y carbonato de dietanolamina), secando el material y luego semidecatizándolo.
- 5.
- 10.

- Naturalmente, si se desea, puede fijarse la tela en presencia del polimercaptano, efectuando así los tratamientos de fijación y de anticontracción al mismo tiempo.
- 15.

- Si se desea un tratamiento de planchado duradero, existen muchas maneras de efectuarlo. Un método consiste en tratar el material con el éster polimercaptánico, confeccionar con el material las prendas o las piezas de indumentaria e insertar en ellas los pliegues o los plisados, utilizando agentes reductores, bases o vapor recalentado como agentes de fijación. Por otra parte, el polimercaptano puede aplicarse a las fibras en cualquier etapa de la fabricación de la tela, por ejemplo cuando están en forma de peinado, de hilaza o de tela. Si se desea, después de curar
- 20.
- 25.

1385533



el polimercaptano, pueden aplicarse a las prendas plegadas o plisadas agentes que bloquean los grupos tiólicos de la lana; por ejemplo, formaldehído o aldehídos superiores.

Un método preferido para aplicar el polimercaptano

5. con el fin de obtener un efecto de planchado duradero consiste en tratar la prenda o pieza de indumentaria confeccionada, que está ya fijada en la configuración que se desea (por ejemplo, tiene ya impartidos pliegues o plisados), con el polimercaptano disuelto en un disolvente orgánico. En este método es esencial que el polimercaptano se aplique en un disolvente orgánico, porque el tratamiento con sistemas acuosos serviría únicamente para eliminar los pliegues o plisados ya fijados en la tela. Un método alternativo consiste en impregnar la tela con el polimercaptano en la zona donde ha de insertarse un pliegue, como un fruncido o un plisado, impartirle la configuración deseada y mantenerla en esta posición mientras se aplican calor y presión.
- 10.
- 15.

- Otro método para aplanar y hacer anticontractivas las telas queratinosas consiste en tratar la tela con un agente aprestante y aprestarla en configuración plana por calentamiento de la tela mientras está húmeda, impregnarla con una emulsión o dispersión acuosa del polimercaptano, y catalizador si es preciso, secar la tela y curar el polimercaptano. Por último, se hacen con la tela las prendas y se aplican a éstas fruncidos o plisados, si se desea, por
- 20.
- 20.

385533



vaporización en presencia de un agente fijador, como el sesquisulfito de monoetanolamina.

- La fijación de la tela, tanto si se realiza antes como después del tratamiento con el éster polimercaptánico, puede efectuarse utilizando cualquiera de los métodos conocidos; por ejemplo, mediante agentes fijadores, como agentes reductores, bases, agua y vapor recalentado. El sesquisulfito de monoetanolamina es el agente fijador utilizado con mayor frecuencia y se le puede usar en asociación con un agente imbibidor (por ejemplo, urea).

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

- 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.

- Las muestras de tela tratadas se lavaron a 40°C en una máquina lavadora English Electric Reversomatic, ajustada al programa 5 con el regulador de tiempo en 1, en una solución acuosa que contenía por litro 2 g de escamas de jabón y 0,8 g de carbonato sódico anhidro, utilizando una relación de líquido/muestra de 30:1 en peso, aproximadamente.

385533



- Las muestras se enjuagaron en agua fría, se centrifugaron en la máquina y luego se secaron por 30 minutos en un secador volteador Parnall, a todo calor. El encogimiento se midió como la diferencia en dimensiones de la tela antes y después del lavado. El encogimiento superficial se calculó a base de las mediciones lineales del encogimiento.
- 5.

Los ésteres polimercaptánicos utilizados en estos Ejemplos se prepararon así:

Polimercaptano A

10. Se calentó en reflujo y con agitación, por 5 horas y bajo nitrógeno, una mezcla de hexan-1,2,6-triol (13,4 g, 0,3 equivalentes), "Acido dímero Empol 1022" (234,0 g, 0,8 equivalentes), hexan-1,6-diol (47,2 g, 0,8 equivalentes), ácido tioglicólico (27,6 g, 0,3 equivalentes), ácido toluen-
15. -parasulfónico (2,5 g) y percloroetileno (300 cc). El agua formada durante la reacción (20 cc) se eliminó en forma de su azeótropo. Se lavó la mezcla con agua hasta que las lavazas presentaron pH de 5-6 y luego se eliminó el disolvente por destilación en vacío. El residuo (polimercaptano A, 300 g) presentó un índice de tiol de 0,94 equivalentes por kg (índice calculado, 0,99 equivalentes por kg).
- 20.

- El ácido dímero Empol 1022" se obtiene de la Unilever-Emery N.V., de Gouda, Holanda. Es un ácido graso de C_{18} , insaturado y dimerizado, que tiene un peso molecular medio de 570 aproximadamente y un contenido de carboxilo de
- 25.

385533



3,4 equivalentes por kg, aproximadamente.

Se prepararon de manera semejante otros poliésteres de polimercaptano, como puede verse en la Tabla I. Para formar el polimercaptano S, se utilizó 1 cc de ácido sulfúrico al 50% como catalizador en lugar de ácido toluen-parasulfónico.

Tabla I

Polimercaptano	Componentes		Contenido de tiol (equivalentes por kg)
	Substancia	Relación molar	
B	1,1,1-trimetilolpropano	1	1.88
	polioxipropilenglicol, de peso molecular medio 425	2	
	ácido adípico	2	
	ácido tioglicólico	3	
C	glicerol	1	2.35
	ácido adípico	4	
	butan-1,4-diol	4	
	ácido tioglicóxico	3	
D	"ácido trímero Empol 1043"	1	1.64
	butan-1,4-diol	3	
	ácido tioglicólico	3	

385533



Tabla I (continuación)

Polimer- captano	Componentes Substancia	Relación molar	Contenido de tiol (equi- valentes por kg)
15.	E polioxipropilentríol, de peso molecular medio 700	1	1,78
	ácido adípico	3	
	butan-1,4-díol	3	
	ácido tioglicólico	3	
15.	F hexan-1,2,6-tríol	1	0,99
	"Acido dímero Empol 1022"	2	
	polioxipropilenglicol, de peso mo- lecular medio 425	2	
	ácido tioglicólico	3	
20.	G glicerol	1	2.07
	ácido adípico	2	
	polioxietilenglicol, de peso mo- lecular medio 400	2	
	ácido tioglicólico	3	
20.	H 1,1,1-trimetilopropano	1	0,82
	ácido succínico	4	
	"Comerginol 65"	4	
	ácido tioglicólico	3	



Tabla I (continuación)

Polimer- captano	Componentes Substancia	Relación molar	Contenido de tiol (equi- valentes por kg)
5.	I "Acido trómero Empol 1043"	1	2.11
	butan-1,4-diol	3	
	ácido 3-mercaptopropiónico	3	
10.	J 1,1,1-trimetilolpropano	1	1.95
	ácido adípico	2	
	polioxipropilenglicol, de pe- so molecular medio 425	2	
	ácido 3-mercaptopropiónico	3	
15.	K 1,1,1-trimetilolpropano	1	1.63
	ácido adípico	2	
	2,2-bis-(p-(2-hidroxiopoxi)- fenil)-propano	2	
	ácido tioglicólico	3	
L	polioxipropilentriol, de peso mo- lecular medio 3000	1	0,62
	ácido adípico	3	
	2-mercaptoetanol	3	

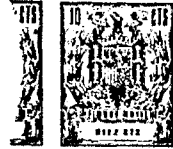


Tabla I (continuación)

Polimer- captano	Componentes Substancia	Relación molar	Contenido de tiol (equi- valentes por kg)
5. M	glicerol	1	1.10
	ácido adípico	4	
	polioxipropilenglicol, de peso molecular medio 425	4	
	ácido tioglicólico	3	
N	polioxipropilentriol, de peso molecular medio 700	1	1.36
	ácido adípico	3	
	2,2-bis-(p-(2-hidroxipro- poxi)-fenil)propano	3	
	ácido tioglicólico	3	
O	"Acido trímero Empol 1043"	1	1.09
	polioxipropilenglicol, de peso molecular medio 425	3	
	ácido tioglicólico	3	
P	"Acido trímero Empol 1043"	1	0.85
	polioxietilenglicol, de peso molecular medio 300	3	
	ácido tioglicólico	3	



Tabla I (continuación)

Polimer- captano	Componentes		Contenido de tiol (equiva- lentes por kg)
	Substancia	Relación molar	
Q	polioxipropilentríol, de peso molecular medio 3000	1	0,48
	anhídrido succínico	3	
	2-mercaptoetanol	3	
R	aducto de pentaeritritol-óxido de propileno-tetrol, de peso mole- cular medio 650	1	
	"Ácido dímero Empol 1022"	4	
	2-mercaptoetanol	4	
S	glicerol	1	
	anhídrido ftálico	4	
	butan-1,4-diol	4	
	ácido tioglicólico	3	



El "ácido trímico Empol 1043" significa un ácido graso de C_{18} insaturado y trimerizado, que tiene un peso molecular medio de 800 aproximadamente y un contenido de carboxilo de 3,4 equivalentes por kg aproximadamente; se obtiene de la

5. Unilever-Emery N.V., de Gouda, Holanda.

El "Comerginol 65" se obtuvo de la Bibby Chemicals Ltd., de Liverpool. Tiene un peso molecular medio de 700 aproximadamente y un índice de hidróxilo de 155 a 165. Consta primordialmente de alcoholes diprimarios, preparados por

10. hidrogenación catalítica de los ésteres metílicos de ácidos grasos aromático-alifáticos de cadena larga, junto, como producto secundarios, con pequeñas cantidades de alcoholes monohídricos y trihídricos.

EJEMPLO I

15. La tela utilizada fue una franela de lana que pesaba aproximadamente 170 g por metro cuadrado; el pH de su extracto acuoso era de 3,1. Unas muestras de la franela se fulardearon con una solución al 3% del éster polimercaptánico en percloroetileno que contenía 0,3% de monoetanolamina

20. y 5% de etanol, procediendo de modo que la absorción de polimercaptano fuera de 8% y la de monoetanolamina, correspondientemente, de 0,8%. Luego se secaron las muestras a 50°C en una estufa con circulación de aire y se guardaron en condicio-

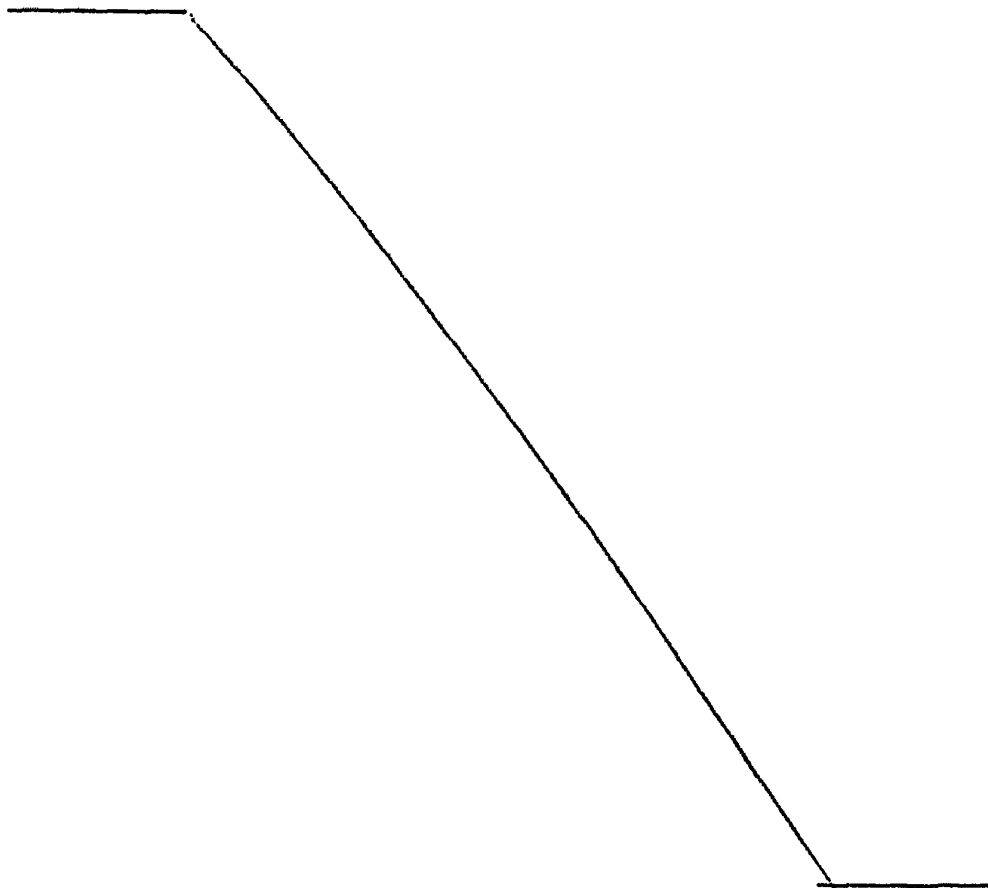


385533

nes normales de temperatura y humedad con libre acceso del aire.

A intervalos de 1 a 22 días después de la impregnación de las muestras, se lavaron y secaron éstas.

La tela no tratada se encogió en extensión en un promedio de 22,9%. Los resultados obtenidos con las muestras tratadas según el método de este invento se exponen en la Tabla II.



385533



Tabla II

Polimercaptano	Encogimiento en extensión (%) al cabo de				
	1 día	2 días	8 días	22 días	
5.	A	12.0	12.3	7.7	8.0
	B	6.0	9.3	6.4	5.7
	C	8.3	9.3	8.0	7.0
	D	10.5	8.7	8.0	8.5
	E	8.5	7.0	7.3	6.3
10.	F	17.3	15.0	12.7	10.0
	G	22.6	24.0	21.0	7.5
	H	12.5	13.0	8.7	7.0
	I	11.3	13.3	13.7	10.3
	J	19.0	20.0	20.5	14.5
15.	K	9.3	13.5	13.2	10.8
	L	12.5	16.3	13.5	6.4
	M	13.7	12.5	8.4	
	N	16.0	9.0	9.5	9.4
	O	15.0	14.7	12.0	7.0
20.	P	8.5	7.0	7.0	
	Q	12.5			10.3
	R	6.5	3.5	5.0	5.5
	S	13.7	10.7	8.0	

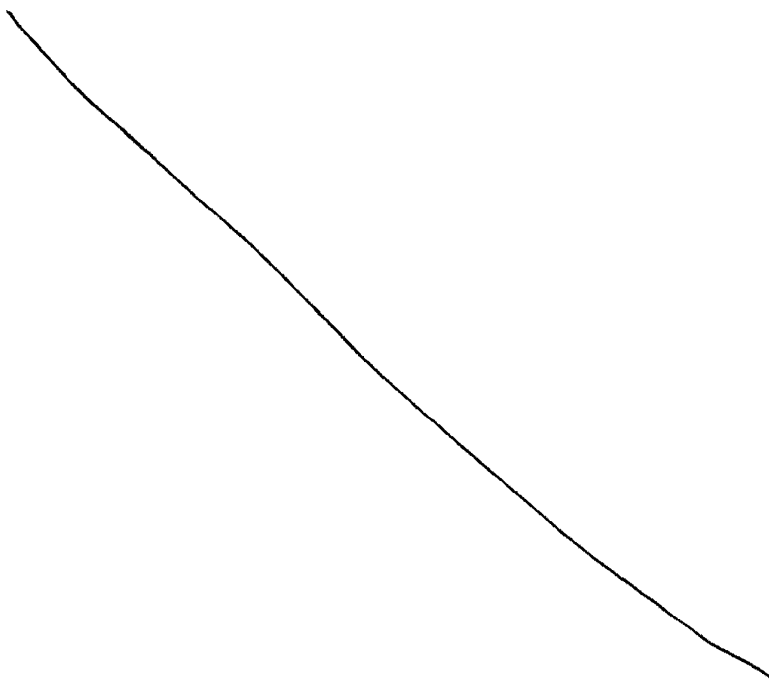
385533



EJEMPLO II

En este ejemplo y en los sucesivos la franela utilizada fue semejante a la que se usó en el Ejemplo I, pero el pH de su extracto acuoso era de 7,0. Las muestras se fundieron con soluciones al 1% de ésteres polimercaptánicos en tricloroetileno que contenía diversos catalizadores y la impregnación se ajustó de modo que la absorción de polimercaptano fuera de 3% y la de catalizador de 0,3%, salvo para el naftenato de cobre, del que se absorbió 0,0041%. Las muestras de franela se secaron a 70°C en un estufa con circulación de aire, por 10 minutos, y luego se examinaron periódicamente para comprobar el encogimiento después de lavadas. La franela no tratada se encogió en extensión en un promedio del 24% al ser lavada.

15. Los resultados se exponen en la Tabla que sigue.



385533



TABLA III

	Polimer- captano	Catalizador	Encogimiento en ex- tensión (%) después de		
			1 dia	2 dias	8 dias
5.	B	disulfuro de diisopro- pil-xantógeno	11,7	10,3	8,3
	C	disulfuro de diisopro- pil-xantógeno		12,1	14,9
	L	disulfuro de diisopro- pil-xantógeno		15,4	
10.	O	disulfuro de diisopro- pil-xantógeno	6,9	4,9	4,9
	B	N,N'-dietiltiourea	14,5		11,8
	C	N,N'-dietiltiourea	13,1		13,6
	O	N,N'-dietiltiourea	12,6		9,0
15.	B	disulfuro de tetrametil- tiuramo	12,7		12,7
	C	disulfuro de tetrametil- tiuramo	14,5		13,2
	O	disulfuro de tetrametil- tiuramo	10,3		8,5
20.	C	naftenato de cobre ⁺	16,7	8,4	

⁺corresponde a 0,0009% de cobre, calculado respecto al peso de la lana.



385533

EJEMPLO III

Se repitió el Ejemplo II impregnando la lana, hasta el 300% de absorción, con una solución en percloroetileno que contenía 1% de polimercaptano C y o bien 0,02% de dietilentriamina ("Solución A"), o bien 0,33% de una resina epóxida y 0,035% de dietilentriamina ("Solución B"; la resina epóxida era un éter poliglicidílico de 2,2-bis(4-hidroxifenil)-propano, que contenía 5,1 equivalentes de 1,2-epóxido por kg). Las muestras tratadas con la solución A se encogieron, después de lavadas y guardadas por 1 y 2 días, en el 13,5% y el 9,3%, respectivamente; los índices respectivos para las muestras tratadas con la solución B fueron de 9,8 y 6,4%.

EJEMPLO IV

15. Se preparó una emulsión disolviendo carboximetilcelulosa sódica (0,5 g) en agua (44,5 g) calentada a temperatura de 70 a 80°C, dejando enfriar la solución, añadiendo 50 g de un éster polimercaptánico y 5 g de un emulgente aniónico y agitando con un agitador rápido por 5 minutos. (El emul-

20. gente aniónico era un aducto de 1 mol de una mezcla de aminas n-alquílicas primarias de C₁₆ - C₁₈ y 70 moles de óxido de etileno).

385533



- Una porción de 6 g de esta emulsión se diluyó con 144 g de agua y se mezcló con 0,3 g de N,N'-dietiltiurea, 0,3 g de monoetanolamina, 0,3 g de ditiocarbamato sódico de dibutilo o 0,135 g de peróxido de hidrógeno de 100 volúmenes. En uno de los experimentos se omitió el catalizador. La emulsión diluida se impregnó en la franela de lana de modo que la absorción de polimercaptano fuera del 3% y la de los catalizadores de 0,3%, salvo en el caso del peróxido de hidrógeno, con el cual la absorción fue de 0,035%. Los resultados obtenidos después del lavado fueron:

Tabla IV

Polimer- captano	Catalizador	Encogimiento en exten- sión (%) después de		
		1 día	2 días	8 días
15. C	Ninguno	14,4		
C	N,N'-dietiltiurea	14,4		
C	ditiocarbamato sódico de dibutilo	15,8		
B	monoetanolamina	9,8		10,7
C	monoetanolamina	14,4		
20. L	monoetanolamina	9,3	13,1	9,3
O	monoetanolamina	4,0	6,4	4,9
C	peróxido de hidrógeno	14,0		

385533



EJEMPLO V

- Se fijó y se hizo inencogible simultáneamente franela de lana impregnándola con una mezcla acuosa que contenía, por litro, 85,7 g de la emulsión de polimercaptano C preparada en el Ejemplo IV, 20 g de monoetanolamina y 29 g de sesquisulfito de monoetanolamina acuoso al 70%, hasta una absorción del 70%, y vaporizándola en húmedo por 2.1/2 minutos, ya sea aplanada, ya sea fruncida. Después de lavada, la franela retuvo el fruncido. La franela no tratada no retuvo el fruncido. La franela tratada solamente con monoetanolamina y sesquisulfito de monoetanolamina presentó un encogimiento semejante al de la franela no tratada y no retuvo el fruncido tan bien como la tratada con el polimercaptano.

EJEMPLO .VI

- Se trató franela de lana con una solución acuosa que contenía 29 g por litro de sesquisulfito de monoetanolamina al 70% y 20 g por litro de monoetanolamina, procediendo de modo que la absorción fuera del 70%, y se vaporizan en húmedo por 2.1/2 minutos unas muestras, tanto aplanadas como con fruncido. Luego se impregnaron las mezclas hasta el 300% de absorción con percloroetileno que contenía 1% de un éster polimercaptánico y 0,02% de dietilentriamina. A continuación se la secó en una estufa a 70°C durante 10 minutos. Las

385533



muestras que se habian fijado en aplanamiento se rociaron con la solución acuosa de monoetanolamina y sesquisulfito de monoetanolamina utilizada antes y se vaporizaron en húmedo por 2.1/2 minutos, para insertar un fruncido. Todas las muestras se guardaron igual que antes y luego se lavaron. Los resultados obtenidos se exponen en la Tabla que sigue.

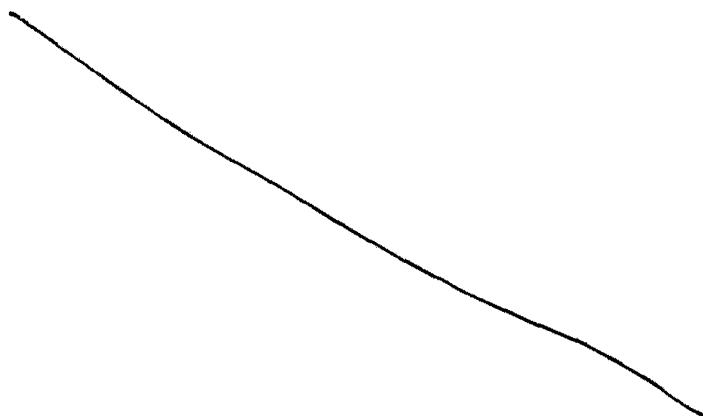
Tabla V

Polimer- captano	Encogimiento en exten- sión (%) después de			Retención del fruncido des- pues de					
	1 días	2 días	8 días	Fruncimiento previo			Fruncimiento posterior		
				1 día	2 días	3 días	1 día	2 días	3 días
B	11,7	8,3	5,4	r	g	r	g	g	v.g
C	15,4	11,2	9,3	r	r	g	r	r	v.g
L	19,5	8,8	7,4	r	r	g	v.g	v.g	v.g
O	8,3	7,9	7,9	g	v.g	v.g	v.g	g	v.g

r = retención del fruncido

g = buena retención

20. v.g = retención muy buena



38 5 533



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 núm. 55992/69 depositada el 14.11.69 y completada el 14.10.70.

5.

1. Procecimiento para modificar el material queratinoso, caracterizado por:

(1) tratarse el material con un éster que contenga a lo menos dos, y preferentemente a lo sumo seis, grupos mercaptánicos por molécula y que sea el producto de la reacción de:

10.

(a) a lo menos un ácido monomercaptomonocarboxílico o un alcohol monomercaptomonohídrico,

15.

(b) a lo menos un compuesto que contenga, por molécula, a lo menos dos grupos de hidroxilo alcohólicos o a lo menos un grupo de 1,2-epóxido, y

20.

(c) a lo menos un compuesto que contenga, por molécula, a lo menos dos grupos de ácido carboxílico o de un anhídrido respectivo,

éster que tiene un peso molecular medio de 400 a lo menos, pero preferentemente no más de 10,000; y

(2) curarse el éster sobre el material.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, carac-



terizado por ser el éster un éster obtenible por reacción, con el orden de sucesión que se quiera, de:

- (a) un ácido monomercaptomonocarboxílico,
- (d) un compuesto que contenga dos, pero no más de dos, grupos de hidroxilo alcohólicos por molécula, y
- 5. (e) un compuesto que contenga, por molécula, a lo menos tres grupos de ácido carboxílico o de un anhídrido respectivo.

- 3. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por ser el éster un éster obtenido por reacción, en el orden de sucesión que se quiera, de:
- 10. (a) un alcohol monomercaptomonohídrico,

- (f) un compuesto que contenga a lo menos tres grupos de hidroxilo alcohólicos por molécula y
- 15. (g) un compuesto que contenga por molécula dos, pero no más de dos, grupos de ácido carboxílico o de un anhídrido respectivo.

- 4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por ser el éster un éster obtenido por la reacción, en el orden de sucesión que se quiera, de:
- 20. (a) un ácido monomercaptomonocarboxílico o un alcohol monomercaptomonohídrico,

- (e") un compuesto que contenga por molécula a lo menos dos, pero no más de seis, grupos de ácido carboxílico o de un anhídrido respectivo,
- 25.



(f") un compuesto que contenga por molécula a lo menos dos, pero no más de seis, grupos de hidroxilo alcohólicos y

(h) un alcohol monohídrico exento de mercaptano, y el compuesto (e") contenga por molécula a lo menos tres grupos de ácido carboxílico (o sea un anhídrido de un ácido de tal índole) y/o el compuesto (f") contenga por molécula a lo menos tres grupos de hidroxilo alcohólicos.

5.

5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado en que el ácido monomercaptomonocarboxílico (a) tiene la fórmula $HOOC.C_rH_{2r}SH$, donde r es un número entero positivo por valor de 1 a 24, y especialmente de 1 ó 2.

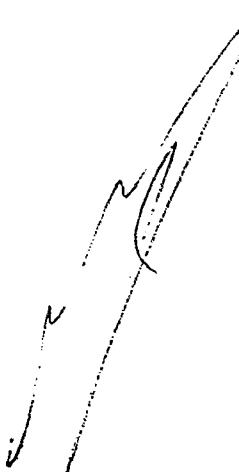
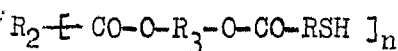
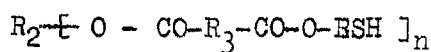
10.

6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado en que el alcohol monomercapto monohídrico (a) tiene la fórmula $HO.C_tH_{2t}SH$, donde t es un número entero positivo por valor de 2 a 18, y especialmente de 2 ó 3.

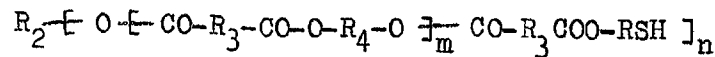
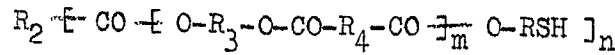
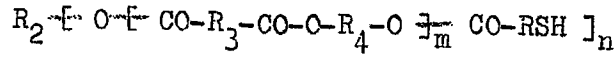
15.

7. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que la estructura media del éster es la de una de las fórmulas

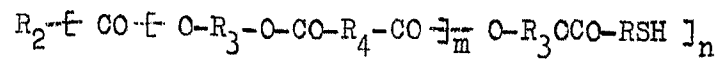
20.



385 533



6



5. en las que

R_2 denota un radical orgánico que contiene a lo menos tres átomos de carbono y está unido directamente por los átomos de carbono respectivos a las cadenas indicadas de éster con terminación mercaptánica,

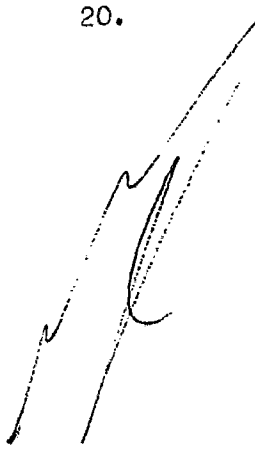
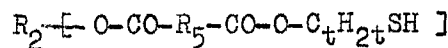
10. R_3 y R_4 denotan cada uno un radical orgánico bivalente que está unido directamente por un átomo de carbono o por átomos de carbono respectivos a las unidades indicadas -O- o -CO-,

R denota un radical orgánico bivalente,

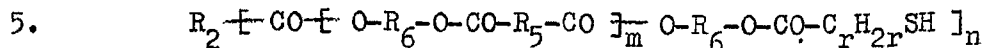
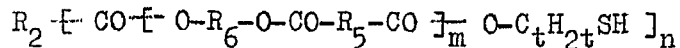
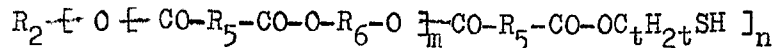
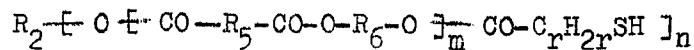
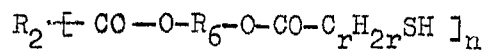
15. m denota un número entero por valor de 1 a lo menos y n es un número entero por valor de 3 a lo menos y de 6 a lo sumo.

8. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que la estructura media del éster es la

20. de una de las fórmulas



385533



en las que

R_2 tiene el significado que se le ha asignado en la reivindicación 7,

R_5 denota el radical de un ácido dicarboxílico alifático, cicloalifático o aromático después de la eliminación de los grupos ---COOH ,

10.

R_6 denota el radical de un diol alifático, aralifático o cicloalifático después de la eliminación de los dos grupos hidroxílicos,

15. r tiene el significado que se le ha asignado en la reivindicación 5,

t tiene el significado que se le ha asignado en la reivindicación 6,

m tiene el significado que se le ha asignado en la reivindicación 7 y

20.

n tiene el significado que se le ha asignado en la reivindicación 7.

9. Procedimiento según cualquiera de las reivindica-

385533



ciones 1 a 3 y 5 a 8, caracterizado por usarse de 0,5 a 15% en peso del polimercaptano, en relación al peso del material queratinoso tratado.

5. 10. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado por usarse de 0,5 a 15% en peso del polimercaptano, en relación al peso del material queratinoso tratado.

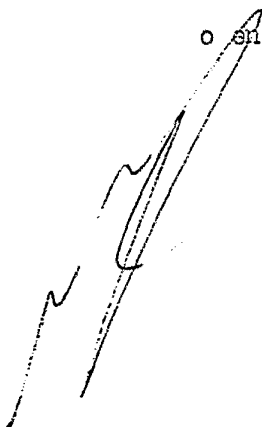
10. 11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 y 5 a 9, caracterizado por calentarse a temperatura en el intervalo de 30 a 180°C, para curar el polimercaptano, el material queratinoso tratado.

12. Procedimiento según las reivindicaciones 4 ó 10, caracterizado por calentarse a temperatura en el intervalo de 30 a 180°C, para curar el polimercaptano, el material queratinoso tratado.

15. 13. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, 5 a 9 y 11, caracterizado por aplicarse el polimercaptano en forma de una solución en un disolvente orgánico o en forma de una dispersión o emulsión acuosa.

20. 14. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 4, 10 y 12, caracterizado por aplicarse el polimercaptano en forma de una solución en un disolvente orgánico o en forma de una dispersión o emulsión acuosa.

15. Procedimiento según cualquiera de las reivindi-





385533

caciones 1 a 3, 5 a 9, 11 y 13, caracterizado por tratarse las fibras queratinosas con el polimercaptano en un pH de 7,5 a 12.

5. 16. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 4, 10, 12 y 14, caracterizado por tratarse las fibras queratinosas con el polimercaptano en un pH de 7,5 a 12.
10. 17. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, 5 a 9, 11, 13 y 15, caracterizado por aplicarse también un catalizador para curar el polimercaptano.
18. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 4, 10, 12, 14 y 16, caracterizado por aplicarse también un catalizador para curar el polimercaptano.
15. 19. Procedimiento según la reivindicación 17, caracterizado en que el catalizador es una base, un secante, un agente de curado oxidante o un catalizador de radicales libres.
20. 20. Procedimiento según la reivindicación 18, caracterizado en que el catalizador es una base, un secante, un agente de curado oxidante o un catalizador de radicales libres.
21. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones

385533



5. ciones 17 a 20, caracterizado en que el catalizador es azufre, mercaptabenzotiazol o un derivado respectivo, un ditiocarbamato, un sulfuro de tiuramo, una tiourea, un disulfuro de dialquilo, un disulfuro de diciticloalquilo, un disulfuro de diaralquilo, un disulfuro dealquil-xantógeno o un xantato.

22. Procedimiento para modificar el material queratinoso.

10. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 46 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara:

Madrid, a 13 de Noviembre 1970

p.a.

JAIME ISERN

Firma de ROQUE SANZ HERRERO