

CAS 6958/E



387966

P A T E N T E

D E

I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA COMPONER PREPARACIONES ESTABLES DE PRODUCTOS DE REACCION SOLUBLES O DISPERSABLES EN AGUA", a favor de la firma suiza, CIBA-GEIGY, AG., residente en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Objeto de este invento es un procedimiento para componer preparaciones estables de productos de reacción, solubles o dispersables en agua, a base de epóxidos, aminas grasas y poliamidas básicas, caracterizado por hacerse reaccionar:

5. reaccionar:
 - a) un producto de reacción a base de
 - a') a lo menos un epóxido que contiene por molécula a lo menos dos grupos epoxídicos y
 - a") a lo menos una amina grasa de peso molecular alto,
10. en la relación de equivalentes de grupos epoxídi-

387966



73

cos a grupos amínicos de 1:0,1 a 1:0,85, con

b) una poliamida básica que se obtiene por condensación de

b') ácidos grasos poliméricos, insaturados, y

5.

b'') polialguilen poliaminas,

en presencia de un disolvente orgánico, a temperatura hasta 95°C y con la relación de equivalentes de grupos epoxídicos del componente a) respecto a grupos amínicos del componente b) de 1:1 a 1:6, y preferentemente 1:1 a 1:5, y por cuidarse mediante adición de ácido, a lo más tardar después del final de la reacción, de que una muestra de la mezcla reaccional tenga, después de añadirle agua, un pH de 2 a 8.

10.

15.

Por "equivalente" debe entenderse la cantidad de poliamida básica, en gramos, que equivale a un mol de monoamina.

20.

Los epóxidos a') de los que se obtiene el componente a) se derivan preferentemente de fenoles o polifenoles plurivalentes, como la resorcina y los productos de condensación de fenol-formaldehído del tipo de los resoles o las novolacas. Se prefieren en particular como compuestos de partida para la preparación de los epóxidos los bisfenoles, como el bis-(4-hidroxifenil)-metano y, sobre todo, el 2,2-bis-(4'-hidroxifenil)-propano.

25.

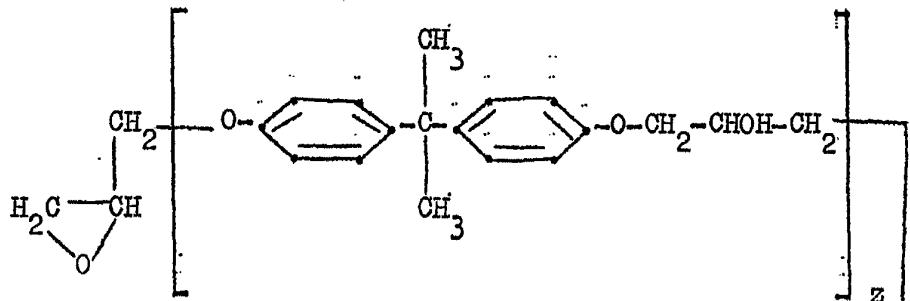
Cabe mencionar especialmente aquí los epóxidos de 2,2-bis-(1'-hidroxifenil)-propano que tienen un contenido de epóxido de 1,8 a 5,8 equivalentes de grupos



387966

epoxídicos por kg, pero preferentemente de 5 equivalentes de grupos epoxídicos por kg a lo menos, y que corresponden a la fórmula

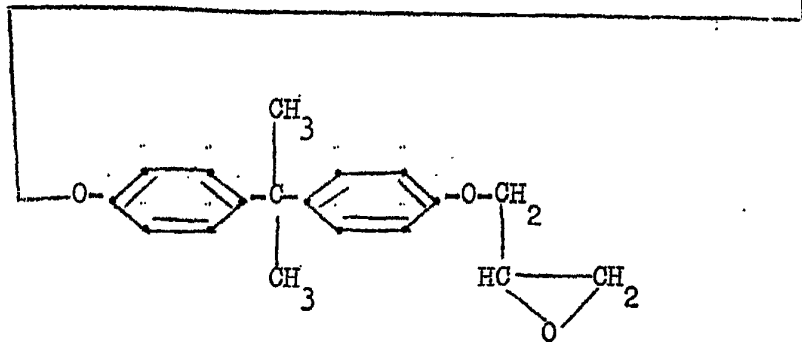
5.



10.

(1)

15.



20.

en la que

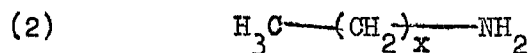
z significa un número medio por valor de 0 a 0,65.

25.

Los epóxidos de esta índole se obtienen por reacción de epoclorohidrina con 2,2 -bis-(4'-hydroxi-fenil)- propano.

Como componentes a") han demostrado tener buena aptitud sobre todo las monoaminas grasas con 12 a 14 átomos de carbono. Normalmente se trata de aminas de la fórmula

387966



en la que

5. x representa un número entero por valor de 11 a 23, y preferentemente de 17 a 21.

10. Las aminas son pues, por ejemplo, laurilamina, palmítilamina, estearilamina, araquidilamina o behenilamina. También entran en cuenta las mezclas de aminas de esta índole, como las que son asequibles en forma de productos industriales.

La reacción del componente a') con el componente a") se efectúa de conveniencia a temperatura de 80 a 120°C, y preferentemente a 100°C.

15. La relación de epóxidos a') a aminas a") en el componente a) se elige según el invento de modo que se emplee un exceso de epóxido, de modo que por cada grupo amínico entre más de un grupo epoxídico. Los productos de reacción a) contienen grupos terminales epoxídicos. Según el invento, la cantidad de los componentes a') y a") debe establecerse de modo que exista una relación de equivalentes de 1 grupo epoxídico por 0,1 a 0,5 grupos amínicos; es decir, se hace reaccionar la cantidad de epóxido que corresponde a un equivalente de grupos epoxídicos con la cantidad de amina que corresponde a un equivalente de grupos amínicos de 0,1 a 0,5. De preferencia, la relación de equivalentes de grupos epoxídicos a grupos amínicos es de 1:0,1 a 1:0,5 o, en particular, de 1:0,25 a 1:0,5.

20.

25.

Los ácidos grasos poliméricos insaturados que se emplean como componente b') para la preparación de las apolia-



- midas básicas b) son preferentemente ácidos grasos alifáticos, etilénicamente insaturados, dímeros hasta trímeros. De preferencia, los productos de reacción b) se preparan aquí a partir de las polialquilenpoliaminas b") y los ácidos grasos alifáticos b) insaturados, dímeros hasta trímeros, que se derivan de ácidos monocarboxílicos con 16 a 22 átomos de carbono. Estos ácidos monocarboxílicos son ácidos grasos que tienen a lo menos o un enlace insaturado etilénicamente, pero preferentemente de 2 a 5 enlaces insaturados etilénicamente. Representantes de esta clase de ácidos son, por ejemplo, el ácido oleico, el ácido hiragónico, el ácido eleosteárico, el ácido licánico, el ácido araquidónico, el ácido clupanodónico y en particular el ácido linólico y el ácido linolénico. Estos ácidos grasos pueden obtenerse de aceites naturales, en los que se hallan sobre todo en forma de glicéridos.
- 5.
- 10.
- 15.

Los ácidos grasos dímeros hasta trímeros b') empleados según este invento se obtienen de manera conocida por dimerización de ácidos monocarboxílicos del tipo o que ha indicado. Los ácidos grasos dímeros en cuestión tienen siempre un contenido de ácidos trímeros y un pequeño contenido de ácidos monómeros.

20.

Sumamente aptos como componente b') son el ácido linólico y el ácido linolénico dimerizados hasta trimerizados. Los productos técnicos de estos ácidos contienen normalmente de 75 a 95 % en peso de ácido dímero, 4 a 25 % en peso de ácido trímero y de un vestigio hasta el 3% de ácido monómero. La relación molar de ácido dímero respecto a ácido trímero se halla por lo tanto alrededor de 5: 1

25.

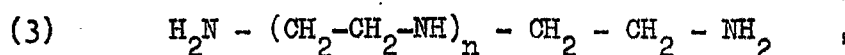
387966



a 36: 1.

En calidad de componente b") son aptas sobre todo las poliaminas como la dietilentriamina, la trietilentetramina o la tetraetilenpentamina, o sea las aminas de la fórmula

5.



en la que

n es igual a 1, 2 o 3.

10.

En el caso de las mezclas de aminas puede asumirse también un valor medio no entero, por ejemplo entre 1 y 2.

Como componente de interés especial se emplea una poliamida básica a base de ácido linólico o linolénico, dimerizado hasta trimerizado, y una poliamina de la fórmula

15.

(3).

En calidad de disolventes orgánicos en cuya presencia se desarrolla la reacción del componente de a) con el b), están indicados en primer término los disolventes orgánicos solubles en agua, y más precisamente, de conveniencia, los que son miscibles con el agua en cualquier proporción. Como ejemplos cabe señalar el dioxano, el isopropanol, el etanol, el metanol, el éter n-butílico de etilenglicol (= n - butilglicol) y el éter monobutílico de dietilenglicol.

20.

25.

Pero también es posible efectuar la reacción en presencia de disolventes orgánicos insolubles en agua; por ejemplo, en hidrocarburos bencínicos, como la bencina o el éter de petróleo, el benceno, los bencenos halogenados o substituídos con grupos alquílicos inferiores, como el

387966



tolueno, el xileno y el clorobenceno; los compuestos alifáticos, como la tetralina o el ciclohexano; los hidrocarburos halogenados, como el cloruro de metileno, el bromuro de metileno, el cloroformo, el tetracloruro de carbono, el cloruro de etileno, el bromuro de etileno, el s-tetracloroetano y, sobre todo, el tricloroetileno o el percloroetileno.

Los productos de reacción así obtenidos son solubles en agua o a lo menos dispersables en agua.

10. Los productos de reacción a base de a) epóxido/amina grasa y b) poliamida pueden eventualmente obtenerse también con empleo simultáneo de un tercer componente c), a saber, otro compuesto más monofuncional o bifuncional que sea distinto de a) y b). Estos compuestos monofuncionales o bifuncionales presentan en calidad de grupos o átomos funcionales átomos móviles de halógeno o grupos móviles de vinilo, de ácido de éster, de anhídrido de ácido, de isocianato o de epóxido. De conveniencia se introducen del compuesto monofuncional c) alrededor de 0,25 moles por equivalente de grupos amínicos del componente b); pero también puede aumentarse este contenido hasta, por ejemplo 0,5 moles por equivalente de grupos amínicos. De los compuestos bifuncionales se incluyen preferentemente de 0,05 a 0,5 moles por equivalente de grupos amínicos del componente b).
- 15.
- 20.
- 25.

Estos componentes c) son de preferencia haluros de aralquilo o alquilo, nitrilos o amidas de ácidos de la serie del ácido acrílico, ácido alifáticos o aromáticos, ésteres o anhídridos de éstos y asimismo isocianatos alifá-

387966



ticos o aromáticos, epóxidos alifáticos o aromáticos o epihalogenhidrinas alifáticas o aromáticas.

- En calidad de componentes c) monofuncionales se emplean con ventaja haluros de alquilo (como el bromuro de etilo o el cloruro de butilo); haluros de aralquilo (como el cloruro de bencilo); nitrilos o amidas del ácido acrílico o metacrílico (como el acrilonitrilo o la acrilamida); ácidos alcancarboxílicos con 18 átomos de carbono a lo sumo (como el ácido graso de coco o el ácido esteárico) o sus respectivos ésteres con alcoholes que contengan a lo sumo 5 átomos de carbono (por ejemplo, metanol, etanol o n-butanol) o sus anhídridos (como el anhídrido acético); isocianatos aromáticos (como el isocianato de fenilo); o epóxidos alifáticos o aromáticos (como el óxido de propileno, el óxido de butileno, el óxido de dodeceno o el óxido de estireno). El componente c) bifuncional que se prefiere es la epiclorohidrina.
- 5.
- 10.
- 15.

- Componentes c) particularmente aptos son los óxidos de alquilenos con 12 átomos de carbono a lo sumo, los ácidos alcancarboxílicos con 18 átomos de carbono a lo sumo, los haluros de aralquilo monocíclicos o el acrilonitrilo.
- 20.

- El orden de sucesión con que se efectúa la reacción de las poliamidas con los compuestos monofuncionales y los productos de reacción de epóxido y amina grasa es de importancia secundaria. Se pueden hacer reaccionar primeramente las poliamidas con un compuesto monofuncional y luego con el producto de reacción de epóxido y amina grasa o viceversa. En muchos casos, si no existen grandes diferencias en la capacidad de reacción, ésta puede
- 25.

387966



efectuarse también simultáneamente.

La reacción para formar el producto a base de los componentes a) y b) se realiza de modo que se originen productos de poliadición solubles o dispersables en agua, para

5. lo cual se ajusta el pH, a lo más tardar después del final de la reacción, a 2-8, y preferentemente 2-7, pero en particular a 5-6. Para ajustar este índice de pH se utilizan, por ejemplo, ácidos inorgánicos u orgánicos, y con ventaja ácidos orgánicos de fácil volabilidad, como el ácido fórmico o el ácido acético. Se recomienda que inmediatamente después o poco después del principio de la reunión de la poliamida básica con el epóxido se añada a la mezcla reaccional cierta cantidad de ácido y también durante la ulterior reacción se añada más ácido continuamente o por porciones. De otra parte, se actúa preferentemente a temperaturas hasta 80° C, o sea, por ejemplo, de 25 a 80° C y en particular de 45 a 70° C. Las soluciones o dispersiones así obtenidas (la mayoría de las veces se trata de soluciones débilmente opalescentes hasta turbias), ajustadas con ácido al citado índice de pH y de conveniencia ajustadas con un disolvente orgánico o de preferencia con agua a un contenido de 10 a 30 % de producto de reacción, se distinguen por gran estabilidad.
- 10.
- 15.
- 20.

25. Se obtienen igualmente productos de propiedades ventajosas si, después de la adición del ácido y del agua, se guarda todavía la preparación a la temperatura del ambiente o más alta, por ejemplo durante 4 horas a 70° C o por más tiempo a temperatura más baja.

Las preparaciones del tipo que se ha indicado al

387966



- principio sirven para el apresto de géneros textiles, y en particular para el tratamiento antiafieltrante de la lana, para lo cual se impregna la lana con un baño acuoso al que se han añadido la preparación y, si se quiere, otros aditamentos todavía, como agentes humectantes, agentes dispersantes y/o ácido, se la seca y se la somete a un tratamiento a temperatura elevada. No obstante, resulta particularmente ventajoso el procedimiento para teñir y hacer antiafieltrante la lana en el que, consecutivamente y en el orden de sucesión que se quiera, de una parte se tiñe la lana por el método de extracción y de otra parte se la trata, a temperaturas de 35 a 100° C y con pH de 7 a 3, con las preparaciones a base de epóxidos y poliamidas básicas. La tinción y el tratamiento antiafieltrante pueden así combinarse de manera sencilla y realizarse en la misma instalación, sin que sea necesario retirar de ella la lana entre ambas operaciones. El tratamiento antiafieltrante puede realizarse también por el procedimiento del fular.
- 5.
 - 10.
 - 15.

- La tinción puede realizarse aquí de la manera usual, ya conocida, con cualesquiera de los colorantes utilizables para la lana; por ejemplo, colorantes ácidos para lana, colorantes complejos metálicos 1:1 o 1:2 o colorantes reactivos, Asimismo pueden usarse los complementos habituales en la tinción de lana, como ácido sulfúrico, ácido acético, sulfato sódico, sulfato amónico y agentes igualadores; como agentes igualadores entran sobre todo en cuenta los compuestos poliglicólicos de aminas alifáticas superiores, los cuales eventualmente pueden también estar cuaternizados y/o esterificados en los grupos hidroxílicos con
- 20.
 - 25.

387966



ácidos polibásicos.

- El baño que sirve para el tratamiento antiafieltrante contiene, además de la preparación del producto de poliadición, la base necesaria para el ajuste del campo alcalino (por ejemplo, amoníaco, fosfato disódico o fosfato trisódico). La cantidad de producto de poliadición (sin contar disolvente ni agua) respecto al peso de la lana es convenientemente de 0,5 a 5 %. Como ya se ha dicho, se actúa a temperaturas de 35 a 100° C, y de este modo se necesitan por lo general entre 20 y 80 minutos para fijar en forma amplia hasta prácticamente completa el producto de poliadición.

- El orden de sucesión de ambas operaciones puede ser el que se quiera, pero en general es más bien ventajoso teñir primeramente y luego aplicar el tratamiento antiafieltrante.

- El procedimiento combinado para teñir y antiafieltrar la lana se presta particularmente bien para la auténtica tintorería con aparatos, en la que el género para teñir está quieto y el baño se halla en movimiento.

- Se logran además efectos ventajosos de antiafieltramiento por adición de oxidantes (como el peróxido de hidrógeno) a los baños de tratamiento. Eventualmente, puede mejorarse la permanencia de los aprestos antiafieltrantes si, antes del tratamiento con una preparación que contenga un producto de reacción, se trata previamente la lana con una solución acuosa diluida de ácido dicloroisocianúrico o de una sal alcalina de éste.

Cuando se emplean baños de tratamiento con alto

387966



contenido de disolventes orgánicos, sobre todo insolubles en agua, o incluso baños anhidros que sólo contienen disolventes orgánicos, se actúa convenientemente en aparatos cerrados, por ejemplo como los que se emplean en la limpieza química en seco.

5.

Estas preparaciones pueden utilizarse además como agentes de encolamiento para el papel.

10. Cuando las preparaciones se emplean en combinación con un precondensado aminoplástico sobre géneros textiles, y en particular sobre el algodón, se logra un efecto de "soil-release" resistente al lavado. También es posible con estas preparaciones impartir a los géneros textiles el apresto llamado "sin plancha".

15. Por otro lado, con ayuda de las preparaciones que contienen los productos de reacción aquí expuestos se fijan bien a los géneros textiles, y en particular a la lana, los colorantes, especialmente los colorantes reactivos, lo cual se traduce en una mejor resistencia al sudor.

20. Los aprestos con los productos de reacción aquí expuestos mejoran también las propiedades mecánicas (por ejemplo, la resistencia al desgarró, el alargamiento en la rotura, la resistencia al frote y la tendencia al "pilling") del material textil tratado.

25. Asimismo es posible muchas veces emplear los productos de reacción en un disolvente orgánico, es decir, en forma de solución o dispersión en un disolvente orgánico. En calidad de disolventes entran aquí en consideración los mismos que se han indicado para la preparación.

Siempre que los productos de reacción sean inso-

387966



lubles en los disolventes orgánicos insolubles en agua, se los puede dispersar en el disolvente insoluble en agua por medio de la presencia de un agente tensioactivo organosoluble. Para ello se añaden agitando el producto de reacción, el disolvente y el agente tensioactivo o bien, de preferencia se deslie el producto de reacción con el agente tensioactivo y se añade la dilución, agitando, al disolvente. Se obtiene así una dispersión estable.

5. La aplicación de estas dispersiones se efectúa igual que se ha descrito para las preparaciones acuosas.

10. En las recetas de preparación y los ejemplos que siguen, los porcentajes están expresados en peso.

RECETAS DE PREPARACION

15.

A)

Se agitan a 100° C durante una hora 196 g (1 equivalente de grupos epoxídicos) de un epóxido a base de 2,2-bis-(4'-hidroxifenil)-propano y epiclorohidrina junto con 31 g (0,1 equivalente de grupos amínicos) de una mezcla a base de 1-amino-eicosano y 1-amino-docosano. Se obtiene un producto viscoso y límpido, con un peso de equivalentes de grupos epoxídicos de 255.

20.

B)

25.

Se agitan a 100° C durante una hora 196 g (1 equivalente de grupos epoxídicos del epóxido descrito en A) junto con 62 g (0,2 equivalentes de grupos amínicos) de la amina grasa descrita en A). Se obtiene un producto viscoso y límpido, con un peso de equivalentes de grupos opoxí-

387966



dicos de 313.

C)

5. Se agitan a 100° C durante una hora 196 g (1 equivalente de grupos epoxídicos) del epóxido descrito en A) junto con 77,5 g (0,25 equivalentes de grupos amínicos) de la amina grasa descrita en A). Se obtiene un producto muy viscoso, con un peso de equivalentes de grupos epoxídicos de 379.

10.

D)

15. Se agitan a 100° C durante una hora 196 g (1 equivalente de grupos epoxídicos) del epóxido descrito en A) junto con 93 g (0,3 equivalentes de grupos amínicos) de la amina grasa descrita en A). Se obtiene un producto muy viscoso, con un peso de equivalentes de grupos epoxídicos de 436.

E)

20. Se agitan a 100° C durante una hora 196 g (1 equivalente de grupos epoxídicos) del epóxido descrito en A) junto con 108,5 g (0,35 equivalentes de grupos amínicos) de la amina grasa descrita en A). Se obtiene un producto muy viscoso, con un peso de equivalentes de grupos epoxídicos de 498.

25.

F)

Se agitan a 100° C durante una hora 196 g (1 equivalente de grupos epoxídicos) del epóxido descrito en A) junto con 124 g (0,4 equivalentes de grupos amínicos) de

387966



la amina grasa descrita en A). Se obtiene un producto muy viscoso, con un peso de equivalentes de grupos epoxídicos de 507.

G)

5.

Se agitan a 100° C durante una hora 196 g (1 equivalente de grupos epoxídicos) del epóxido descrito en A) junto con 155 g (0,5 equivalentes de grupos amínicos) de la amina grasa descrita en A). Se obtiene un producto muy viscoso, con un peso de equivalentes de grupos epoxídicos de 685.

10.

H)

15.

Se agitan a 100° C durante una hora 91,2 g de éter diglicídico de butandiol (0,8 equivalentes de grupos epoxídicos) junto con 62 g (0,2 equivalentes de grupos amínicos) de una mezcla de l-amino-eicosano y l-amino-docosano. Se obtiene un producto viscoso y límpido, con un peso de equivalentes de grupos epoxídicos de 257.

I)

20.

Se agitan a 100° C durante una hora 99 g de éster diglicídico de ácido hexahidroftálico (0,6 equivalentes de grupos epoxídicos) junto con 46,5 g (0,15 equivalentes de grupos amínicos) de una mezcla de l-amino-eicosano y l-amino-docosano. Se obtiene un producto viscoso y límpido, con un peso de equivalentes de epóxido de 395.

25.

J)

Se agitan a 100° C durante una hora 98 g (0,5 equivalentes de grupos epoxídicos) de un epóxido a base de

387966



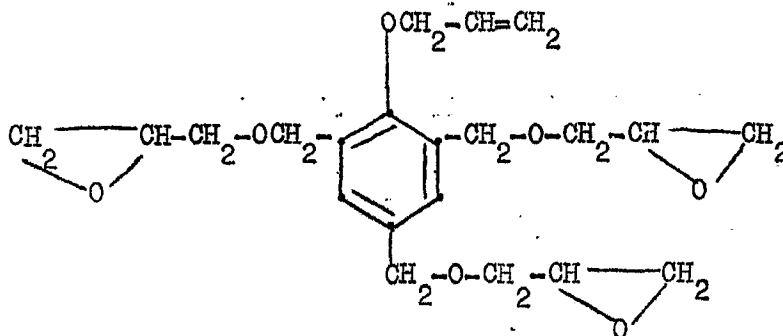
2,2-bis-(4'-hidroxifenil)-propano y epiclorohidrina, junto con 33,7 g (0,125 equivalentes de grupos amínicos) de estearilamina. Se obtiene un producto viscoso y límpido, con una equivalencia de grupos epoxídicos de 400.

5.

K)

Se agitan a 100° C durante una hora 96 g (0,6 equivalentes de grupos epoxídicos) de un epóxido de la fórmula

10.



15.

junto con 46,5 g (0,15 equivalentes de grupos amínicos) de una mezcla de l-amino-eicosano y l-amino-docosano.

20.

Se obtiene un producto límpido y viscoso, con un peso de equivalentes de grupos epoxídicos de 278.

L)

25.

Se agitan a 100° C durante una hora 99,6 g (0,6 equivalentes de grupos epoxídicos) de isocianurato de triglicídilo junto con 46,5 g (0,15 equivalentes de grupos amínicos) de una mezcla de l-amino-eicosano y l-amino-docosano. Se obtiene un producto límpido, con un peso de equivalentes de grupos epoxídicos de 208.

387966



M)

5. Se agitan a 100° C durante una hora 156,8 g (0,8 equivalentes de grupos epoxídicos) de un epóxido formado a base de 2,2-bis-(4'-hidroxifenil)-propano y epíclorohidrina, junto con 37,1 g (0,2 equivalentes de grupos amínicos) de laurilamina. Se obtiene un producto límpido, con un peso de equivalentes de grupos epoxídicos de 403.

N)

10. Se calientan a 85-90° C de temperatura interna 98 g (0,5 equivalentes de grupos epoxídicos) de un epóxido formado a base de 2,2-bis-(4'-hidroxifenil)-propano y epíclorohidrina. Luego se añaden en el curso de 15 minutos 124 g (0,4 equivalentes de grupos amínicos) de una mezcla de 1-amino-eicosano y 1-amino-docosano. A continuación se agita a 100° C de temperatura interna por 6 horas todavía. Se obtiene un producto muy viscoso, con un peso de equivalentes de grupos epoxídicos de 2220.

20.

O)

25. Se agitan a 100° C por una hora 196 g (1 equivalente de grupos epoxídicos) de un epóxido formado a base de 2,2-bis-(4'-hidroxifenil)-propano y epíclorohidrina, junto con 32 g (0,2 equivalentes amínicos) de lauril-propilendiamina. Se obtiene un producto límpido, con un peso de equivalentes de grupos epoxídicos de 380.

P)

Se agitan a 100° C durante una hora 196 g (1 equi-

387966



5. valente de grupos epoxídicos) de un epóxido formado a base de 2,2-bis-(4'-hidroxifenil)-propano y epiclorohidrina, junto con 20,4 g (0,1 equivalente amínico) de talol-propilendiamina. Se obtiene un producto límpido, con un peso de equivalentes de grupos epoxídicos de 282.

EJEMPLOS

Ejemplo 1

10. Se disuelven en 50 g de butilglicol 49,4 g (0,2 equivalentes de grupos amínicos) de una poliamida a base de ácido linólico polimerizado y dietilentriamina y se calienta la solución a 53° C de temperatura interna. Luego se instila en el curso de 30 minutos una solución de 18,95 g (0,05 equivalentes de grupos epoxídicos) del epóxido C) en 20 g de n-butiglicol. Una hora después se añade una solución de 8 g de ácido acético glacial y 195 g de agua desionizada y se deja en agitación hasta el enfriamiento. Se obtiene una solución flúida, con un contenido de materia seca del 20% y pH de 7,0.
- 15.
- 20.

Ejemplo 2

25. Se disuelven en 50 g de n-butilglicol 49,4 g (0,2 equivalentes de grupos amínicos) del polimerizado del ejemplo 1, y se calienta la solución a 58° C de temperatura interna. Luego se instila en el curso de 40 minutos una solución de 34,25 g (0,05 equivalentes de grupos epoxídicos) del epóxido G) y 35 g de n-butilglicol. Una hora después se añade una solución de 7 g de ácido acético glacial y 226 g de agua desio-

387906



nizada y se agita hasta el enfriamiento. Se obtiene una solución fluida, con 20 % de contenido de materia seca y pH de 7,0.

Ejemplo 3

5.

Se disuelven en 61,8 g de isopropanol

61,8 g (0,25 equivalentes de grupos amínicos) de una poliamida a base de ácido linólico polimerizado y dietilentriamina y se calienta la solución a 53°C de temperatura interna. Luego se instila en 30 minutos una solución de 12,85 g (0,05 equivalentes de grupos epoxídicos) del epóxido H en 12,85 g de isopropanol. Una hora después se añade una solución de 15 g de ácido acético glacial en 200 cc de agua desionizada y se prosigue la agitación hasta el enfriamiento. Se obtiene una solución fluida, con 20% de contenido de materia seca y pH de 6,0.

10.

15.

Ejemplo 4

Se disuelven en 49,4 g de etanol 49,4 g

20.

(0,2 equivalentes de grupos amínicos) de la poliamida según el ejemplo 3 y se calienta la solución a 53°C de temperatura interna. Luego se instila en el curso de 30 minutos una solución de 19,8 g (0,05 equivalentes de grupos epoxídicos) del epóxido I en 19,8 g de etanol. Una hora después se añaden 24 g de ácido acético glacial en 180 g de agua desionizada y se prosigue la agitación hasta el enfriamiento. Se obtiene una solución fluida y límpida, con 20% de contenido de materia seca y pH de 5,9.

25.



387966

Ejemplo 5

5. Se disuelven en 49,4 g de butilglicol 49,4 g (0,2 equivalentes de grupos amínicos) de la poliamida según el ejemplo 3 y se calienta la solución a 54°C de temperatura interna. Luego se instala en el curso de 30 minutos una solución de 20 g (0,05 equivalentes de grupos epoxídicos) del epóxido J en 20 g de butilglicol. Una hora después se añaden 12 g de ácido acético glacial en 10. 190 g de agua desionizada y se prosigue la agitación hasta el enfriamiento. Se obtiene una solución fluida y limpia, con 20% de contenido de materia seca y pH de 5,4.

Ejemplo 6

15. Se disuelven en 49,4 g de dioxano 49,4 g (0,2 equivalentes de grupos amínicos) de la poliamida según el ejemplo 3) y se calienta la solución a 55°C de temperatura interna. Luego se instala en el curso de 30 minutos una solución de 13,9 g (0,05 equivalentes de grupos epoxídicos) del epóxido K en 13,9 g de dioxano, 20. Una hora después se añaden 12 g de ácido acético glacial en 172 g de agua desionizada y se prosigue la agitación hasta el enfriamiento. Se obtiene una solución fluida, con 20% de contenido de materia y pH de 5.4. 25.

Ejemplo 7

Se disuelven en 79 g de butilglicol 79 g (0,32 equivalentes de grupos amínicos) de la poliamida según el ejemplo 3 y se calienta la solución a 55°C de

387966



- temperatura interna. Luego se instila en el curso de 30 minutos una solución de 16,6 g (0,08 equivalentes de grupos epoxídicos) del epóxido L y 16,6 g de butilglicol. Al cabo de 40 minutos se añaden 19,2 g de ácido acético glacial y 260 g de agua desionizada y se prosigue la agitación hasta el enfriamiento. Se obtiene una solución flúida, con 20% de contenido de materia seca y pH de 5,6.
- 5.

Ejemplo 8

10. a) En un matraz provisto de agitador, termómetro, tubo de admisión de nitrógeno y cabezal de destilación se despotian 187 g de ácido graso polimerizado y 68,5 g de dietilentriamina. El ácido graso polimerizado, obtenido por polimerización de ácido oleico, tiene las propiedades siguientes: 95 % de ácido oleico dimerizado; peso de equivalentes: 289.
15. Bajo atmósfera de nitrógeno y con agitación, se calienta la mezcla reaccional a 200°C durante 1 1/2 horas; a 160°C de temperatura interna se inicia el desdoblamiento de agua. Después de dos horas más a 200°C, se recogen en total 13 partes de agua. A continuación se concentra durante 3 horas en vacío (de 14 mm Hg) y a temperatura de 200 a 210°C. Se obtienen 210 g de un producto viscoso, amarillento y límpido, con un peso de equivalentes amínicos de 372.
20. b) Se disuelven en 74,4 g de butilglicol 74,4 g (0,2 equivalentes de grupos amínicos) del producto de condensación descrito en a) y se calienta la solución a 55°C de temperatura interna. Luego se instila en el curso
- 25.

387966



1973

- de 30 minutos una solución de 20,2 g (0,05 equivalentes de grupos epoxídicos) del epóxido M y 20,2 g de butilglicol. Al cabo de 30 minutos se añaden 12 g de ácido acético glacial y 265 g de agua desionizada y se prosigue la agitación hasta el enfriamiento. Se obtiene una solución limpia, fluida, con un contenido de materia seca del 20% y un pH de 6,0.
- 5.

Ejemplo 9

- Se disuelven en 44,6 g de butilglicol 44,6 g (0,12 equivalentes de grupos amínicos) del producto de condensación descrito en el ejemplo 8, a), y se calienta la solución a 60°C de temperatura interna. Luego se instilan en el curso de 30 minutos, por dos embudos de goteo separados, 7,2 g de ácido acético glacial y asimismo una solución de 44,4 g (0,02 equivalentes de grupos epoxídicos) del epóxido N y 44,4 g de butilglicol. A continuación se agita por 6 1/2 horas a 60°C de temperatura interna y se añaden todavía 10 g de ácido acético glacial. Al cabo de 30 minutos o más, se diluye con 180 g de butilglicol. Se obtiene una solución limpia, fluida, con un contenido de materia seca del 20%.
- 10.
- 15.
- 20.

Una muestra diluida con agua hasta 1:20 presenta un pH de 5,8.

Ejemplo 10

- Se disuelven en 66,6 g de butilglicol 66,6 g (0,03 equivalentes de grupos epoxídicos) del epóxido N y se calienta la solución a 60°C de temperatura interna. Lue-
- 25.

387906



1973

5. go se instilan en el curso de 30 minutos, por dos embudos de goteo separados, 5,6 g de ácido acético glacial y asimismo una solución de 33,4 g (0,09 equivalentes de grupos amínicos) del producto de condensación descrito en el ejemplo 8,a), y 33,4 g de butilglicol.

- A continuación se prosigue agitando durante 6 1/2 horas a 60°C de temperatura interna y se añaden todavía 10 g de ácido acético glacial. Al cabo de 30 minutos más, se diluye con 283 g de butilglicol. Se obtiene una solución límpida, flúida y con contenido de material seca del 20%. Una muestra diluída con agua hasta 1:20 presenta un pH de 5,8.
- 10.

Ejemplo 11

15. Se disuelven en 37 g de isopropanol 68,5 g (0,1 equivalente de grupos epoxídicos) del epóxido G y se calienta la solución a 88°C de temperatura interna. Luego se instila en el curso de 30 minutos una solución de 24,7 g (0,1 equivalente de grupos amínicos) de la poliamida del ejemplo 3 y 15 g de isopropanol.
- 20.

- A continuación se agita por 5 horas todavía, a unos 88°C de temperatura interna (reflujo) y se añaden luego 1,85 g (0,02 moles) de epiclorohidrina. Al cabo de 10 minutos más, se agrega una solución de 16 g de ácido acético glacial y 312 g de agua desionizada y se prosigue la agitación hasta el enfriamiento. Se obtiene un producto flúido, con un contenido de materia seca del 20% y pH de 4,6.
- 25.



387966

Ejemplo 24

5. Se disuelven en 40 g de butilglicol 79 g (0,32 equivalentes de grupos amínicos) de la poliamida según el ejemplo 3 y se calienta la solución a 80°C de temperatura interna. Luego se instila en el curso de 30 minutos una solución de 30,4 g (0,08 equivalentes de grupos epoxídicos) del epóxido O y 30,4 g de butilglicol.

10. Al cabo de 15 minutos se agregan 20 g de ácido acético glacial y 336 g de agua desionizada y se prosigue la agitación hasta el enfriamiento. Se obtiene una solución flúida, con 20% de contenido de materia seca y pH de 5,3.

Ejemplo 13

15. Se disuelven en 40 g de butilglicol 79 g (0,32 equivalentes de grupos amínicos) de la poliamida según el ejemplo 3 y se calienta la solución a 80°C de temperatura interna. Luego se instila en el curso de 30 minutos una solución de 22,6 g del epóxido P y 22,6 g de butilglicol.

20. Al cabo de 15 minutos se agregan 20 g de ácido acético glacial y 311 g de agua desionizada y se prosigue la agitación hasta el enfriamiento. Se obtiene una solución flúida, con 20% de contenido de materia seca y pH de 5,2.

Ejemplo 14

25. Se calientan a 180°C de temperatura interna 79 g (0,32 equivalentes de grupos amínicos) de

387966



- la poliamida según el ejemplo 3. Se instilan en el curso de 2 horas 16,7 g (0,08 moles) de óxido de dodeceno, se mantiene la mezcla a 180°C por 2 horas más, se la enfría hasta 50°C de temperatura interna y se disuelve el producto en 32 g de butilglicol. Luego se instila a 50°C de temperatura interna y en el curso de 30 minutos una solución de 20,4 g (0,08 equivalentes de grupos epoxídicos) del epóxido A y 20,4 g de butilglicol. A continuación se aumenta la temperatura interna hasta 60°C y se prosigue la agitación a esta temperatura por 1 1/4 horas todavía. Luego se añaden 20 g de ácido acético glacial y 391 g de agua desionizada y se prosigue agitando hasta el enfriamiento. Se obtiene una solución flúida, con 20% de contenido de materia seca y pH de 4,9.

15.

Ejemplo 15

- Se agitan a 100°C de temperatura interna, durante 2 horas, 79 g (0,32 equivalentes de grupos amínicos) de la poliamida según el ejemplo 3 junto con 10,1 g (0,08 moles) de cloruro de bencilo. Luego se enfría el producto hasta 60°C de temperatura interna, y se añade 32 g de butilglicol. A la misma temperatura, se instila el curso de 30 minutos una solución de 20,4 g (0,08 equivalentes de grupos epoxídicos) del epóxido A y 20,4 g de butilglicol. Al cabo de 25 minutos se añaden 20 g de ácido acético glacial y 364 g de agua desionizada y se prosigue la agitación hasta el enfriamiento. Se obtiene una solución flúida, con 20% de contenido de materia seca y pH de 4,6.

387966



Ejemplo 16

5. Se disuelven en 32 g de butilglicol 79, g (0,32 equivalentes de grupos amínicos) de la poliamida según el ejemplo 3 y se calienta la solución a 50°C de temperatura interna. Luego se agregan 4,3 g (0,08 moles) de acrilonitrilo y se agita por 2 horas a 50°C de temperatura interna. En el curso de 30 minutos se instila una solución de 20,4 g (0,08 equivalentes de grupos epóxidicos) del epóxido A y 20,4 g de butilglicol. Al cabo de 1 1/2 horas se agregan 20 g de ácido acético glacial y 339 g de agua desionizada y se prosigue agitando o hasta el enfriamiento. Se obtiene una solución fluída, con 20% de contenido de materia seca y pH de 5,0.

15.

EJEMPLOS DE EMPLEO

Ejemplo 17

20. En un aparato para teñir bobinas cruzadas se tñen de la manera ordinaria con colorantes reactivos 100 kg de hilo de lana en 1.000 litros de agua. Después de la tñción, se enjuaga a fondo.

25. Se prepara un baño fresco a 40°C que consta de 1.000 litros de agua y 1,4 kg de amoníaco (al 25%). Luego se efectúa la adición de 8 kg del producto según el ejemplo 1. Se forma una emulsión estable. Se agrega entonces fosfato trisódico, se deja proseguir por 10 minutos y se agregan todavía 2 kg de una solución al 12,5% de un producto de condensación de 1 mol de alcohol octadecílico y 25 moles de óxido de etileno. Al cabo de 20 mi-

387966



nutos más, se enjuaga a fondo con agua fría, se centrifuga y se seca. El hilo así tratado es resistente al afieltramiento según las normas 7B, 7C y 7I de la IWS.

En lugar de un producto según el ejemplo

- 5. 1, puede emplearse con resultado igualmente bueno un producto de uno de los ejemplos 2 a 16.

Ejemplo 18

- 10. En un fular horizontal de 2 rodillos se impregna un tejido de lana pura con la preparación siguiente:

- 120 g/l del producto según el ejemplo 1
- 2 g/l de un producto de condensación de 1 mol de p-terciocetil-fenol y 8 moles de óxido de etileno
- 15. 30 cc/l de peróxido de hidrógeno al 33% y
- 848 cc/l de agua
- 1.000 g de baño de fulardeo,

y se le exprime hasta una retención de líquido del 100%.

- 20. Después del fulardeo, se seca el género en un bastidor tensor. A continuación se prensa durante 5 minutos a 120°C con fuerza de compresión mediante (en una "Hoffmannpresse").

- 25. El género así tratado muestra en un ensayo según la norma 7I de la IWS los índices de encogimientos siguientes:

Género no tratado	53% de encogimiento
Género tratado	2% de encogimiento.

Si antes del tratamiebtto que se ha descrito

387966



se somete todavía el tejido al conocido tratamiento reductivo con sulfito de monoetanolamina, el género resulta además de superficie estable, es decir, se mantiene liso y sin arrugas aún después de un lavado.

5.

Ejemplo 19

- Se deslién 3,0 g del preparado según el ejemplo 1 con 10,0 g de un tensiuro de la composición que se indica más abajo y se diluye esta mezcla hasta 1.000 cc por percloroetileno. Mediante breve agitación se logra una dispersión estable. A 20°C, se tratan con este baño durante 50 minutos 20 g de un género de punto hecho de lana. Después de eliminar mediante centrifugación el líquido sobrante, se seca durante 10 minutos a 100°C y se fija.
- 10.
15. El género de punto así tratado resiste al afieltramiento en todos los casos.

Como tensiuros sirven los productos siguientes:

- I: Producto de condensación de 1 mol de ácido graso de coco y 2 moles dietanolamina que contiene alrededor de 2% de agua y 2% de ácido acético.
- 20.
- II: Ester fosfórico ácido de un producto de condensación de 1 mol de 2-etil-hexanol y 5 moles de óxido de etileno, neutralizado con hidróxido sódico, en forma de solución acuosa al 80%.
- 25.
- III: Solución acuosa que contiene:
38,5% de un éster poliglicólico de ácido oleico,
38,5% de un producto de condensación de 1 mol de para-terciocetil-fenol y 8 moles de óxido de etileno y

387906



15,5 % de ácido oleico.

Ejemplo 20

5. Se muelen de la manera ordinaria en la máquina holandesa 100 kg de celulosa sulfítica blanqueada y a continuación se pasa la masa a un recipiente mezclador. En el recipiente mezclador se efectúa la adición de 20 kg de carbonato cálcico en calidad de material de relleno. Cuando el material de relleno está bien distribuido en la suspensión de materia, se efectúa la adición de 0,3 a 0,7% (respecto a la celulosa y al contenido de materia sólida) del producto según el ejemplo 11. La mezcla de materia llega a la máquina papele-
10. ra en otras fases del proceso de fabricación del papel.

15. Para aumentar la retención de material de relleno, puede añadirse un agente de retención poco antes de la caja de entrada de la máquina.

20. Los papales fabricados con esta o parecida composición de materia se emplean predominantemente como papeles para escribir e imprimir y presentan excelentes propiedades de solidez para las tintas, lo que es consecuencia del buen encolamiento.

25. El sulfato de aluminio, que en este sistema se arrastra en cantidades menores o mayores por el empleo simultáneo de desperdicios de papel, no perjudica en absoluto el encolamiento.

En este sistema, el carbonato cálcico puede reemplazarse también por el caolín corriente en el comercio. La acción encolante es la misma que cuando se emplea carbonato cálcico.

387966

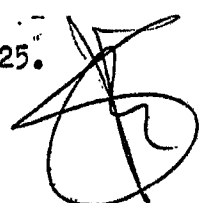


1973

En este sistema, el carbonato cálcico puede reemplazarse también por el caolín corriente en el comercio. La acción encolante es la misma que cuando se emplea carbonato cálcico.

= .. =

N O T A

5. Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patentes suizas núms. 1774/70 del 6.2.70 y 178/71 del 7.1.71.
10. 1. Procedimiento para componer preparaciones estables de productos de reacción solubles o dispersables en agua, caracterizado por hacerse reaccionar:
- a) un componente epoxídico resultante de la reacción en una primera fase de:
15. a') a lo menos un epóxido que contiene por molécula a lo menos 2 grupos epoxídicos y a") a lo menos una amina grasa de peso molecular alto,
20. en cuyo componente se mantiene una relación de equivalentes de grupos epoxídicos a grupos amínicos de 1:0,1 a 1:0,85, y preferentemente de 1:0,1 a 1:0,5 con
- b) un componente poliamídico básico resultante de la condensación, así mismo en una primera fase, de
25. b') ácidos grasos poliméricos, insaturados, y b") polialquilenpoliaminas,
- 

387966



cuya reacción del componente a) con el componente b) se verifica en presencia de un disolvente orgánico, a temperaturas hasta 95°C de preferencia entre 25° y 80°C; y manteniendo una relación de equivalentes de grupos epoxídicos del componente a) respecto a grupos amínicos del componente b) de 1:1 a 1:6 preferentemente de 1:1 a 1:5, y por adicionarse ácido, a lo más tardar después del final de la reacción, hasta que la mezcla reaccional tenga, después de añadirle agua, un pH de 2 a 8.

5.

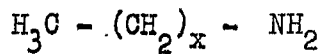
10.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplearse, en calidad de epóxido a'), un epóxido derivado de un bisfenol, preferentemente un éster poliglicídico del 2,2-bis-(4'-hidroxifenil)-propano, con un contenido de 5 equivalentes de grupos epoxídicos a lo menos, y en especial el resultado del tratamiento de una epíclorohidrina con 2,2-bis-(4'-hidroxifenil)-propano.

15.

20.

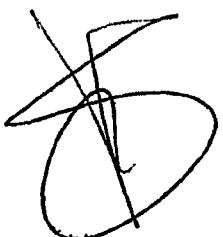
3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplearse, en calidad de amina grasa a''), se prefiere una monoamina grasa con 12 a 24 átomos de carbono, particularmente una amina grasa de la fórmula



en la que

25.

x significa un número entero por valor de 11 a 23, y en especial un número entero por valor de 17 a 21.



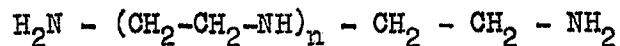
4. Procedimiento según la reivindicación 1,

387966



5. caracterizado por emplearse, en calidad de ácido graso polimérico b') preferentemente los ácidos grasos alifáticos insaturados etilénicamente, dímeros hasta trímeros, particularmente los que se derivan de ácidos monocarboxílicos alifáticos insaturados, con 16 a 22 átomos de carbono, y en especial el ácido linólico o linolénico dimerizado hasta trimerizado.

10. 5. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplearse, en calidad de polialquilen-poliaminas b''), una poliamina alifática de la fórmula

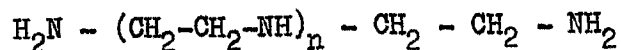


en la que

n es igual a 1, 2 ó 3,

15. y particularmente la dietilentriamina, la trietilentetramina o la tetraetilenpentamina.

20. 6. Procedimiento según las reivindicaciones 4 y 5, caracterizado por emplearse, de una forma seleccionada en calidad de componente b), una poliamida básica a base de ácido linólico o linolénico dimerizado hasta trimerizado y una poliamina de la fórmula



en la que

n es igual a 1, 2 ó 3.

25. 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por emplearse, en calidad de

387966



disolvente orgánico, un disolvente ilimitadamente miscible con el agua.

5. 8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque opcionalmente en la reacción de los componentes a) y b) se utiliza simultáneamente un compuesto monofuncional o bifuncional que es distinto de a) y de b), preferentemente constituido por una epihalojenhidrina.

10. 9. Procedimiento para componer preparaciones estables de productos de reacción solubles o dispersables en agua.

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

Madrid, a 5 de Febrero de 1971.

p.a.