

401866 401866

CASE 1-7467/ARL 183/1+2



1972

F.c 24-1-75

Int. Cl.: D 06 M

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

por "PROCEDIMIENTO PARA MODIFICAR FIBRAS CELULOSICAS", a favor de la firma suiza CIBA-GEIGY AG., residente en BASILEA (Suiza)

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Esta invención se refiere a un procedimiento para modificar materiales celulósicos en forma fibrosa, y a los materiales así tratados.

- Es bien conocido tratar materiales celulósicos con aminoplastos. Los textiles celulósicos se tratan a menudo con estas substancias para impartir estabilidad dimensional, resistencia al arrugado, o efectos mecánicos permanentes, tal como efecto listas acresponadas y pliegues. Una desventaja es que la resistencia al desgarramiento del textil tratado a menudo descendiendo, otra es que el tejido tratado a menudo es más aspero al tacto. Estas desventajas, en una cierta extensión han sido soslayadas al incor-
- 5.
- 10.

401866

- 2 -



porar agentes ablandantes tal como emulsiones de polietileno o aductos de óxido de etileno con fenoles o aminas, pero para muchos propósitos estos agentes son efectivos insuficientemente, y dan origen a un empeoramiento de las propiedades de absorción de agua del tejido tratado.

5.

Ahora se ha encontrado que, mediante el uso de ésteres especificados que contienen grupos de mercaptano (-SH) en conjunción con ciertos aminoplastos, se pueden obtener materiales celulósicos que tienen propiedades mejoradas, en particular textiles que tienen un tacto más lleno y más suave. Los textiles tratados de esta forma tienen, en su mayoría, solamente un ligero empeoramiento de sus propiedades de absorción de agua.

10.

Por consiguiente, la presente invención proporciona un procedimiento para modificar fibras celulósicas, que comprenden tratar las fibras, en ausencia de material queratínoso con, en cualquier secuencia deseada o simultáneamente.

15.

(i) un éster que contiene un promedio de por lo menos dos grupos de mercaptano por molécula y es obtenible por la reacción de

20.

(a) un compuesto que contiene por lo menos dos grupos de ácido carboxílico,

(b) un compuesto que contiene por lo menos dos grupos de hidroxilo alcohólico, y opcionalmente,

25.

(c) un compuesto que contiene a lo sumo un grupo de ácido carboxílico o un grupo de hidroxilo alcohólico,

teniendo por lo menos uno de (a), (b), y (c) si se utili-



za, uno o más grupos de mercaptano, y

(ii) un aminoplasto que ostá exento de insaturación etilónica, y que cura el aminoplasto de las fibras.

5. Se cree, aunque la utilidad de la invención no depende la verdad de esta creencia, que los ésteres conteniendo mercaptano, que se emplean, sufren asimismo curado sobre las fibras.

10. La presente invención proporciona además materiales fibrosos celulósicos, que llevan sobre ellos un éster y un aminoplasto, como se ha citado anteriormente en el estado curado o aún curable.

15. Como ya se indicó, el tratamiento de las fibras con el aminoplasto y el éster puede verificarse en cualquier secuencia deseada. Por ejemplo, las fibras pueden impregnarse con una mezcla del aminoplasto y del éster, y luego se cura el aminoplasto. O las fibras pueden impregnarse primero con el éster y luego con el aminoplasto, o viceversa, y luego se cura el aminoplasto. O las fibras son primero impregnadas con el aminoplasto que luego se cura, y
20. las fibras se tratan subsiguientemente con el éster.

25. Las fibras celulósicas, que pueden someterse al proceso de esta invención incluyen el algodón, la celulosa regenerada (incluyendo los rayones de viscosa y cuproamónico), el yute, el lino, el cáñamo, el ramio, el sisal, y el papel. El término "fibras celulósicas" incluye fibras, comprendida una substancia derivada de una celulosa en la que algo, pero no todo, de los tres grupos de hidroxilo utilizables por unidad de anhidroglucosa han sido modificados químicamente, por ejemplo, por acilación, eterificación, y cía-

401866

- 4 -



noetilación. Así se incluyen la celulosa metilica y el monoacetato de celulosa, pero no, por ejemplo, el triacetato de celulosa. Los materiales celulósicos son de preferencia textiles, que incluyen hilados, hilos, géneros textiles, tejidos sin tejer y tejidos de punto, y prendas de vestir.

Las mezclas de dos o más materiales celulósicos fibrosos, o las mezclas conocidas sintéticas, pueden asimismo tratarse pero debe comprenderse que las mezclas conocidas queratinosas no se incluyen dentro del objeto de la presente invención.

Los ésteres preferidos para utilizar en el procedimiento de acuerdo con esta invención, son aquellos ésteres que contienen de promedio a lo sumo seis grupos de mercaptano por molécula, y usualmente tienen un peso molecular medio entre 400 y 10.000, pero, si se desca, se puede utilizar los ésteres que tienen un peso molecular medio de hasta 20.000, o incluso 40.000.

Tales ésteres pueden ser aquellos obtenibles por la reacción, en cualquier secuencia deseada, de

- (d) un ácido monomercaptomonocarboxílico o un alcohol monomercaptomonohídrico,
- (e) un compuesto que contiene dos, pero no más de dos, grupos de hidroxilo alcohólico, y
- (f) un compuesto que contiene por lo menos tres grupos de ácido carboxílico.

Si se desca, los componentes (e) y (f) pueden hacerse reaccionar para formar un éster terminado en hidroxilo o carboxilo que luego se esterifica con (d).



Tales ésteres pueden asimismo ser los obtenibles por la esterificación de (g) un ácido monomercaptodicarboxílico con

5. (h) un compuesto que contiene por lo menos dos pero a lo sumo seis grupos de hidroxilo alcohólico y, opcionalmente,
- (i) un ácido dicarboxílico que no contiene grupo mercaptano, o un anhídrido de tal ácido,
- o (j) un ácido monocarboxílico, preferentemente un ácido monomercaptomonocarboxílico,
10. o (k) un alcohol monohídrico, preferentemente un alcohol monomercaptomonohídrico.

Similarmente, puede emplearse ésteres obtenibles por la reacción, en cualquier secuencia descada, de

15. (d) un ácido monomercaptomonocarboxílico, o un alcohol monomercaptomonohídrico,
- (l) un compuesto que contiene por lo menos tres grupos de hidroxilo alcohólico por molécula, y
- (m) un compuesto que contiene dos, pero no más de
20. dos, grupos de ácido carboxílico por molécula.

- Como apreciarán los técnicos en la materia de realizar poliésteres, puede utilizarse un anhídrido carboxílico en lugar del ácido carboxílico correspondiente mientras que un 1,2-epóxido puede substituirse por un alcohol, correspondiendo un grupo epóxido a dos grupos de hidroxilo alcohólico.
- 25.

Los ésteres se preparan en una forma conocida, preferentemente al calentar los reactivos juntos en presencia de un catalizador tal como un ácido fuerte (especialmen

401866



te una resina permutadora de aniones, ácido toluen-p-sulfónico, o ácido sulfúrico al 50%) y de un disolvente inerte, tal como tolueno, xileno, tricloroetileno, o percloroetileno, con lo cual puede eliminarse como un azeótropo en agua formada en la reacción.

5.

Las sustancias que contienen por lo menos dos grupos de ácido carboxílico, o sus anhídridos, que pueden utilizarse como compuesto (a), incluyen los ácidos succínico, adípico, ftálico, hexahidroftálico, sebácico, málico, cítrico, tricarbálico, piromelítico y los ácidos grasos dimerizados o trimerizados, y sus anhídridos (cuando existen), y el ácido tiomálico, $\text{HOOCCH}_2\text{CH}(\text{SH})\text{COOH}$, conocido de otra forma como ácido marcaptosuccínico.

10.

Los ácidos monomercaptomonocarboxílicos utiliza-

15.

dos como componente (d) son usualmente de la fórmula HOOC-R-SH , donde R indica un radical orgánico bivalente, estando el grupo HOOC- indicado, enlazado directamente a un átomo de carbono del radical R y estando el grupo -SH indicado enlazado directamente al mismo átomo de carbono o a uno diferente del radical R. De preferencia, son asimismo

20.

de la fórmula $\text{HOOC-C}_r\text{H}_{2r}\text{-SH}$, donde r es un número entero positivo de 1 a como máximo 13 o incluso 24. Así, se puede utilizar el ácido mercaptoundecílico, el ácido mercaptoestearico, y especialmente el ácido tioglicólico y el ácido 2- y 3-mercaptopropiónico, es decir r en la fórmula anterior es 1 ó 2. Asimismo se pueden utilizar los ácidos aromáticos conteniendo mercaptano, tal como los ácidos o- y p-mercaptobenzoico.

25.

Los alcoholes monomercaptomonohídricos utiliza-



401866

dos como componente (d) tienen comunmente la fórmula general HO-R'-SH, donde R' indica un radical orgánico bivalentem el grupo HO- y el grupo -SH estando enlazados directamente a átomos de carbono del radical R'. Preferentemente,

- 5. son asimismo de la fórmula HO-C_tH_{2t}-SH, donde t es un número entero positivo de 2 a 18, y especialmente preferidos son los de la fórmula precedente, donde t es 2 ó 3, tal como el 2-mercaptoetanol, el 1-mercaptopropan-2-ol, y el 2-mercaptopropan-1-ol, pero asimismo se pueden utilizar substancias tal como el 1-cloro-3-mercaptopropan-2-ol.

- 10. Los compuestos que contienen por lo menos tres grupos de ácido carboxílico, o sus anhídridos, que pueden utilizarse como componente (f) incluyen el ácido cítrico, el ácido tricarbálico, el ácido piromelítico, y el ácido linoléico trimerizado, y sus anhídrido (cuando existen).

El ácido monomercaptodicarboxílico (g) es usualmente de la fórmula HOOC-R"-COOH donde R" representa un radical alifático o alicíclico trivalente, estando los grupos

- 20. carboxílicos y el grupo de mercaptano indicados enlazados directamente a un átomo de carbono o átomos de carbono del grupo R", y preferentemente es el ácido tiomálico.

- 25. Las substancias que contienen por lo menos dos grupos de hidroxilo alcohólico (b, e, h, l) 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, los poli(oxietilen)-glicoles, los poli(oxipropilen)-glicoles, los poli(oxibutilen)-glicoles, los poli(oxi-1,1-dimetil-etilen)-glicoles, las poli(epiclorhidrinas), el glicerol,



- el 1,1,1-trimetilolefano, el 1,1,1-trimetilopropano, el hexan-1,2,5-triol, el hexan-1,2,6-triol, el 3-hidroxi-metilpentan-2,4-diol, el pentaeritritol, el manitol, el sorbitol, y los aductos de óxido de etileno y de óxido de propileno con tales alcoholes, incluyendo poliéteres polihídricos mixtos obtenidos al tratar un iniciador que contiene hidrógeno activo, tal como el etilenglicol, con por ejemplo, óxido de propileno, y luego "redondear" el aducto con un segundo óxido de alquileo, por ejemplo óxido de etileno.
- 5.
10. Los mono-1,2-epóxidos que pueden utilizarse en lugar de un alcohol dihídrico incluyen: el óxido de etileno, el óxido de propileno, el óxido de butileno, el óxido de 1,1-dimetilefeno, la epiclorhidrina, los éteres glicídicos de alcoholes (tal como los éteres glicídicos de n-butilo y de iso-octilo) o de fenoles (tal como los éteres glicídicos de fenilo y de p-tolilo), los compuestos N-glicídicos (tal como la N-glicidil-N-metilanilina o la N-glicidil-n-butilamina), y los ésteres glicídicos de ácidos carboxílicos (tal como el acetato glicídico).
- 15.
20. En lugar de alcoholes trihídricos y superiores, se puede utilizar alcoholes monoepoximonoalcohólicos tal como el glicidol, o un diopóxido, tal como el éter diglicídico de un alcohol o de un fenol.
25. Los ácidos dicarboxílicos que no contienen grupo de mercaptano (i) que se pueden utilizar, son en general de la fórmula $\text{HOOC-R}^2\text{-COOH}$, donde R^2 representa un radical alifático, aromático, o alicíclico bivalente, y incluye los ácidos succínico, adípico, ftálico, hexahidroftálico, sebácico, y málico, y los ácidos grasos dimerizados o sus anhí-



dridos. Aún cuando pueden utilizarse los ácidos dicarboxílicos insaturados etilénicamente, no se prefieren.

5. Los ácidos dicarboxílicos (m) y sus anhídridos pueden seleccionarse de los relacionados anteriormente para (i) y asimismo los ácidos dicarboxílicos que contienen mercaptano (g) y sus anhídridos.

10. A menudo es deseable, cuando se prepara un éster de polimercaptano para utilizar en la presente invención, incorporar un compuesto monofuncional, tal como un ácido monocarboxílico (j) o un alcohol monohídrico (k) como un final de cadena. Ejemplos de estos son los alcoholes alifáticos, tal como el metanol, el etanol, el 2-etilhexanol, el 2-metoxietanol, y los éteres monometílicos de los poli(oxietilen)-glicoles y de los poli(oxipropilen)-glicoles;
15. los alcoholes cicloalifáticos, tal como el ciclohexanol; los ácidos carboxílicos alifáticos, tal como ácido acético, el ácido 2-etilhexanoico, el ácido estearico, y el ácido oléico; y los ácidos aromáticos, tal como ácido benzoico. Como ya se indicó, es en especial ventajoso utilizar como
20. el final de cadena un compuesto que contiene un grupo de mercaptano, siendo ejemplos los ácidos monomercaptomonocarboxílicos y los alcoholes monomercaptomonohídricos y, más específicamente, el ácido tioglicólico, el ácido 2-mercaptopropiónico, el ácido 3-mercaptopropiónico, el 2-mercaptoetanol, y el 2-mercaptopropan-1-ol.
- 25.

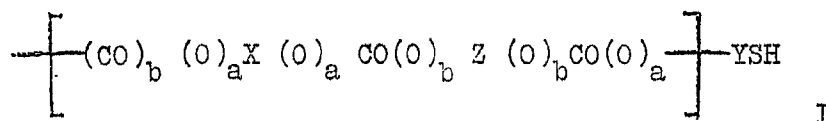
Los ésteres del polimercaptano son, en general, sustancias conocidas (véase las descripciones de las patentes estadounidenses números 2.456.314, 2.461.920, 2.914.585 y 3.138.573, la descripción de la patente fran-

401866



cesa número 1.503.633 y la descripción de la patente británica número 941.829).

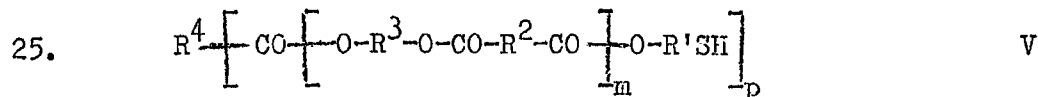
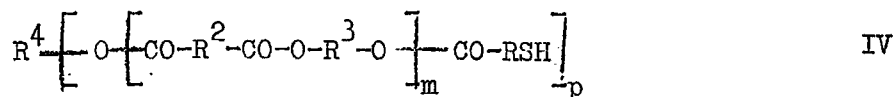
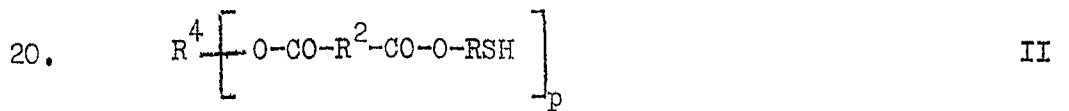
Los ésteres de polimercaptano preferidos utilizados en el procedimiento de la presente invención contienen, unidos directamente a los átomos de carbono, un promedio de n grupos de la fórmula

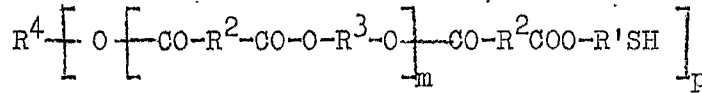


donde

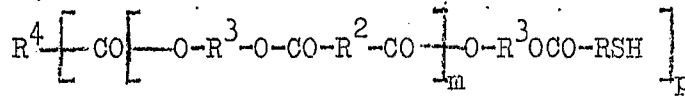
10. a y b son, cada uno, 0 ó 1, pero no son iguales, n es un número entero de por lo menos 1 y de a lo sumo 6, Y y Z representan, cada uno, un radical orgánico bivalente, y
15. X representa un radical orgánico bivalente, que puede contener un grupo -SH, cuando n es 1.

Más específicamente, las estructuras promedias de los ésteres preferidos pueden representarse por una de las fórmulas

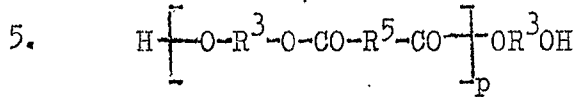




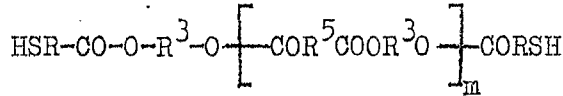
VI



VII

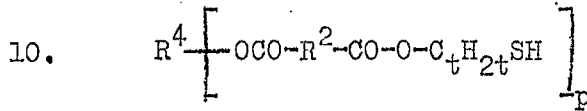


VIII

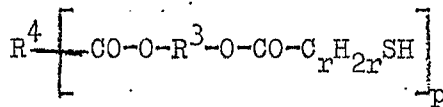


IX

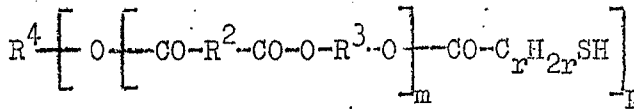
y específicamente por una de las fórmulas



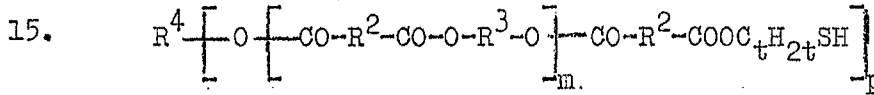
X



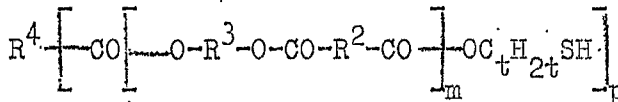
XI



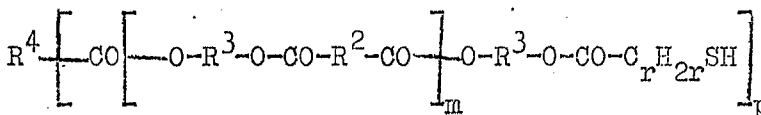
XII



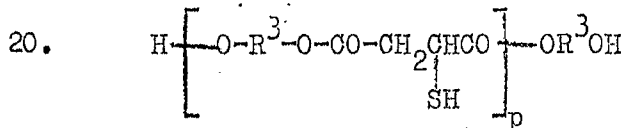
XIII



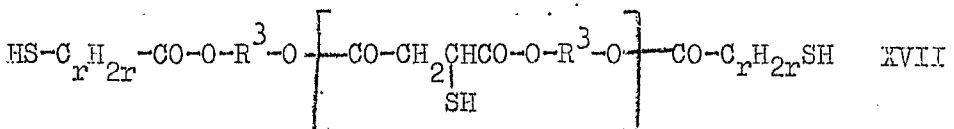
XIV



XV



XVI



XVII

25. donde

401866

- 12 -



5. R^2 significa el radical de un ácido dicarboxílico alifático, cicloalifático, o aromático tras la eliminación de los grupos $-COOH$,
- R^3 significa el radical de un diol alifático, aralifático, o cicloalifático tras la eliminación de los dos grupos de hidroxilo,
10. R^4 significa un radical orgánico que contiene por lo menos dos átomos de carbono y enlazado directamente a través de sus átomos de carbono a las cadenas indicadas de éster terminadas en mercaptano,
15. R^5 significa el radical de un ácido dicarboxílico alifático, cicloalifático, o aromático, que contiene un grupo de mercaptano, tras la eliminación de los grupos $-COOH$,
- m es un número entero de valor 1 por lo menos,
p es un número entero de valor 2 por lo menos,
R, R', r y t tienen las significaciones previamente asignadas.
20. Se comprenderá que las fórmulas II a XVII representan la estructura media de los ésteres. A causa de la esterificación incompleta, pueden asimismo presentarse otras substancias. Además, como ya se indicó, no todas las unidades designadas por R, R' y R^2 a R^5 necesitan ser las mismas.
25. Muchos de estos ésteres son insolubles en agua pero pueden aplicarse como dispersiones o emulsiones acuosas. Asimismo pueden aplicarse en disolventes orgánicos, por ejemplo, alcoholes inferiores (tal como el alcohol etí-



- lico), cetonas inferiores (tal como la etilmetilcetona), el benceno, y los disolventes de hidrocarburo halogenado, especialmente los hidrocarburos clorados y/o fluorados que contienen a lo sumo 3 átomos de carbono, tal como los disolventes de la limpieza en seco, el tetracloruro de carbono, el tricloroetileno, y el percloroetileno.
- 5.

- La cantidad de los ésteres a ser utilizada, depende del efecto deseado. Para la mayoría de propósitos, es apropiada una absorción de 0,1 a 5% en peso basada sobre el material a ser tratado. Usualmente, los tejidos de lana de lana requieren de 0,2 a 3% en peso del éster pero son necesarias cantidades más bien más pequeñas en tejidos de punto, por ejemplo de 0,1 a 1,5% en peso. El "tacto" del material tratado dependerá, además, de la cantidad de éster empleada, y por simple experimento puede determinarse fácilmente la mínima cantidad requerida para dar el efecto deseado. Además, la composición y la construcción de los tejidos compuestos de las fibras incluye asimismo la cantidad de éster requerida.
- 10.
- 15.

- Los aminoplastos preferidos contienen, por molécula, por lo menos dos grupos de la fórmula $-\text{CH}_2\text{OR}^6$ enlazados directamente a un átomo o a unos átomos de nitrógeno amídico, donde R^6 indica un átomo de hidrógeno, un grupo de alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, o un grupo de acetilo. Ejemplos de tales aminoplastos son los derivados de N-hidroximetílico, N-alcooximetílico, y N-acetoximetílico de las siguientes amidas y sustancias similares a amidas.
- 20.
- 25.

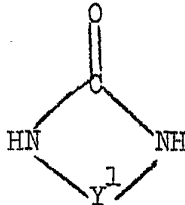
I. La urea, la tiourea, y las ureas cíclicas que tienen

401866

- 14 -



la fórmula

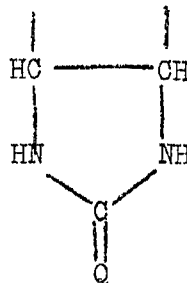


5.

en la que

Q indica oxígeno o azufre, y

Y¹ indica o un grupo de la fórmula



10.

o un grupo bivalente que contiene de 2 a 4 átomos de carbono en la cadena, que puede estar substituido por grupos de metilo, metoxilo e hidroxilo, y que puede estar interrumpido por $-CO-$, $-O-$, o $-NR^7$, donde R^7 significa un grupo de alquilo o de hidroxialquilo que contiene hasta 4 átomos de carbono.

15.

Ejemplos de tales ureas cíclicas son la etilemurea (imidazolidin-2-ona), la dihidroxi etilemurea (4,5-dihidroxiimidazolidin-2-ona), la idantoina, la urona (tetrahidro-oxadiacin-4-ona), la 1,2-propilemurea (4-metilimidazolidin-2-ona), la 1,3-propilemurea (hexahidro-2H-pirimid-2-ona) la hidroxipropilemurea (5-hidroxihexahidro-2H-pirimid-2-ona) la dimetilpropilemurea (5,5-dimetilhexahidro-2H-pirimid-2-ona), la dimetilhidroxipropilemurea y la dimetilmetoxipropilemurea (4-hidroxi- y la 4-metoxi-5,5-dimetilhexahidro-2H-pirimid-2-ona), la 5-etiltriacin-2-ona y la 5-(2-

25.

401866



hidroxi-etil)-triacin-2-ona.

5. II. Los carbamatos y los dicarbamatos de los alcoholes monohídricos y dihídricos alifáticos, que contienen hasta 4 átomos de carbono, por ejemplo los carbamatos de metilo, etilo, isopropilo, 2-hidroxi-etilo, 2-metoxi-etilo, 2-hidroxi-n-propilo, y 3-hidroxi-n-propilo, y los dicarbamatos de etileno y de 1,4-butileno.

10. III. La melamina, y otras poliamino-1,3,5-triacinas.
Si se desea se puede utilizar aminoplastos que contienen ambos grupos de N-hidroximetilo y N-alcoximetilo, o bien N-hidroximetilo y N-acetoximetilo (por ejemplo, una hexametilol-melamina en la que de 1 a 5 de los grupos de metilol han sido así esterificados o eterificados).

15. El aminoplasto se aplica usualmente como tal pero cuando debe utilizarse un producto de urea-formaldehído o de melamina-formaldehído, si se desea, puede formarse in situ en forma convencional a partir de un concentrado de urea-formaldehído o un concentrado de melamina-formaldehído y la urea o melamina adicional precisa.

20. Los aminoplastos empleados son, en especial, solubles en agua y pueden aplicarse en solución acuosa; o pueden aplicarse en emulsiones acuosas, en soluciones en los disolventes de limpieza en seco, o en soluciones en mezclas de agua y un cosolvente apropiado, tal como metanol.

25. Las proporciones de éster y del aminoplasto pueden variar ampliamente; pueden emplearse, por grupo de tiol equivalente del éster, de 2 a 50 o incluso 75, pero usualmente de 5 a 40 equivalentes de grupo de N-metilol, N-alcoximetilo o N-acetoximetilo del aminoplasto.

401866



Los efectos deseados pueden no ser obtenibles totalmente hasta que ha curado substancialmente todo el éster. A temperatura ambiente (por ejemplo, 20°C) esto puede precisarse de 5 a 10 días o incluso más. Cuando el éster ha sido aplicado antes, o con, el aminoplasto, y se utiliza calor para promover el curado del aminoplasto, el éster cura rápidamente. La reacción de curado puede asimismo acelerarse grandemente mediante el uso de un catalizador y en general se prefiere adicionar el catalizador al material a ser tratado al propio tiempo que se aplica el éster aunque puede adicionarse antes o después si se desea. El tiempo de curado puede controlarse al seleccionar un catalizador apropiado y la elección del tiempo de curado dependerá de la aplicación particular del procedimiento de acuerdo con la invención. Los catalizadores pueden ser bases, secantes, agentes de curado oxidativos, azufre, compuestos orgánicos conteniendo azufre, sales y quelatos de metales pesados, y catalizadores exentos de radicales, tal como el azodisobutironitrilo, los peróxidos y los hidroperóxidos, o las combinaciones de estos. Como bases orgánicas, pueden utilizarse aminas primarias o secundarias, tal como las alcanolaminas inferiores, por ejemplo, la mono- y la di-etanolamina, y las poliaminas, por ejemplo la etilendiamina, la dietilentriamina, la trietilentetramina, la tetraetilenpentamina, y la hexametildiamina. Como bases inorgánicas pueden utilizarse los óxidos e hidróxidos acuosolubles, por ejemplo el hidróxido sódico, las sales fuertemente básicas acuosolubles, tal como el fosfato trisódico, y asimismo el amoníaco. Como compuestos orgánicos conteniendo azufre,



- pueden utilizarse compuestos en los que los átomos de azufre no están presentes exclusivamente como grupos de mercaptano, y que son los mercaptobenzotiazoles y sus derivados, los ditiocarbamatos, los sulfuros de tiuram, las tioureas,
5. los disulfuros, los sulfuros alquil-xantogénicos y los xantatos alquílicos. Ejemplos de secantes son los naftenatos de calcio, cobre, hierro, plomo, cerio y cobalto. Ejemplos de peróxidos e hidroperóxidos apropiados son el hidroperóxido de cumeno, el hidroperóxido tercibutílico, el peróxido de dicumilo, el peróxido dilaurílico, el peróxido de metilacetona, el peroxidicarbonato de di-isopropilo, y el peróxido de clorobenzoilo.
- 10.

- Aún otros catalizadores son las sales de un metal pesado con un ácido que tiene una concentración de ácido ($-\log pK$) por debajo de 5, o los quelatos de un metal pesado, que incluyen los quelatos que son asimismo sales. Por "metal pesado" se entiende uno clasificado como "pesado" en Lange's Handbook of Chemistry, décima edición revisada, McGraw-Hill Book Co., en las páginas 60-61, esto es, un metal
15. del grupo IB, IIB, IIIB, IVB, VB, VIB, VIIB, u VIII, un metal del grupo IIIA que tiene un número atómico de por lo menos 13, un metal del grupo IVA que tiene un número atómico de por lo menos 32, o un metal del grupo VA que tiene un número atómico de por lo menos 51. Preferentemente el
20. metal es un miembro del grupo IB, IIB, IVB, VB, VIB, VIIB u VIII, particularmente las primeras series de tales metales, es decir, el titanio, el vanadio, el cromo el manganeso, el níquel y en especial el hierro, el cobalto, y el cobre. Ácidos apropiados, no secantes, formadores de sal, son
- 25.



- los ácidos minerales, en especial los ácidos clorhídrico, bromhídrico, nítrico, sulfúrico, fosforoso, y fosfórico, y los ácidos orgánicos, tal como el ácido cloracético, el ácido cumárico, el ácido maléico, el ácido oxálico, el ácido salicílico y, más específicamente, el ácido cítrico.
5. Los agentes quelantes apropiados incluyen aquellos en los que los átomos quelantes son el oxígeno y/o el nitrógeno, por ejemplo, las 1,2- y 1,3-dicetonas, tal como la acetilacetona, las alquilendiaminas, tal como la etilendiamina y, más particularmente, el ácido etilendiamintetra-acético.
- 10.

- La cantidad de catalizador utilizado puede variar ampliamente. En general, se prefiere de 0,1 a 20%, y de preferencia de 1 a 10%, en peso basado sobre el peso del éster utilizado, aunque pueden utilizarse cantidades mucho mayores.
- 15.

- El curado del éster es asimismo ayudado al utilizar temperaturas elevadas y si se requieren resultados especialmente rápidos, entonces pueden utilizarse temperaturas en la gama de 30° a 180°C. Las humidades elevadas tienden asimismo a acelerar el curado en presencia de catalizadores.
- 20.

- El aminoplasto puede curarse a temperatura ambiente, o como ya se indicó, a temperaturas elevadas. El mecanismo por el cual el éster ejerce su efecto en conjunción con el aminoplasto no es conocido. Se cree que los grupos -SH del éster reaccionan por los grupos de N-metilol (presente como tal o formado in situ a partir de grupos de N-metilol esterificados o eterificados), o se verifica la oxidación de los grupos -SH, copulándose moléculas
- 25.

401866



del éster por medio de puentes de disulfuro. Sin embargo, la utilidad de esta invención no depende de la exactitud de esta creencia.

- En muchos casos es deseable incluir un catalizador para curar el aminoplasto. Los catalizadores que se pueden utilizar, incluyen compuestos ácidos latentes (que pueden ser sales metálicas), o sus mezclas, o ciertas sustancias básicas. Las sales amónicas, que son ácidos latentes, que desarrollan acidez en la mezcla al calentar, incluyen el cloruro amónico, el dihidro fosfato amónico el sulfato amónico y el tiocianato amónico. Estas sales amónicas pueden utilizarse mezcladas con sales metálicas, que tienen un efecto catalítico similar. Asimismo pueden utilizarse sales amónicas, por ejemplo el clorhidrato de 2-amino-2-metilpropanol. Entre las sales metálicas apropiadas de ácidos latentes están el nitrato de cinc, el fluoborato de cinc, el cloruro de cinc, el oxiclорuro de circonio, el cloruro magnésico, el fluoborato de magnesio, y el dihidro ortofosfato magnésico. Estos catalizadores se utilizan en general a concentraciones de 0,3% a 5% en peso, calculado sobre el peso de los materiales formadores de resina del aminoplasto. Asimismo pueden utilizarse ácidos más fuertes, tal como los ácidos clorhídrico y sulfúrico, que pueden utilizarse como soluciones acuosas (por ejemplo, como soluciones de 4-normal a 11-normal) o que pueden disolverse en una mezcla de agua en un disolvente que es inmisible o parcialmente miscible con agua, y asimismo gases acídicos. Las sustancias básicas que se pueden utilizar, incluyen el bicarbonato sódico y el carbonato sódico.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

401866



Cuando se utilizan catalizadores de ácido fuerte, en forma líquida o gaseosa, puede no requerirse calentamiento. En otros casos, puede ser necesario calentar el material tratado, por ejemplo a una temperatura de 80 a 200°C por de 30 segundos a 10 minutos, y preferentemente de 120° a 180°C por de 2 a 7 minutos.

- 5.
- Para impregnar las fibras es particularmente conveniente utilizar una emulsión acuosa que comprende
- (i) un éster como se ha citado anteriormente,
 - 10. (ii) un agente emulsionador, que es de preferencia no iónico o aniónico (por ejemplo, compuestos que contienen cadenas de polioxietileno),
 - (iii) un coloide protector (tal como carboximetilcelulosa sódica, hidroxietilcelulosa, metoxietilcelulosa, y un copolímero de éter metilvinílico-anhídrido maléico en la forma de una sal de metal alcalino o amónica).
- 15.

El éster, el aminoplasto, y el catalizador si se utiliza, pueden aplicarse al material en formas convencionales. Por ejemplo, donde debe tratarse tejido o hilado, se puede impregnar, o puede sumergirse el material en un baño. Si deben tratarse prendas de vestir o piezas de prenda de vestir, entonces es conveniente rociarlas, y más convenientemente aún agitar en un tambor las prendas con la solución, emulsión, o suspensión.

20.

25. Un acabado resistente al arrugado se puede aplicar a los tejidos celulósicos al impregnarlos con el éster, un aminoplasto, y un catalizador para el aminoplasto, secar, y curar el tejido en un estado plano a una temperatura elevada. Comparado al tejido trabajado con solamente amino-



401866

plasto, el tejido tratado en la forma anterior es considerablemente más suave y tiene o resistencia al arrugado en seco substancialmente mejorada sin pérdida ulterior en la resistencia al desgarramiento o resistencia al desgarramiento substancialmente mejorada sin pérdida en recuperación del arrugado en seco.

5.

Alternativamente, un tejido textil celulósico, que tiene buena recuperación al arrugado en húmedo puede obtenerse al impregnar el material con una solución acuosa de un aminoplasto (tal como dihidroxietilenurea metilolada) y con un catalizador ácido fuerte (por ejemplo ácido clorhídrico) y al mantener el tejido húmedo en un estado plano, usualmente por de 16 a 24 horas, enjuagar, neutralizar y secar el tejido, y luego tratarlo con el éster (usualmente como una emulsión acuosa, y de preferencia conteniendo un catalizador). El material así post-tratado con el éster tiene mucha mejor recuperación al arrugado en húmedo y resistencia al desgarramiento tan buena como el del material tratado con solamente el aminoplasto.

10.

15.

20.

25.

Una prenda de vestir celulósica de planchado duradero puede realizarse al tratar los tejidos en forma de pieza con un éster (de preferencia como una emulsión acuosa) un aminoplasto, y un catalizador para el aminoplasto, y secar el tejido impregnado, formar con el tejido "sensibilizado" prendas de vestir, insertar fruncidos y pliegues, y curar el aminoplasto, preferentemente a una temperatura elevada. Comparando a una prenda de vestir tratada con solamente el aminoplasto, la prenda de vestir es mucho más suave al tacto y tiene un equilibrio mucho mejor de recu-



peración al arrugado y resistencia.

En forma diferente a otros ablandadores corrientemente utilizados, los ésteres utilizados en el procedimiento de esta invención, no empeoran las propiedades de absorción al agua de los materiales celulósicos tratados.

5.

Las composiciones utilizadas en el procedimiento de esta invención pueden contener agentes contra el ensuciamiento, antiestáticos, bacteriostáticos, de antiputridos, incombustibles, y humectantes. Asimismo pueden contener repelentes al agua, tal como parafina, cera y agentes de blanqueado fluorescente.

10.

Los ejemplos siguientes ilustran la invención.

A menos que se especifique de otra forma las partes y los porcentajes son en peso. Los ésteres utilizados se prepararon como sigue.

15.

Tiol A

Se calentó a reflujo en una atmósfera de nitrógeno una mezcla de 1,1,1-trimetilolpropano (26,8 g), polioxipropilenglicol de peso molecular medio 425 (170 g), ácido adípico (58,4 g), ácido tioglicólico (55,2 g), ácido toluen-p-sulfónico (3 g), y percloroetileno (350 cc). El agua formada durante la reacción (25 cc) se eliminó como su azoótropo con percloroetileno. La mezcla se enfrió y se lavó con agua, la capa orgánica se separó y el disolvente se evaporó para dejar tiol A (278,9 g) con un contenido de tiol de 1,88 equivalentes/kg.

20.

Otros ésteros relacionados en la tabla I se prepararon en una forma similar excepto que, al hacer el tiol U, se reemplazó el ácido toluen-p-sulfónico por 1 cc de áci

25.

401866

- 23 -



do sulfúrico acuoso al 50%.

TABLA I

Tiol	Substancia	Componento	Relación molar	Contenido de tiol (equiv/kg)
5.	B	glicerol ácido adípico butan-1,4-diol ácido tioglicólico	1 4 4 3	2.35
	C	"Trimer acid Empol 1043" polioxipropilen-glicol, peso molecular medio 425 ácido tioglicólico	1 3 3	1.09
10.	D	polioxipropilen-triol, peso molecular medio 3000 ácido mercaptosuccínico n-pentanol	1 3 3	0.83
	E	polioxipropilen-triol, peso molecular medio 3000 ácido adípico 2-mercaptoetanol	1 3 3	0.62
15.	F	polioxipropilen-glicol, peso molecular medio 1000 ácido mercaptosuccínico ácido tioglicólico	3 2 2	1.15
	G	hexan-1,2,6-triol "Dimer acid Empol 1022" hexan-1,6-diol ácido tioglicólico	1 5 4 2.5	0.94
20.	H	"Trimer acid Empol 1043" butan-1,4-diol ácido tioglicólico	1 3 3	1.64
	I	polioxipropilen-triol, peso molecular medio 700 ácido adípico butan-1,4-diol ácido tioglicólico	1 3 3 3	1.78

401866

- 24 -



Tiol	Substancia	Componente	Relación molar	Contenido de tiol (equiv./kg)
5.	J	hexan-1,2,6-triol	1	0.99
		"Dimer acid Empol 1022"	2	
5.	K	polioxipropilen-glicol, peso molecular medio 425	2	2.07
		ácido tioglicólico	3	
		glicerol	1	
5.	L	ácido adípico	2	0.82
		polioxietilen-glicol, peso molecular medio 400	2	
		ácido tioglicólico	3	
10.	M	1,1,1-trimetilenpropano	1	2.11
		ácido succínico	4	
		"Comerginol 65"	4	
10.	N	ácido tioglicólico	3	1.95
		"Trimer acid Empol 1043"	1	
		butan-1,4-diol	3	
15.	O	ácido 3-mercaptopropiónico	3	1.63
		1,1,1-trimetilolpropano	1	
		ácido adípico	2	
15.	P	2,2-bis(p-(2-hidroxi)propoxi)fenil)propano	2	1.10
		ácido tioglicólico	3	
		glicerol	1	
20.	Q	ácido adípico	4	1.36
		polioxipropilen-glicol, peso molecular medio 425	4	
		ácido tioglicólico	3	
20.	Q	polioxipropilen-triol, peso molecular medio 700	1	1.36
		ácido adípico	3	
		2,2-bis(p-(2-hidroxi)propoxi)fenil)propano	3	
20.	Q	ácido tioglicólico	3	1.36
		ácido tioglicólico	3	



Tiol	Componente Substancia	Relación molar	Contenido de tiol (equiv./ kg)
	"Trimer acid Empol 1043" polioxietilen-glicol, peso molecular medio 300 acido tioglicólico	1 3 3	0.85
5.	polioxipropilen-triol, peso mo- lecular medio 3000 anhídrido succínico 2-mercaptoetanol	1 3 3	0.48
	aducto de pentaeritritol-óxido de propileno-tetrol, peso mole- cular medio 650 "Dimer acid Empol 1022" 2-mercaptoetanol	1 4 4	
10.	glicerol anhídrido ftálico butan-1,4-diol acido tioglicólico	1 4 4 3	
	polioxipropilen-glicol, peso mo- lecular medio 1000 acido mercaptosuccínico	6 5	0.68
15	polioxipropilen-glicol, peso mo- lecular medio 2000 acido mercaptosuccínico	11 10	0.40
	polioxipropilen-glicol, peso molecular medio 425 acido mercaptosuccínico	11 10	1.65
	butan-1,4-diol acido mercaptosuccínico	6 5	3.98
20.	"Comerginol 65" acido mercaptosuccínico acido tioglicólico	2 1 2	1.79
	polioxipropilen-glicol, peso molecular medio 425 acido mercaptosuccínico acido adipico acido acético	11 6 4 2	0.93

401866



5. El "Trimer acid Empol 1043" es adquirible de la Unilever-Emery N.V., Gouda, Holanda. Es un ácido graso de 18 átomos de carbono, insaturado y trimerizado, que tiene un peso molecular medio de aproximadamente 800 y un contenido de carboxilo de aproximadamente 3,4 equivalentes/kg.

10. El "Dimer acid Empol 1022" se obtuvo de la misma fuente: es un ácido graso de 18 átomos de carbono insaturado y dimerizado, que tiene un peso molecular medio de aproximadamente 570 y un contenido de carboxilo de aproximadamente 3,4 equivalentes/kg.

15. El "Comerginol 65" se obtuvo de Bibby Chemicals Ltd., Liverpool. Tiene un peso molecular medio de aproximadamente 700, y un índice de hidroxilo de 155-165. Consta esencialmente de alcoholes diprimarios, preparados por hidrogenación catalítica de los ésteres metílicos de ácidos grasos aromático-alifático de cadena larga, junto con, como subproductos, pequeñas cantidades de alcoholes monohídricos y trihídricos.

20. Las emulsiones de los politioles se prepararon al mezclar los siguientes componentes a temperatura ambiente con un mezclador Silverson hasta que resultó una emulsión uniforme

25.	tiol	500 g
	agente emulsionante I	50 g
	carboximetilcelulosa sódica	5 g
	agua	445 g

El "agente emulsionante I" indica un aducto de una mezcla de aminas primarias alifáticas de 16 átomos de carbono y 18 átomos de carbono (1 mol). y óxido de etileno

401866



(70 moles).

EJEMPLO 1

- Muestras de popelín blanqueado de algodón (108 g por metro cuadrado) se impregnaron con un licor (licores 1-7) de forma que la absorción fué del 70%. Las muestras se secaron por 10 minutos a 70° C sobre ramas tensoras a sus dimensiones originales, y luego se curaron al calentar por 5 minutos a 150° C. Los ángulos de arrugamiento y las propiedades de resistencia al desgarramiento de la tela tratada se midieron y se dan en la tabla II.

Licor 1

Aminoplasto A	60 g
MgCl ₂ ·6H ₂ O	18 g
por litro de agua	

15. Licores 2-7

Los licores 2-7 son los mismos que el licor 1 pero conteniendo 20 g de resina tiolica A, B, C, D, E, o F respectivamente, en forma de emulsión, por litro de agua.

20. El "Aminoplasto A" es un co-condensado de una hexametilolmelamina metilada que contiene 4,5 grupos de metoximetilo por molécula con N,N'-dinetilol-etilomurea.

25. En este y en los ejemplos siguientes, los ángulos de arrugamiento en seco de las muestras tratadas se midieron mediante el método Monsanto. Doce especímenes (seis plegados en el sentido de urdimbre, seis plegados en el sentido de trama) se utilizaron en cada ensayo y los especímenes se arrugaron bajo una carga de 2 kg por 3 minutos y se dejaron recuperar, suspendidos sobre un alambre, por 3 minutos antes de medir los ángulos de arrugamiento. Los valo-

401866

- 28 -



- res dados en las tablas son los promedios de los seis obtenidos al adicionar los valores en el sentido de trama a los valores correspondientes en el sentido de urdimbre y al dividir por dos. Las resistencias al desgarramiento se determinaron mediante el método Elmendorf de acuerdo con la norma TAPPI T 414n-49. Se utilizaron tres muestras, cada una de 63 mm x 63 mm, y se midieron las resistencias al desgarramiento en la dirección de la urdimbre. Todas las medidas del ángulo de arrugamiento y las resistencias al desgarramiento se determinaron sobre tela que había sido condicionada en una atmósfera de 66% de humedad relativa de la temperatura de 25° C por a lo menos 8 horas.

TABLA II

	Licor	ángulo de arrugamiento	resistencia al desgarramiento (g)
15.	1 (control)	91°	336
	2	98°	320
	3	99°	352
	4	112°	368
	5	104°	368
	6	107°	320
	20.	7	104°
no tratado		45°	1040

La relación del tiol no empeoró las propiedades de resistencia al cloro del tejido tratado con los licores anteriores.

25. Se pudieron alcanzar resultados similares al utilizar cualquiera de los politioles G a Z y A' en lugar de los politioles A a F.

401866



EJEMPLO 2

Se repitió el Ejemplo 1, utilizando los licores siguientes.

Licor 8

- 5. Aminoplasto B 100 g
- MgCl₂·6H₂O 18 g
- por litro de agua

Licores 9-12

- 10. Los licores 9-12-fueron los mismos que el licor 8 pero conteniendo un 20 g de resina tiolica C, D, E, o F, respectivamente en forma de emulsión por litro de agua.

- 15. El "Aminoplasto B" es una solución acuosa al 75% de una metilolmelamina metilada con un contenido de promedio de tres grupos de N-metoximetilo y dos grupos de N-hidroximetilo por molécula.

Los resultados se muestran en la Tabla III.

TABLA III

Licor	Angulo de arrugamiento	Resistencia al desgarramiento (g)
8 (control)	98°	416
9	110°	384
10	113°	400
11	110°	400
12	109°	368
no tratado	45°	1040

- 25. La muestra tratada con licor 11 tenía un toque particularmente suave.

401866



EJEMPLO 3

Las muestras del popelín de algodón descritas en el Ejemplo 1 se impregnaron con los licores 1 u 8 de forma que la absorción fue del 70% y se secó por 10 minutos a 70° C sobre ramas tensoras a sus dimensiones originales, luego se calentó por 5 minutos a 150° C para curar la resina. A continuación, se impregnaron alguna de las muestras con soluciones de un tiol en percloroetileno de forma que la absorción de la solución fue de 150% y la de tiol fue del 2%. Se secaron como antes y luego se dejó curar al mantenerlas a temperatura ambiente por un día. Los ángulos de arrugamiento y las resistencias al desgarramiento se muestran en la Tabla IV.

TABLA IV

15.	Tratado con	Angulo de arrugamiento	Resistencia al desgarramiento (g)
	no tratado	43°	1016
	licor 1 solamente	91°	336
	licor 1 más tiol C	111°	400
	licor 1 más tiol D	113°	384
20.	licor 1 más tiol E	105°	416
	licor 1 más tiol F	110°	400
	licor 8 solamente	98°	416
	licor 8 más tiol D	111°	448
	licor 8 más tiol F	106°	400

25.

EJEMPLO 4

Se impregnó popelín de algodón con una solución



- de un tiol en percloroetileno de forma que la absorción de la solución fue del 150% y la del tiol fue del 2%. Las muestras se secaron por 10 minutos a 70° C sobre ramas tenso-
ras a sus dimensiones originales y luego se mantuvieron a temperatura ambiente por 24 horas. A continuación, se trataron con o el licor 1 o el licor 8, se secaron como anteriormente, y finalmente se curaron por 5 minutos a 150° C. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla V.

TABLA V

	Tratado con	Angulo de arrugamiento	Resistencia al desgarramiento (g)
10.	no tratado	43°	1016
	licor 1 solamente	91°	336
	tiol A más licor 1	106°	384
	tiol B más licor 1	112°	384
15.	tiol C más licor 1	108°	368
	tiol D más licor 1	115°	400
	tiol E más licor 1	112°	368
	tiol F más licor 1	116°	416
	licor 8 solamente	98°	416
20.	tiol A más licor 8	112°	352
	tiol B más licor 8	126°	384
	tiol C más licor 8	116°	320
	tiol D más licor 8	116°	384
	tiol E más licor 8	114°	384
25.	tiol F más licor 8	117°	352

La muestra tratada con tiol E y licor 1 tenía un

401866

- 32 -



toque particularmente suave.

EJEMPLO 5

- Muestras de un tejido de viscosa blanqueado (177 g por metro cuadrado) se impregnaron con un licor (licores 13-19) de forma que la absorción del licor fue del 80%. Las muestras se secaron a 70° C por 10 minutos sobre ramas tensoras a sus dimensiones originales, luego se curaron al calentar por 5 minutos a 150° C. La Tabla VI muestra las propiedades de recuperación del arrugamiento y de la resistencia al desgarramiento de los materiales tratados.

Licor 13

- Aminoplasto C 200 g
 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 12 g
 por litro de agua.

El aminoplasto es una solución acuosa al 50% de una resina de urea-formaldehído metilada en la que la relación molar U:F es 1:1,8.

Licores 14-19

- Los licores 14-19 fueron los mismos que el licor 13 pero contenían además 20 g de tioles A-F respectivamente, en forma de emulsión.

TABLA VI

Tratado con licor	Angulo de arrugamiento	Resistencia al desgarramiento (g)
No tratado	101°	2256
13	108°	1456
14	127°	2096
15	124°	2128



TABLA VI (Continuación)

Tratado con licor	Angulo de arrugamiento	Resistencia al desgarramiento (g)
16	131°	1904
17	134°	2176
18	127°	2432
19	114°	2224

5.

EJEMPLO 6

10.

Muestras de la tela de viscosa que se ha descrito en el Ejemplo 5, se impregnaron al 80% de la absorción con licor 13, se secaron por 10 minutos a 70° C sobre ramas tensoras a sus dimensiones originales, y luego se calentaron por 5 minutos a 150° C para curar el aminoplasto. A continuación, algo de las muestras se impregnó con una solución de un tiol en percloroetileno de forma que la absorción del tiol fue del 2%. Las muestras se secaron como antes y luego se dejaron reposar por 24 horas a temperatura ambiente antes de que se ensayaran las propiedades de recuperación de arrugamiento y las resistencias al desgarramiento del tejido tratado.

15.

20.

TABLA VII

Tratado con	Angulo de arrugamiento	Resistencia al desgarramiento (g)
no tratado	101°	2256
licor 13	108°	1456
licor 13 más tiol A	115°	1968
licor 13 más tiol B	112°	2576

25.

401866



TABLA VII (Continuación)

Tratado con	Angulo de arrugamiento	Resistencia al desgarramiento (g)
licor 13 más tiol C	115º	2256
licor 13 más tiol D	116º	2160
5. licor 13 más tiol E	115º	2400
licor 13 más tiol F	114º	2368

EJEMPLO 7

10. El tejido de viscosa descrito en el Ejemplo 5 se trató con una solución de un tiol en percloroetileno de forma que la actuación del tiol fue del 2%. Las muestras se secaron a 70º C por 10 minutos sobre ramas tensoras a sus dimensiones originales, y se mantuvieron por 24 horas a temperatura ambiente. Algo de las muestras se trató luego con licor 13 de forma que la actuación del licor fue

15. del 80%. Se secaron como anteriormente, y el aminoplasto se curó al calentar el tejido por 5 minutos a 150º C. Los ángulos de recuperación de arrugamiento y las resistencias al desgarramiento del tejido se dan en la Tabla VIII.

TABLA VIII

Tratado con	Angulo de arrugamiento	Resistencia al desgarramiento (g)
no tratado	101º	2256
licor 13 solamente	108º	1456
tiol A más licor 13	119º	1984
tiol B más licor 13	122º	2128
25. tiol C más licor 13	124º	2032



TABLA VIII (Continuación)

Tratado con	Angulo de arrugamiento	Resistencia al desgarramiento (g)
tiol D más licor 13	125°	2304
tiol E más licor 13	114°	2384
5. tiol F más licor 13	116°	2192

EJEMPLO 8

10. Muestras de un popelín de algodón similar al descrito en el Ejemplo 1 se impregnaron con un licor (licores 20-28) de forma que la actuación fué del 70%, y se secaron por 10 minutos a 60° C sobre ramas tensoras a sus dimensiones originales. Luego se curaron al calentar por 5 minutos a 155° C. Se midieron las propiedades de los ángulos de arrugamiento y de resistencia al desgarramiento de la tola tratada. El toque de la tela tratada se ensayó mediante un

15. panel, y la absorción de los materiales se determinó por la American Association of Textile Chemists and Colorists Test Method 39-1952. Los resultados se dan en la Tabla IX. Los materiales tratados se lavaron en una solución de 2 g/l de jabón y 0.8 g/l de sosa calcinada en un ajuste sobre el

20. programa 5 de una máquina lavadora English Electric Reverso-matic, se secaron por 10 minutos en un tambor secador Parrall a calentamiento total, y se midieron sus propiedades de recuperación al arrugamiento y de resistencia al desgarramiento.

25. Licor 20

Aminoplasto D

120 g

401866



$MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 20 g
por litro de agua

Licores 21-26

5. Los licores 21-26 fueron los mismos que el licor 20 pero contenían además 20 g de resina tiolica A, B, C, D, E, o F respectivamente, en forma de emulsión por litro de agua.

Licores 27 y 28

10. Los licores 27 y 28 fueron los mismos que el licor 20, pero contenían además 20 g de un polietilen-glicol de peso molecular 1.500, o 20 g de un agente ablandador catiónico adquirible comercialmente de 25% de contenido de sólidos, respectivamente, por litro de agua.

15. El "Aminoplasto D" es una solución acuosa al 45% de N,N'-dimetilol-4,5-dihidroxi-etilurea.

TABLA IX

Licor	Angulo de arrugamiento		Resistencia al desgarramiento (g)		Tacto	Absorción de agua (segundos)	
	no lavado	lavado	no lavado	lavado			
20.	20	107	105	156	156	áspero	3.9
	21	111	102	164	156	discreta- mente suave	4.0
	22	114	103	172	160	discreta- mente aspero	4.7
	23	127	117	172	240	discreta- mente suave	8.7
	24	122	112	220	200	suave	6.2
25	25	120	107	196	180	discreta- mente suave	3.8
	26	121	108	204	180	suave	7.0
	27	113	104	208	192	discreta- menta aspero	7.2
	28	117	99	276	232	suave	1700
	no tra- tado	42	45	520	364	suave	5.2

401866



EJEMPLO 9

- Muestras de popelín descrito en el Ejemplo 1 se fulardearon para retención del 70% con una solución de 300 g de aminoplasto D y 100 cc de ácido clorhídrico concentrado por litro de agua. Las muestras se situaron sobre un rodillo, cubierto con una película de polietileno y se mantuvieron húmedas por 18 horas mientras giraba lentamente el rodillo. Las mezclas se enjuagaron luego con agua, una solución de 5 g/l de carbonato sódico, de nuevo agua y finalmente se secaron sobre ramas tensoras a sus dimensiones originales.
- 5.
- 10.

- Algunas de las muestras se trataron luego con licores 29-33 para la retención del 70%, se secaron por 10 minutos a 70°C y luego se dejaron curar por 5 días a temperatura ambiente. Los ángulos de recuperación del arrugamiento en húmedo y en seco y de la resistencia al desgarramiento de los algodones tratados se midieron y se registran en la Tabla X.
- 15.

Licores 29-33

- Los licores 29-33 contenían 20 g de resina tiólica C por litro de agua; los licores 30-33 contenían además 2 g de monoetanolamina, 2 g de ditiocarbamato dimetílico de sodio, 0,1 g de sulfato cúptico, o 10 g de 100 volúmenes de peróxido de hidrógeno por litro de agua respectivamente.
- 20.
- 25.



TABLA X

Licor	Angulo de arrugamiento		Resistencia al desgarramiento (g)
	húmedo	seco	
5. Solamente amonoplasto D	112	61	272
29	127	70	320
30	126	70	312
31	118	68	308
32	136	66	312
10. 33	128	70	328
no tratado	59	40	560

N O T A

15. Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente británica nº 9767/71 depositada el 19 de Abril de 1971 y completada el 29 de Marzo de 1972.

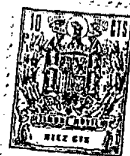
20. 1. Procedimiento para modificar fibras celulósicas, que comprende tratar las fibras, que están libres de material queratinoso, en cualquier secuencia deseada o simultáneamente, con 0,1 a 5% en peso, calculado sobre el peso de material celulósico fibroso,

25. (1) de un éster que tiene un peso molecular medio de 400 a 10.000 y que contiene, de promedio, al menos dos grupos mercaptano por molécula y es un producto



401866

401866



- de reacción de
- (a) un compuesto que contiene al menos dos grupos ácido carboxílico,
 - (b) un compuesto que contiene al menos dos grupos hidroxilo alcohólicos y opcionalmente
 - (c) un compuesto que contiene no más de un grupo ácido carboxílico o grupo hidroxilo alcohólico, teniendo al menos uno de (a), (b) y (c) uno o más grupos mercaptano, y
5. (2) un aminoplasto que está libre de insaturación etilénica, y curando el éster y el aminoplasto en las fibras en presencia de catalizadores de curado a una temperatura de 80° a 200°C, durante 30 segundos a 10 minutos.
10. 2. Procedimiento, según la reivindicación 1, en que el éster es un producto de reacción de un ácido monomercaptomonocarboxílico o un alcohol monomercapto-monohídrico, un compuesto que contiene dos grupos de hidroxilo alcohólico por molécula, y un compuesto que
15. contiene, por molécula, por lo menos tres grupos de ácido carboxílico.
20. 3. Procedimiento, según la reivindicación 1, en que el éster es un producto de reacción de un ácido monomercaptodicarboxílico, un compuesto que contiene
25. por lo menos dos a seis grupos de hidroxilo alcohólico por molécula, y, opcionalmente, un ácido dicarboxílico que no contiene grupo de mercaptano, o un anhídrido de tal ácido, o un ácido monocarboxílico, o un alcohol

~~15~~

401866

- 40 -

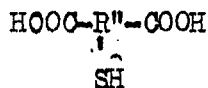
401866



monohídrico.

5. 4. Procedimiento, según la reivindicación 1, en que el éster es un producto de reacción de un alcohol monomercaptomonohídrico, o un ácido monomercaptomonocarboxílico, un compuesto que contiene por lo menos tres grupos de hidroxilo alcohólico por molécula y un compuesto que contiene dos grupos de ácido carboxílico por molécula.

10. 5. Procedimiento, según la reivindicación 3, en que el éster es un producto de reacción de un ácido monomercaptano monocarboxílico de la fórmula



15. donde Rⁿ representa un radical alifático o alicíclico tri-valente, estando enlazados directamente el grupo de carboxilo y el grupo de mercaptano indicados a un átomo de carbono o a átomos de carbono del grupo Rⁿ, y, en especial, es el ácido tiomálico, un compuesto que contiene dos a seis grupos hidroxilo alcohólicos por molécula y, opcionalmente, un ácido dicarboxílico que no contiene grupo mercaptano, o un anhídrido de tal ácido, o un ácido monomercaptomonocarboxílico, o un alcohol monomercaptomonohídrico.

20.

25. 6. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 4, en el que el ácido monomercaptomonocarboxílico, es de la fórmula HOOC-R-SH y el alcohol mono-

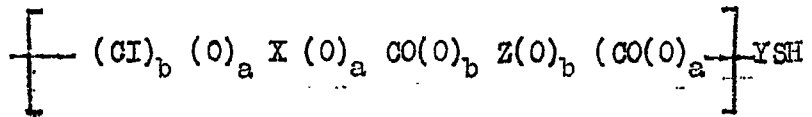
401866

401866



- mercaptomonohídrico es de la fórmula HO-R'-SH, donde R y R' indican, cada una, un radical orgánico divalente, estando enlazado directamente el grupo HOOC- indicado a un átomo de carbono del radical R y estando enlazado directamente el grupo HS- indicado a un mismo átomo de carbono o diferente del radical R, estando enlazado directamente los grupos -SH y -OH indicados a átomos de carbono del radical R', particularmente, el ácido monomercaptomonocarboxílico es de la fórmula HOOC-C_rH_{2r}-SH y el alcohol monomercaptomonohídrico es de la fórmula HO-C_tH_{2t}-SH donde r es un número entero positivo de 1 a 24 y t es un número entero positivo de 2 a 18.

7. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el éster contiene, enlazado directamente a átomos de carbono un promedio de n grupos de la fórmula



- donde
 a y b son, cada uno, cero o 1, pero no son iguales,
 n es un número entero de 1, por lo menos a 6 lo sumo

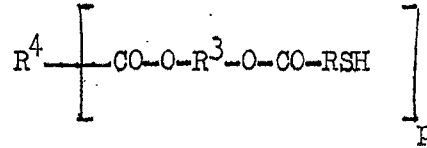
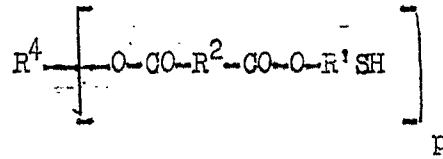
- Y y Z representan, cada uno, un radical orgánico divalente, y

- X representa un radical orgánico divalente que debe contener un grupo -SH cuando n es 1;

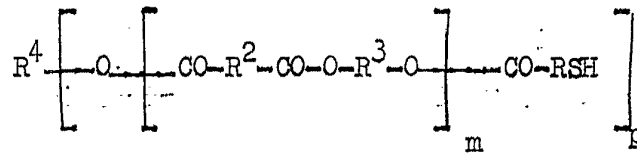
presentando una estructura media representada por una de las fórmulas

401866

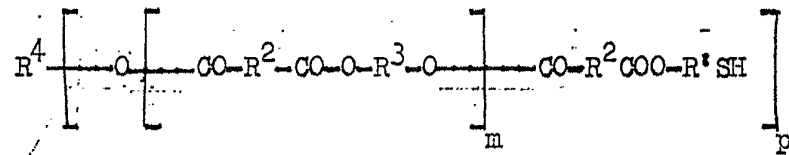
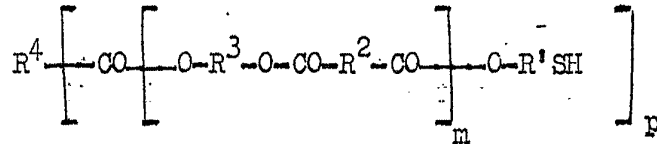
401866



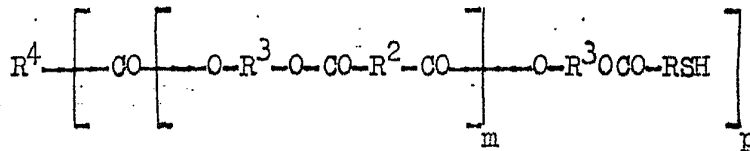
5.



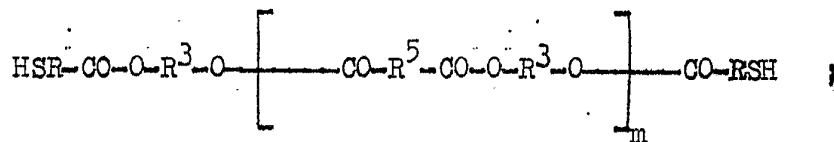
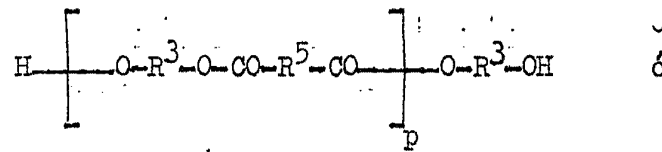
10.



15.



20.

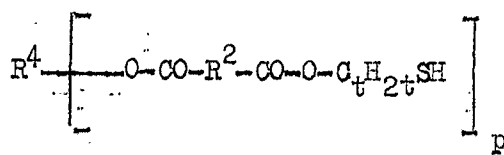


25. más particularmente,

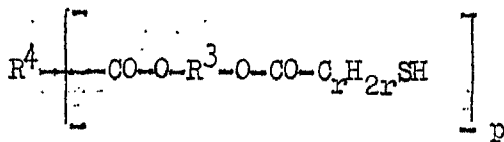


401866

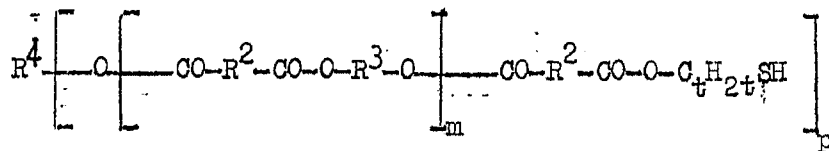
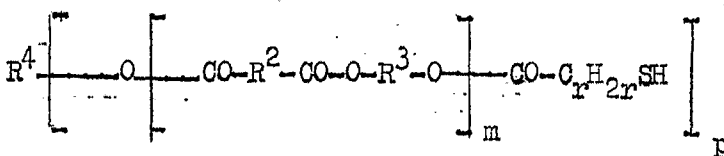
401866



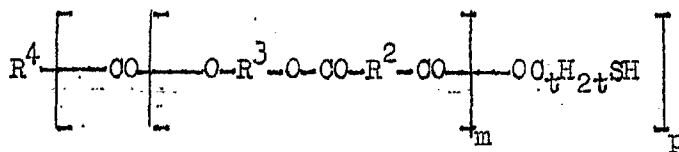
5.



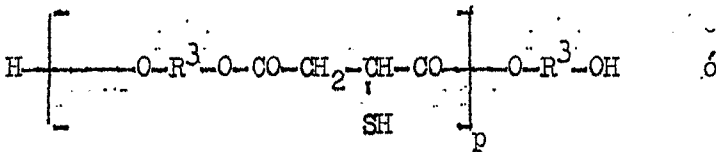
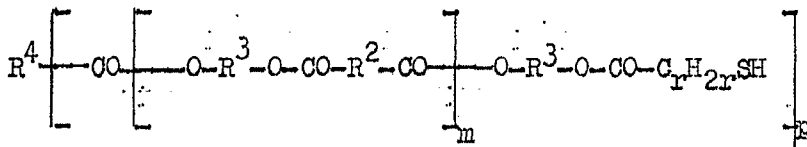
10.



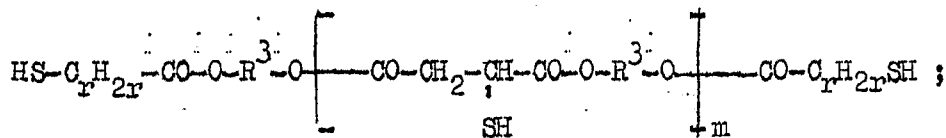
15.



20.



25.



en cuyas fórmulas:



401866

401866



5. R^2 indica el radical de un ácido dicarboxílico alifático, cicloalifático o aromático tras eliminación de los dos grupos de carboxilo,
5. R^3 indica el radical de un diol alifático, aralifático o cicloalifático tras eliminación de los dos grupos de hidroxilo,
10. R^4 indica un radical orgánico que contiene por lo menos dos átomos de carbono y enlazado directamente a través de sus átomos de carbono a las cadenas de éster determinadas en mercaptano indicadas,
15. R^5 indica el radical de un ácido dicarboxílico alifático, cicloalifático o aromático que contiene un grupo de mercaptano, tras eliminación de los dos grupos de carboxilo,
- m es un número entero de por lo menos, 1
- p es un número entero de por lo menos 2, y
- r, t, R y R' tienen las significaciones asignadas en la reivindicación 6.
20. 8. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el aminoplasto utilizado como segundo agente modificante, contiene por lo menos dos grupos de la fórmula $-CH_2OR^6$,
donde
25. R^6 indica un átomo de hidrógeno, un grupo de alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, o un grupo de acetoilo, enlazado directamente a un átomo o átomos de nitrógeno amídicos de urea, tiourea o una urea cicli-

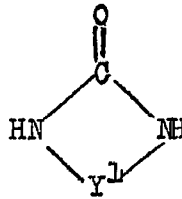


401866

401866



ca que tiene la fórmula

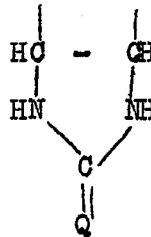


5.

en la que

Q indica oxígeno o azufre, e

Y¹ indica o un grupo de la fórmula



10.

o un grupo divalente, que contiene de 2 a 4 átomos de carbono en la cadena, que puede estar substituido por grupos de metilo, metoxilo e hidroxilo, y que puede estar interrumpido por -CO-, -O- ó -NR⁷, donde R⁷ indica un grupo de alquilo o de hidroxialquilo que contiene hasta 4 átomos de carbono,

15.

20.

- un carbamato o dicarbamato de un alcohol monohídrico o dihídrico alifático, conteniendo el alcohol hasta 4 átomos de carbono, o
- una poliamino-1,3,5-triazina.

25.

9. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que se emplea de 5 a 40 equivalentes de grupo N-metilol, N-alcoximetilo ó N-acetoximetilo del aminoplasto por equivalente del grupo tiol del éster.

401866

401866



10. Procedimiento, según la reivindicación 1, en el que el catalizador para el curado del éster en la fibra es una base, un secante, un agente de curado oxidativo, azufre, un compuesto orgánico conteniendo azufre, una sal de quelato de un metal pesado o un catalizador de radical libre.

11. Procedimiento, según la reivindicación 1, en el que el catalizador para el curado del aminoplasto, es un ácido, un compuesto de ácido latente o una base.

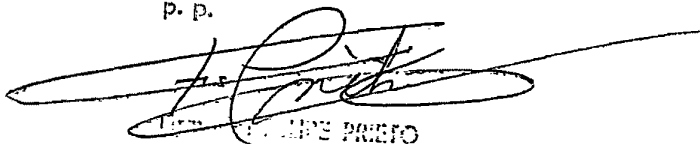
12. Procedimiento para modificar fibras celulósicas.

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 18 Abril 1972

p.a. JAIME ISERN

p. p.



IMPRESOR

