

15668 A/15855 A
EX-GB-III



409680

nº 409.680

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

por VEINTE años

cuyo privilegio se solicita para España,
sus territorios y plazas de soberanía, a
favor de:

I.W.S. NOMINEE COMPANY LIMITED

entidad británica, domiciliada en Wool
House, Carlton Gardens, London SW1Y 5AE,
Inglaterra, relativa a:

"PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN COMPUESTO
POLIMERICO"

=====

Inventor: David Malcolm Lewis

Prioridades: Solicitudes de patente en Gran
Bretaña nº 57313/1971 y nº
5643/1972, de fechas 9 Diciem-
bre 1971 y 7 Febrero 1972, res-
pectivamente.

409680



F.C. 22-7-75

Int. Cl.:	C08F

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a la preparación de nuevos compuestos poliméricos que contienen grupos ácido tiosulfúrico o tiosulfato, o de sus productos curados, que tienen útiles aplicaciones para el tratamiento de fibras textiles y del pelo humano vivo. En la solicitud española 409.681, del mismo solicitante, se reivindica un procedimiento de tratamiento de materiales con dichos compuestos. - - - - -

La invención proporciona un procedimiento para la preparación de nuevos compuestos poliméricos que contienen por lo menos una cadena poli(oxialquileno) y por lo menos un grupo ácido tiosulfúrico o tiosulfato (denominado a continuación "grupo de sal Bunte"). Los compuestos que contienen un solo grupo de sal Bunte son solubles en agua y pueden tener propiedades tensioactivas. Los compuestos que tienen más de uno y, especialmente, más de dos grupos de sal Bunte, además de ser solubles en agua, pueden también ser tensioactivos y pueden "curarse" para dar productos de condensación insolubles en agua. Tales resinas curables pueden utilizarse en acabado textil. Por ejemplo, pueden emplearse para el teñido y el estampado con pigmentos de materiales fibrosos tales como géneros de lana, géneros de poliéster, géneros celulósicos y papel. Cuando se aplican como agentes de acabado

409680



- textil a fibras o géneros de algodón, rayón, poliamida o poliéster pueden impartir estabilización de forma a los mismos. Además, pueden también actuar como agentes antiestáticos. Cuando se aplican a géneros queratinosos pueden impartir propiedades de resistencia al encogido y, además, ciertos compuestos pueden utilizarse para fijar el planchado y para el plisado permanente del género. Pueden también utilizarse para el tratamiento de pelo humano vivo. Debido a sus propiedades tensioactivas pueden incorporarse en champúes y pueden impartir al pelo un tacto agradable. Además pueden emplearse para el ondulado o moldeado "permanente" del pelo.
- 5.
- 10.

Los compuestos preferidos son curables y contienen una o más cadenas polioxialquileno y substancialmente dos o más grupos de sal Bunte cada uno enlazado por medio de un grupo de enlace a un átomo de oxígeno de terminación de la cadena.

15.

Un grupo preferido de tales compuestos comprende: - - - - -

- (a) un radical de un alcohol polihídrico; - - - - -
- (b) enlazadas con este radical, por lo menos dos cadenas poli(oxialquileno); y - - - - -
20. (c) por lo menos dos grupos de sal Bunte enlazado cada uno por medio de un grupo de enlace a un átomo de oxígeno de terminación de la cadena.
- Los grupos de enlace en forma de grupos alquilen-carbonilo se presentan en polímeros que son nuevos per se, así como en su estado curado. - - - - -
- 25.

409680

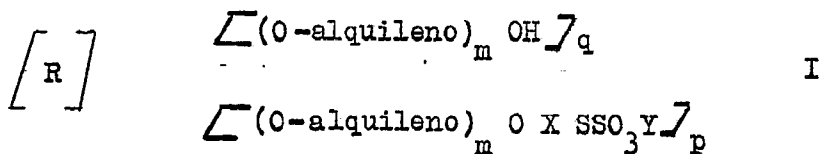


Los compuestos de interés especial contienen tres cadenas polioxialquileno y hasta tres grupos de sal Bunte por molécula y tienen pesos moleculares del orden de 500-10.000, especialmente 1.500-5.000. Los grupos de enlace

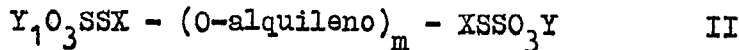
5. pueden ser iguales o diferentes en las diferentes cadenas poli(oxialquileno), y pueden ser, por ejemplo, cadenas alquileno que pueden contener de 1 a 6 átomos de carbono y pueden estar no substituídas o substituídas con, por ejemplo, uno o más grupos hidroxilo. Los grupos de enlace pueden ser también radicales acilo divalentes de ácidos carbo-

10. xílicos. Los compuestos empleados según la invención pueden contener también grupos hidroxilo o tiol libres o cadenas polioxialquileno enlazadas conjuntamente por medio de puentes de tioéster o disulfuro. - - - - -

15. Los compuestos que se preparan según la invención pueden ser representados por la fórmula general: - - - - -



o por la fórmula general: - - - - -



20. en las cuales p es un entero de 2 a 6; - - - - -

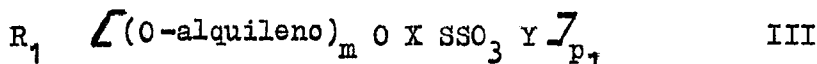
q es 0 ó un entero de 1 a 4 sometido a la condición de que (p+q) sea del orden de 3 a 6;

409680



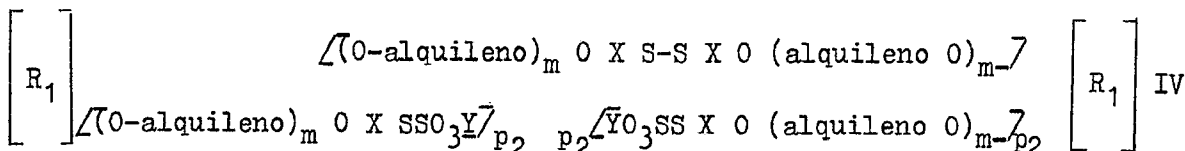
- m es un entero de un valor de por lo menos 1 (lo más usualmente de 5 a 25) y puede tener valores diferentes en cada una de las cadenas p y q; - - - - -
5. R representa un radical formado por eliminación de los grupos hidroxilo de un alcohol polihídrico alifático que contiene por lo menos dos átomos de carbono; cada grupo "alquileno" contiene una cadena de por lo menos 2 y como máximo 6 átomos de carbono entre átomos consecutivos de oxígeno; - - -
10. X representa un grupo divalente que contiene de 1 a 10 átomos de carbono; - - - - -
15. Y representa un átomo de hidrógeno o un ion o grupo formador de sal. - - - - -

Los compuestos preferidos son de la fórmula: - - -



20. en la cual m, X e Y y "alquileno" son como se han definido en la fórmula I, R₁ representa un radical derivado de un alcohol alifático polihídrico que contiene de 3 a 6 átomos de carbono y de 3 a 6 grupos hidroxilo y p₁ es un entero de 3 a 6. - - - - -

25. Los compuestos pueden también contener enlace disulfuro entre cadenas polioxialquileno. Cuando el enlace es entre cadenas fijadas a diferentes grupos R₁ los compuestos pueden ser de la fórmula IV: - - - - -

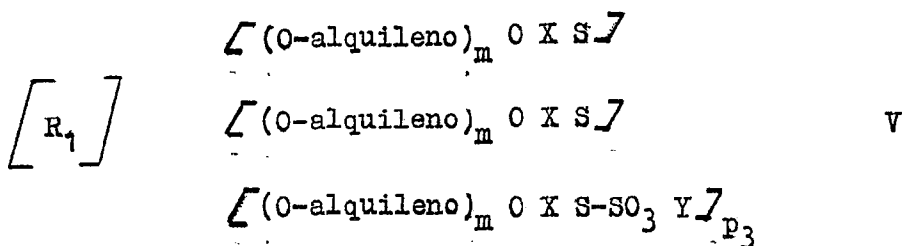


409680



en la cual R₁ tiene el significado dado en la fórmula III, "alquileno",¹ m, X e Y tienen el significado dado en la fórmula I y p₂ representa un entero de 2 a 5. Los compuestos pueden contener también enlaces disulfuro entre cadenas polioxialquileno enlazadas al mismo grupo R₁ y en este caso pueden ser de la fórmula general V: - - - - -

5.



en la cual R₁ tiene el significado dado en la fórmula III, m y "alquileno" tienen los mismos significados que en la fórmula I y p₃ representa un entero de 1 a 4. - - - - -

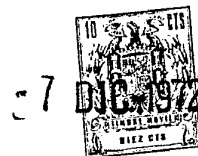
10.

El grupo R representa un radical formado por eliminación nocional de los grupos hidroxilo en un alcohol polihídrico alifático. Los radicales adecuados son, por ejemplo, los derivados de etilenglicol, propilenglicol, ciclohexano, 1,4-diol, 1,1,1-trimetilolmetano, 1,1,1-trimetiloletano, 1,1,1-trimetilolpropano, pentaeritritol y sucrosa. El grupo R puede también comprender un aducto acabado en hidroxilo de un aducto de uno o más óxidos de alquileno con amoníaco o una amina, siendo ejemplos de tales compuestos los aductos de óxido de propileno del amoníaco, etilendiamina o trietanolamina. Preferentemente, R se deriva de un alcohol que contiene tres grupos hidroxilo y el radical preferido se deriva de glicerol. - - - - -

15.

20.

409680



Los grupos alquilenos pueden ser radicales C_2H_4 , C_3H_6 ó C_4H_8 . Los compuestos que contienen radicales C_3H_6 y/o C_4H_8 son hidrófobos y los compuestos de sal Bunte derivados de los mismos actúan como agentes tensioactivos. Los

5. compuestos pueden contener por ejemplo mezclas de grupos derivados de C_2H_4 y C_3H_6 y pueden ser copolímeros aleatorios o en bloque. Las propiedades tensioactivas pueden ajustarse por selección de la relación de los radicales C_2H_4 a C_3H_6 . Por ejemplo puede formarse un triol adecuado como polímero

10. en bloque por condensación de glicerol con óxido de propileno y "suplementado" del triol resultante con óxido de etileno. - - - - -

Los productos de condensación de glicerol y de óxido de etileno y/o de óxido de propileno se hallan comercialmente

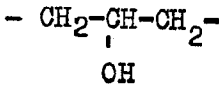
15. disponibles, por ejemplo los vendidos bajo las marcas Polyurax (B.P. Chemicals), Caradol (Shell Chemical Co) y Propylan (Lancro Chemicals Ltd.). - - - - -

El grupo X es preferentemente un radical alifático divalente sustituido o no sustituido y puede ser por ejemplo

20. de la fórmula: - - - - -



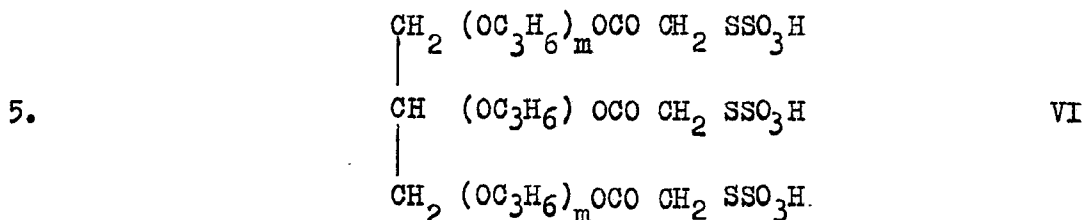
en la cual n es un entero de 1 a 6, o puede ser de la fórmula: - - - - -



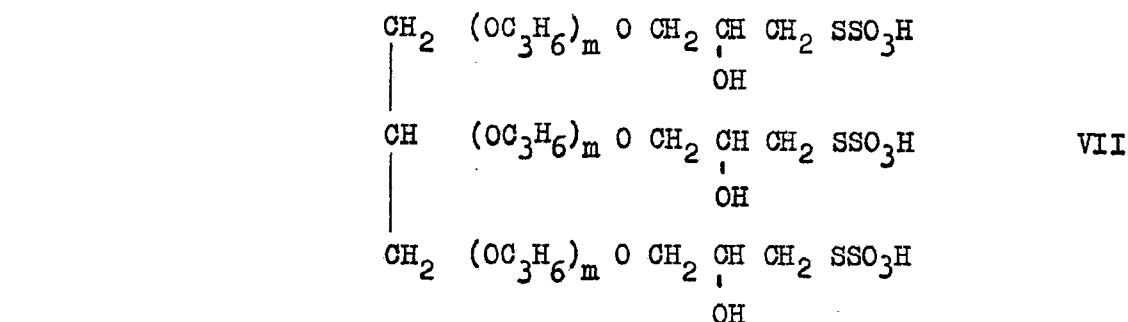
409680



Los compuestos de especial interés tienen pesos moleculares del orden de 1.500 - 5.000 y son de las fórmulas: - - - - -



10. en la cual m tiene el mismo significado que en la fórmula I. Pueden también utilizarse sales solubles en agua, por ejemplo las sales de metal alcalino (especialmente sodio), amónicas o amínicas. Otros compuestos útiles de peso molecular 1.500 - 5.000 son los de la fórmula: - - - - -



o sus sales de metal alcalino (especialmente sodio), amónicas o amínicas. - - - - -

Métodos de preparación

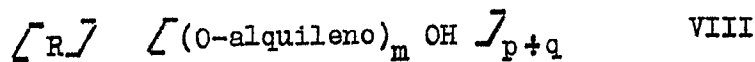
20. Los compuestos poliméricos indicados pueden prepararse por esterificación de un alcohol que contenga por lo menos una cadena poli(oxialquileno) y por lo menos dos grupos terminales hidroxilo con un ácido carboxílico substituído con

409680

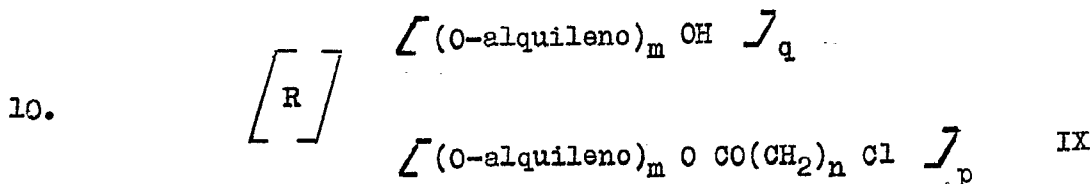
27 DIC 1972



halógeno o un derivado funcional del mismo y haciendo reaccionar el halógeno-éster resultante con un tiosulfato soluble en agua. Si el alcohol es de la fórmula general:



5. en la cual R, "alquileo", m, p y q tienen los significados dados anteriormente y se hace reaccionar con un ácido $\text{Cl}(\text{CH}_2)_n \text{COOH}$ en el cual n es un entero de valor 1 a 5 o un cloruro o anhídrido del mismo se produce un compuesto cloro intermedio de la fórmula general: - - - - -



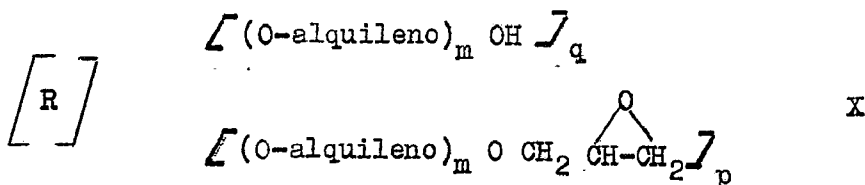
que reacciona con un tiosulfato soluble en agua para producir un compuesto de fórmula I en la cual X representa un resto $-\text{CO}(\text{CH}_2)_n-$. - - - - -

15. La reacción de esterificación puede realizarse convenientemente por reflujo del poliol y el ácido halogenocarboxílico en un solvente orgánico, por ejemplo tolueno. Un catalizador, por ejemplo tolueno - p - ácido sulfónico, se halla normalmente presente y el agua producida es destilada y recogida en una trampa Dean y Stark. El cloroéster así obtenido puede convertirse en la sal Bunte por reacción
20. con tiosulfato sódico en un medio acuoso/alcohólico bajo reflujo. Los compuestos así preparados son nuevos per se. - -

409680



En un método alternativo un alcohol que contiene por lo menos una cadena poli(oxialquileno) y por lo menos dos grupos terminales hidroxilo, por ejemplo un poliol de la fórmula general VIII, puede hacerse reaccionar con una epihalohidrina, por ejemplo epiclorhidrina, a lo que sigue la reacción del aducto resultante de epihalohidrina con una base para producir un aducto acabado en epoxi con un tiosulfato soluble en agua. El poliol de fórmula general VII reacciona con la epiclorhidrina en presencia de SnCl₄ bajo reflujo en un disolvente orgánico tal como tolueno y subsiguientemente con una base para producir un compuesto de la fórmula - - - - -



en la cual R, "alquileno", m, p y q tienen los significados previamente asignados. Este compuesto epoxi puede convertirse fácilmente, por tratamiento con tiosulfato sódico en un disolvente acuoso/alcohólico, en un compuesto de fórmula I en la cual X representa un grupo $\text{---} \text{CH}_2 \text{---} \underset{\text{OH}}{\text{CH}} \text{---} \text{CH}_2 \text{---}$. Estos compuestos son también nuevos, por lo menos cuando están curados. - - - - -

Los compuestos preparados según la invención pueden también producirse por tratamiento de los correspondientes compuestos tiol con un bisulfito soluble en agua y un te-

409680

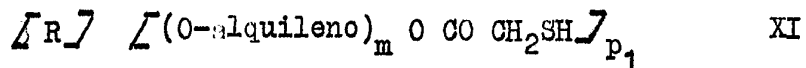


tetracionato soluble en agua. Los compuestos tiol adecuados tienen: - - - - -

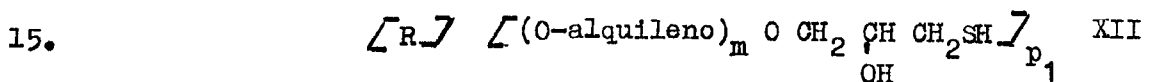
5. (a) un radical que contiene por lo menos una cadena poli(oxialquileno) y por lo menos dos átomos de oxígeno de terminación de cadena nomenclalmente derivados de grupos hidroxilo terminales; y - - - - -

10. (b) por lo menos dos grupos tiol enlazados cada uno a través de un grupo alquileno, alquile-
nohidroxi substituido o alquilcarbonilo a un átomo de oxígeno de terminación de cadena. -

Los tioles adecuados son de la fórmula general: -



o de la fórmula: - - - - -



en la cual R, "alquileno" y m son como se han definido en la fórmula I y p_1 es un entero de 3 a 6. - - - - -

20. Los compuestos de fórmula XI o XII pueden producir compuestos terminados en sal Bunte de la fórmula general I al calentarse con bisulfito sódico y tetracionato sódico en un medio acuoso/alcohólico. Se revelan materiales de partida adecuados acabados en tiol, por ejemplo, en la memoria

409680



- de la patente británica Nº 1.278.934. La reacción puede también dar lugar a compuestos que tengan enlaces disulfuro, siendo tales compuestos de la fórmula general IV o V. Normalmente estos compuestos disulfuro, que se hallan dentro
5. del alcance de la invención, son componentes en pequeña proporción de los productos de reacción. - - - - -

Reacciones de curado

- Los compuestos poliméricos que contienen substancialmente dos o más grupos de sal Bunte por molécula son
10. curables y pueden convertirse en productos insolubles reticulados de condensación. Se ha hallado que cuando se preparan los compuestos por substitución de haloátomos terminales, las substituciones de aproximadamente 60% dan productos curables satisfactorios. Las resinas se curan con la
15. exposición prolongada a la luz o al calor. El curado es efectuado por tratamiento con ácidos, bases o agentes reductores. Los agentes reductores adecuados incluyen compuestos de fosfonio cuaternario, por ejemplo THPC (cloruro de tetraquis-(hidroximetil)fosfonio), borohidruro de sodio,
20. ácido tioglicólico y compuestos que contienen tiol, tales como tioetanol, cisteína, tioglicerol y resinas que contienen grupos tiol libres tales como, por ejemplo, los mencionados en la memoria británica Nº 1.278.934. El curado puede ser también ayudado por substancias nucleófilas tales como
25. tiourea, ácido nitroso, hipoclorito ácido, iones yoduro o iones tiocianato. Las diaminas, tales como etilendiamina,

409680



dietilentriamina, 1,6-diaminohexano y piperacina, son va-
liosos agentes de curado por la reacción $2 \left[-\text{OCOCH}_2 \text{SSO}_3^- \text{Na}^+ \right] + \text{H}_2\text{NRNH}_2 \rightarrow -\text{OCOCNHRHCSCOO}-$. Además, las aminas
terciarias pueden fomentar el curado. - - - - -

5. Los compuestos pueden insolubilizarse por tratamien-
to con iones metálicos polivalentes, por ejemplo iones mag-
nesio, y puede ser ventajoso tratar las resinas de esta
forma y, simultánea o subsiguientemente, tratarlas con un
agente de curado. - - - - -

10. Aplicaciones textiles

Puede tratarse material textil por aplicación al mismo
un compuesto curable obtenido según la invención y curando
la resina sobre el material. El compuesto puede ser de cual-
quiera de las fórmulas generales I a VII y puede aplicarse
15. convenientemente de 0,1 a 15% de la resina, preferentemente
de 0,5 - 5% en peso sobre el peso del material. - - - - -

Los compuestos pueden aplicarse a fibras sintéticas,
por ejemplo fibras de poliamida, poliéster o acrílicas e
imparten un tacto agradable a las mismas. Además, pueden
20. también actuar como agentes antiestáticos. Los compuestos
pueden aplicarse a fibras celulósicas naturales o regenera-
das y pueden impartirles propiedades de resistencia al arru-
gado y de planchado permanente. - - - - -

25. Los compuestos son de especial valor para el trata-
miento de materiales textiles queratinosos, derivados usual-
mente de la lana de oveja o pelo de alpaca, cachemira,

409680



- mohair, vicuña, guanaco, camello o llama, o mezclas de estos materiales con lana de oveja. El tratamiento de tales materiales según la invención puede utilizarse para impartir a los mismos propiedades de resistencia al encogido y/o de
- 5. planchado permanente. La lana puede mezclarse con otras fibras textiles, por ejemplo fibras de poliamida, poliéster o celulósicas pero en el tratamiento de resistencia al encogido de los géneros que contienen lana, en general, por lo menos 30% del material es lana y pueden utilizarse mezclas ricas en lana, por ejemplo mezclas de 60:40 de lana/algodón,
 - 10. mezclas de 80:20 de lana/nylon y mezclas de 80:20 de lana/poliéster. - - - - -

Los compuestos poliméricos preparados según esta invención pueden aplicarse al material textil por medio de

- 10. cualquier técnica convencional, por ejemplo por fulardeo o por agotamiento a partir de un baño tintóreo. En el tratamiento de lana las resinas tienen la ventaja de que son aniónicas y de que son compatibles con los tintes de lana que contienen normalmente grupos solubilizantes aniónicos.
- 15. Así, pueden utilizarse tintes de igualación ácida, de batanado ácido, premetalizados y de tina solubilizados, pero para la solidez óptima del tinte al lavado es preferible utilizar tintes reactivos con las fibras, es decir tintes que puedan reaccionar con la fibra queratínica y que queden
- 20. enlazados covalentemente con la misma. Los tintes de igualación ácida pueden ser por ejemplo, del tipo azo y deben ser solubles en agua y contener por lo menos un grupo solu-

409680



- bilizante aniónico, en general un grupo ácido sulfónico. Los tintes de batanado ácido tienen en general un peso molecular mayor y algunos grupos solubilizantes menos que los tintes de igualación ácida, pero no existe una distinción rígida entre las dos clases. Los tintes premetalizados comprenden una clase de tintes que tienen grupos o.o'- dihidroxiazazo, o-amino-o'-hidroxiazazo ó o-carboxil-o'-hidroxiazazo que están coordinados con un átomo metálico, por ejemplo cromo o cobalto. Los tintes pueden utilizarse como complejos 1:1 ó 2:1. Los tintes de cuba, que son en general de la estructura indigoide o antraquinona, se solubilizan por conversión a sus leucoésteres solubles en agua y pueden desarrollarse subsiguientemente después de la aplicación por oxidación a la forma insoluble. Se ha hallado también que pueden aplicarse pigmentos a las fibras de lana por teñido por fulardeo o estampación, en presencia de un compuesto preparado según la invención, con buena solidez al lavado y al restregado. - - - - -
- 5.
 - 10.
 - 15.

- El procedimiento es especialmente ventajoso cuando se combina con el teñido con una solución acuosa de tinte de lana soluble en agua. Anteriormente, las resinas a prueba de encogido han demostrado ser incompatibles con los tintes reactivos debido ya sea a la formación de complejos iónicos o a su insolubilidad en agua. Un proceso preferido para el teñido con tal tinte comprende la impregnación de las fibras a un pH de 5-12 con una composición acuosa que comprende un tinte reactivo y un polímero soluble en agua
- 20.
 - 25.

409680



- que comprende ácido tiosulfúrico o grupos tiosulfato, un agente reductor para la queratina y un aditivo para facilitar la penetración del tinte en las fibras queratínicas, almacenar las fibras teñidas y tratadas con polímero en presencia de humedad para permitir la penetración del tinte en las fibras y la deposición de la resina sobre las mismas y, después, someter las fibras a un tratamiento de lavado. Si es necesario, la solución de lavado puede contener 0,1-2,0% en peso de un agente de curado para la resina. Cuando se producen tonos sobre la lana o materiales similares por medio de un método de impregnación seguido de almacenado, es posible, si se desea, añadir al licor de teñido otro surfactante que produzca una rápida humectación de la lana a temperatura ambiente. Estos aditivos se ejemplifican por medio de productos no iónicos de condensación de, por ejemplo, laurildietanolamida. Las sales Bunte aniónicas pueden servir a su vez como agentes humectantes. - - - - -
- 5.
 - 10.
 - 15.

- Los tintes reactivos que pueden emplearse incluyen también agentes de blanqueo que reaccionan con fibras de la misma forma. Los tintes que caen dentro de esta clase pueden comprender los siguientes grupos: - - - - -
- 20.

- 25.
- epoxi-, etilenimino-, isocianato, isotiocianato, ariléster- de ácido carbámico, amido de ácido propiólico, monocloro- y diclorocrotonilamino, cloroacrilamino-, acrilamino, sulfohalo, éster de ácido sulfúrico, sulfoniloxi-, tiosulfato, átomos halolábiles, tricloropiridacino-, dicloroquinoxalino-, alilsulfonil-, monoclorotriacínil-, vinilsulfonil- y ciertos restos reactivos de amo-



409680

- 7 DIC. 1972

nio o hidracinio. - - - - -

Se obtienen resultados especialmente buenos en el teñido por fulardeo con tintes altamente reactivos, por ejemplo los que incorporan un grupo 2,4-diclorotriacínilo, 2,3-dicloroquinoxalina, 2-cloro-4-metoxitriacínilo, 2,4-dicloro-5-carbonilpirimidina ó 2,4-difluo-5-cloropirimidina. - - - - -

5.

Se incorporan preferentemente agentes reductores en el licor de fulardeo y los ejemplos incluyen sulfitos y bisulfitos de metal alcalino, amonio y amina, por ejemplo bisulfito sódico, metabisulfito sódico y bisulfito de monoetanolamina, ciertos compuestos de fosfonio cuaternario, por ejemplo cloruro de tetraquis-(hidroximetil)-fosfonio, borohidruro sódico y ácido tioglicólico y otros materiales capaces de romper los enlaces disulfuro en la molécula queratínica. La cantidad de agente reductor por 100 partes en peso de pasta puede ser por ejemplo de 1 a 50 y preferentemente de 1 a 20 partes en peso. Se prefiere el bisulfito sódico y tiene la ventaja de que ejerce una acción blanqueante sobre la lana y por ello permite obtener tonos muy brillantes y demuestra también fomentar la reacción entre la lana y la resina. - - - - -

10.

15.

20.

Se prefiere incluir un aditivo en el licor de fulardeo para ayudar a la penetración del tinte en las fibras queratínicas. Si bien la invención no depende de ninguna teoría en cuanto a su modo de acción se considera que el aditivo puede provocar un hinchado de la fibra queratínica y/o la disgre

25.

409680



gación del tinte. Los aditivos adecuados incluyen amidas o tioamidas ácidas, por ejemplo urea, tiourea, sulfamida o sus derivados, furfuraldehído y cinnamaldehído y el aditivo se halla preferentemente presente en la composición acuosa a una concentración de 100 - 400 gramos por litro y, especialmente en el caso de la urea, de aproximadamente 300 g/l. - - - - -

Pueden realizarse simultáneamente el teñido y el tratamiento con resinas disolviendo el tinte reactivo y la resina en agua, preferentemente en presencia de una amida o tioamida ácida, por ejemplo urea, y en presencia de un agente reductor de la queratina, por ejemplo bisulfito sódico, e impregnando subsiguientemente las fibras con la composición de tinte por ejemplo por impregnación con un mangle de fulardeo. El proceso puede realizarse a temperaturas ambiente o desde 10 a 60°C aunque son óptimas temperaturas ligeramente elevadas, preferentemente inferiores a 50°C. El teñido puede realizarse a un pH del orden de 2-12 pero se conduce preferentemente a un pH de aproximadamente 10. Las fibras se dejan permanecer en contacto con el tinte durante el tiempo mínimo para la penetración adecuada, por ejemplo entre 10 minutos y 72 horas, típicamente entre 1 y 24 horas. Por ejemplo, las fibras pueden sacarse, escurrirse para exprimir el líquido en exceso y luego almacenarse en presencia de humedad durante 10 minutos a 72 horas para asegurar que la mayor parte de la resina y del tinte se ha fijado a las fibras queratinosas conduciendo a un desarrollo pleno del torno del tinte. Después del período de almacenaje las fibras pueden lavarse con

409680



5. una solución de un agente de curado, por ejemplo una mezcla de cloruro magnésico y tioglicolato amónico y opcionalmente son tratadas luego con una solución acuosa de una base. Puede utilizarse un equipo convencional para la aplicación de estas soluciones, por ejemplo un lavador de plegadores, una barca de torniquetes o una disposición convencional de lavado. - - - - -

Teñido con pigmento

10. Las resinas preparadas según la invención pueden utilizarse ventajosamente en la producción de tonos teñidos sólidos sobre todas las fibras, utilizando pigmentos. Los pigmentos se clasifican de manera general como colores insolubles en agua y su uso corriente en materiales textiles está limitado por las siguientes restricciones: - - - - -

- 15. i) Sólo pueden alcanzarse tonos más profundos. - - - - -
 - ii) Un teñido o estampado con pigmentos aparece siempre "vitreo" al observador experto. - - - - -
 - iii) Usualmente se emplea hasta el 10% sobre el peso del género de ligante polímero lo que tiene un efecto muy grande sobre la asperización del "tacto" del material.
- 20.

25. El uso de los polímeros de sal Bunte solos o en mezcla elimina completamente los problemas anteriores y permite la producción de una amplia gama de tonos satisfactorios sobre todas las fibras por estampado o teñido. El estampado o teñido se realiza con una mezcla del polímero de sal Bunte,



7 DIC. 1972

409680

pigmento y espesante, a lo que sigue una etapa de curado que puede ser un enjuague en frío simple en una solución de agente reductor o diamina o que puede ser una etapa de curado térmico realizada por ejemplo durante 5 minutos a 140°C. El lavado en agua fría completa estos procesos. - - - - -

5.

Una gran ventaja del proceso de teñido con pigmentos es que pueden lograrse tonos sólidos sobre mezclas de fibras de lana y sintéticas. Otras ventajas incluyen el efecto de resistencia al encogido impartido a la lana y los efectos antiestáticos y de resistencia a las arrugas impartidos a las fibras tales como poliéster/algodón. - - - - -

10.

Tratamiento del pelo

Se ha hallado que los compuestos poliméricos preparados según la invención pueden emplearse para el tratamiento de pelo, incluyendo pelo humano vivo. - - - - -

15.

Los compuestos poliméricos pueden incorporarse en una composición para el tratamiento de pelo que comprende el compuesto polimérico y por lo menos un solvente o diluyente inerte. Tales composiciones implican otro aspecto de la invención. Preferentemente, las composiciones contienen de 0,5 a 15% en peso, preferentemente de 2 a 6% en peso del compuesto polimérico. La composición contiene también preferentemente un agente reductor para la queratina (distinto del agente de curado para el polímero), por ejemplo bisulfito sódico y opcionalmente también una substancia nucleofílica tal como tiourea. El agente reductor está convenientemente presente

20.

25.

409680



- en una cantidad de 0,2 a 10% en peso basado en el peso de la composición. A fin de que la composición tenga una estabilidad satisfactoria al almacenaje contiene preferentemente por lo menos 20% en peso de agua y se ajusta a pH del orden de 3-10, preferentemente de aproximadamente 7. La composición puede ser en forma de una solución acuosa o acuosa/alcohólica y, puede ser, por ejemplo, en forma de un champú o de una loción de fijación del ondulado. Puede ser alternativamente en forma de una crema o gel, disolviéndose la resina en la fase acuosa del mismo. La composición puede contener cualquier otro ingrediente convencional para el uso en cosmética en tanto el ingrediente no reaccione con las sales Bunte. Por ejemplo, la composición puede contener adicionalmente uno o más surfactantes, tintes para el pelo, pigmentos, perfumes, agentes hinchantes o agentes espesantes. La composición puede también constituirse como un aerosol. - - - - -
- 5.
 - 10.
 - 15.

- En otro aspecto, la presente invención proporciona un procedimiento para el tratamiento de pelo, incluyendo pelo humano vivo, que comprende aplicar al mismo un polímero soluble en agua y curable que contiene por lo menos una cadena poli(oxialquileno) y dos o más grupos ácido tiosulfúrico o tiosulfato y curar el polímero sobre el pelo. Los compuestos poliméricos, cuando se aplican al pelo, pueden mejorar el aspecto por hacerlo más brillante y pueden facilitar el peinado. Cuando el pelo se ha degradado por la acción de, por ejemplo, agua de mar, luz solar, agentes de blanqueo o agentes de ondulado permanente, los compuestos pueden tener el efecto de aumentar su resistencia. Los compuestos pueden también utili
- 20.
 - 25.

409680

7 DIC. 1972



zarse para la estabilización en forma del pelo y son por ello valiosos para la incorporación en composiciones de ondulado permanente. Puede darse al pelo la forma deseada y luego se aplica una solución de resina al mismo y substancialmente se cura el polímero. - - - - -

5.

Los compuestos pueden aplicarse al pelo por cualquier método convencional, por ejemplo por cepillado, pulverización o inmersión y permanecen preferentemente en contacto con el pelo durante un período de 5-30 minutos. El pelo se enjuaga entonces con una solución acuosa de un agente de curado, por ejemplo una mezcla de tioglicolato amónico y cloruro magnésico. - - - - -

10.

La invención se ilustra por medio de los Ejemplos siguientes. - - - - -

15.

EJEMPLO I

Se preparó un politiol a partir de una mezcla de 800 g (0,2 g-mol) de un triol de peso molecular medio 4.000, preparado a partir de glicerol y óxido de propileno, 55,2 g (0,6 g-mol) de ácido tioglicólico, 5 g de ácido toluen-p-sulfónico y 350 ml de tolueno por calentamiento a reflujo con agitación en una atmósfera de nitrógeno. Se eliminó agua (10,8 ml, 0,6 g-mol) formada durante la reacción como su azeótropo con tolueno. La mezcla se refrigeró y se lavó con agua y se separó la capa orgánica. Con la eliminación bajo vacío del disolvente de la capa orgánica quedaron 793 g

20.

25.

409680



7 DIC. 1972

(94% del rendimiento teórico) del deseado tris(tioglicolato) que tenía un contenido de tiol de 0,59 equiv./kg. - - - - -

La anterior resina politiol (1 mol) se trató con bisulfito sódico (4 moles) en agua y se añadió isopropanol

5. al licor hasta que se obtuvo una solución transparente. La solución se calentó a 60°C durante 4 horas y se añadió tetra
10. tionato sódico ($\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$, 2 moles), siendo mantenida entonces la solución a 60°C durante otra hora. Se añadieron entonces como anteriormente otros 4 moles de bisulfito sódico y 2 moles de tetracionato sódico. Se separó un aceite amarillo de la solución y se descartó. La solución se enfrió y se dejó en reposo durante la noche y el disolvente se evaporó al vacío para dar una resina clara, viscosa, orgánica y curable
15. que era soluble en agua y que presentaba propiedades tensio-activas y el espectro de infrarrojos del producto presentó bandas características de grupos de sal Bunte a 1.030 cm^{-1} y $1.050-1.190\text{ cm}^{-1}$. El producto era aniónico y precipitó fácilmente cuando se trató con el tinte básico azul Basacryl Blue XRL. Se formaron rápidamente precipitados blancos de
20. resina curada con el tratamiento con ácido clorhídrico o sulfúrico, cloruro magnésico, THPC o tioglicolato amónico y a pH 2,0 con ácido tioglicólico en presencia de aminas terciarias o tiourea. La ebullición en ácidos minerales diluidos produjo los correspondientes tioles insolubles pero pueden
25. formarse bisulfitos bajo estas condiciones si hay presente tiourea. - - - - -

409680



EJEMPLO II

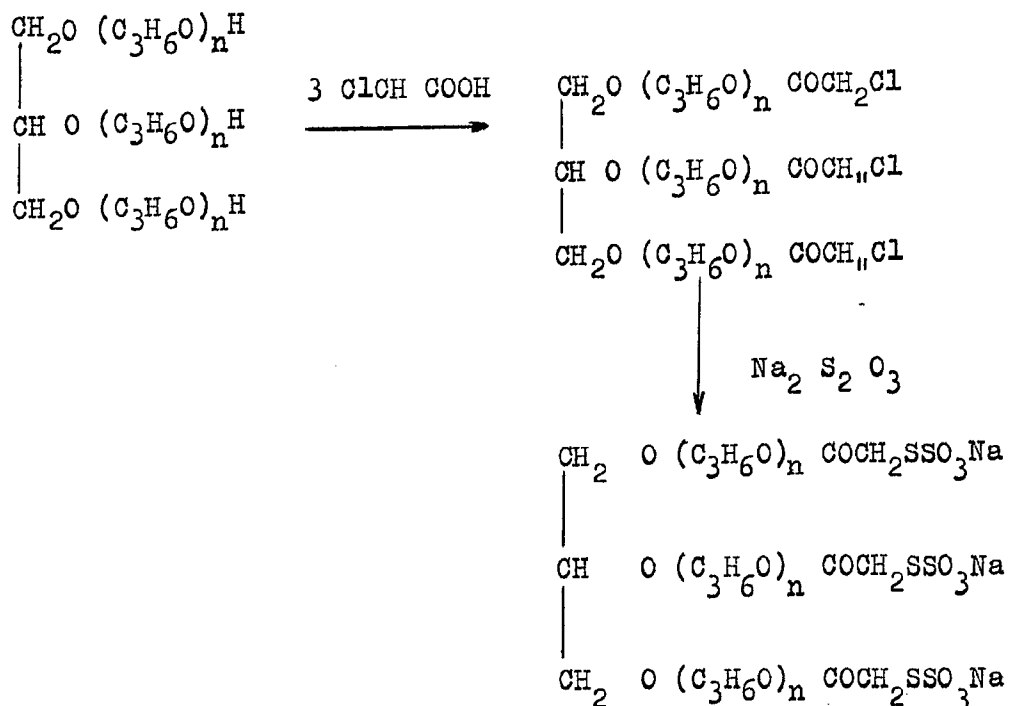
- Un triol (100 g) de peso molecular medio 3.000, preparado por condensación de glicerol con óxido de propileno (Polyurax G3000, B.P. Chemicals Ltd) se disolvió en tolueno (300 ml). Se añadió ácido cloroacético (15 g) con ácido toluen-p-sulfónico (5 g). La mezcla se refluyó durante 4 horas a 110°C en una atmósfera de nitrógeno y el agua liberada se recogió como su azeótropo con tolueno en un aparato Dean y Stark. Se recuperó el rendimiento teórico de agua (1,8 ml).
5. La mezcla de reacción se lavó con agua y con bicarbonato sódico (1% p/v) varias veces para eliminar el exceso de ácido cloroacético y catalizador y se eliminó el tolueno por evaporación al vacío en rotación. El tris-cloroacetiléster residual (95 g) se disolvió en isopropanol (300 ml) y se añadió pentahidrato de tiosulfato sódico (30 g) en agua (50 ml). Sub
10. sigüientemente se añadieron isopropanol y agua en la medida necesaria para mantener una solución clara, junto con ácido acético para llevar el pH a 5,0. Se realizó reflujo durante 4 horas a 80°C con agitación y al final de este tiempo se
15. disolvió una mezcla del licor de reacción en agua sin turbidez. La solución se enfrió y se dejó reposar durante 10 horas después de las cuales se observó que había tenido lugar la separación en dos fases. La fase superior de resina se separó de la fase inferior acuosa que contenía una alta proporción de sal disuelta. La fase de resina se evaporó al vacío para dar un material resinoso viscoso y claro (92 g) que era
20. fácilmente soluble en agua y que presentaba propiedades de tensioactividad. El espectro de infrarrojos presentaba ban-
- 25.



409680

das de 1030 y 1050-1190 cm^{-1} características de grupos de sal Bunte. La estimación de los grupos de sal Bunte por conversión a grupos tiol y titulación subsiguiente indicó la presencia de tres grupos de sal Bunte por molécula. - - - - -

5. Se considera que la reacción tiene lugar como sigue:



10. De una manera similar se prepararon resinas de sal Bunte a partir de los siguientes materiales poliol de partida: Propylan G 1.000, G 1.500, G 3.000, G 4.000 y G 5.000 (Lancro Chemicals Ltd) y Voranol CP 700 (Dow Chemical Co), indicando las cifras el peso molecular del poliol. - - - - -

EJEMPLO III

La resina preparada en el Ejemplo II se descompuso durante el curso de algunos días cuando se dejó en reposo. Se

409680



7 DIO 1972

5. preparó una composición que podía almacenarse durante períodos prolongados por dilución del producto evaporado con agua hasta que el contenido de sólidos fue de 80% y añadiendo un tampón (bifosfato disódico) para mantener el pH aproximadamente a 7. La solución concentrada resultante se almacenó durante un período de varios meses sin deterioro notable. - - -

EJEMPLO IV

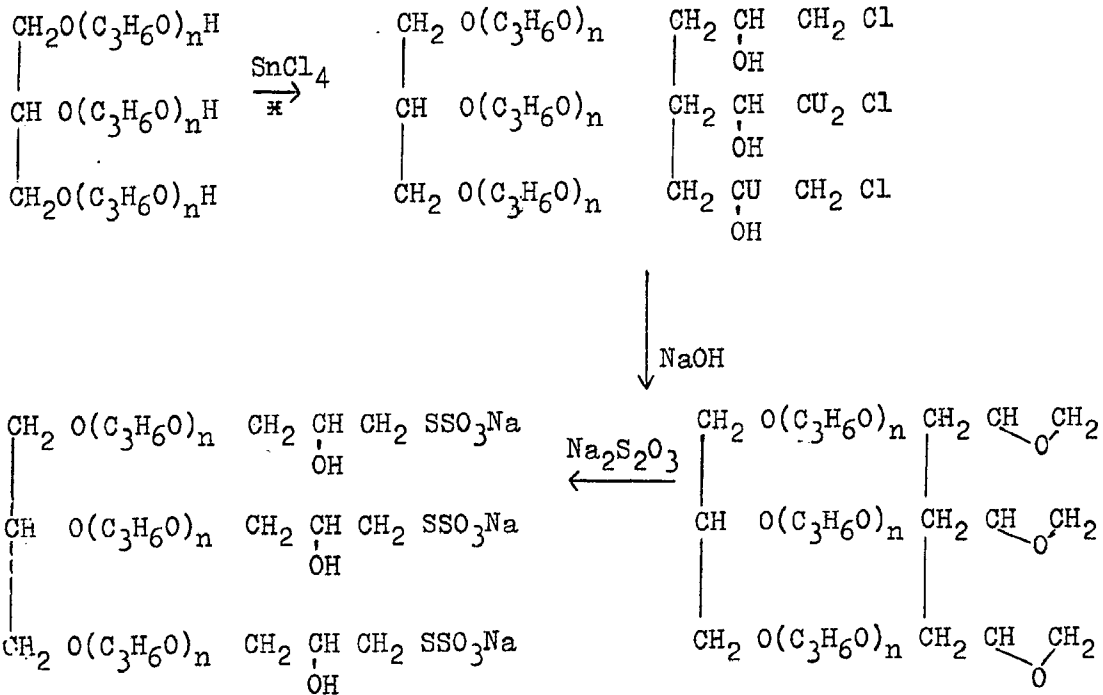
10. Se disolvió Polyurax G 3.000 (100 g) en tolueno (100 ml) y se añadió cloruro estánnico (0,4 g). Se añadió entonces epiclorhidrina (12 g) y la mezcla se refluyó durante 2 horas a 110°C. La solución se enfrió y se lavó con una solución de hidróxido sódico a pH 12. La fase orgánica se evaporó hasta la sequedad en un evaporador rotativo al vacío y la resina resultante acabada en epoxi se disolvió en isopropanol (200 ml). Se añadió una solución de pentahidrato de tiosulfato sódico (30 g) en agua (50 ml). Se añadieron entonces más isopropanol y agua en la medida necesaria para dar una solución clara. El pH se ajustó a 7,0 y la mezcla se refluyó durante 4 horas. Durante este período se añadió un ácido algo diluido en la medida necesaria para mantener el pH a 7,0. La mezcla se enfrió y se dejó reposar durante la noche. Se observó que la mezcla se había separado en dos capas, la superior de las cuales contenía una resina similar a la preparada en los Ejemplos I y II. La capa superior se separó y se eliminó el solvente por evaporación con rotación al vacío. La resina amarillo pálido resultante era soluble en agua y tensioactiva. Su espectro de infrarrojos presentaba bandas
- 15.
- 20.
- 25.

409680



atribuibles a grupos de sal Bunte. -----

Se preparó un concentrado acuoso estable de la resina como se ha descrito en el Ejemplo III. -----



* en presencia de epiclorhidrina.

5.

EJEMPLO V

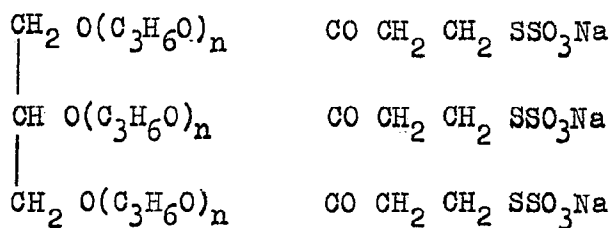
Se disolvió Propylan 3 (300 g), producto de condensación de glicerol/óxido de propileno de peso molecular 3.000, en tolueno (300 ml) y se añadieron ácido beta-cloropropiónico (80 g) y ácido toluen-p-sulfónico (15 g). La mezcla se reflujo durante 5 horas a 110°C y la previsión de 5,4 ml de agua se destiló y se recogió como su azeótropo

10.



409680

- con tolueno en una trampa Dean y Stark. La mezcla se enfrió, se lavó con bicarbonato sódico acuoso y el éster resultante de tris(beta-cloropropionil) se recuperó por evaporación. Una parte del éster (200 g) se disolvió en etanol (200 ml) y
5. se añadió yoduro potásico (12 g). La mezcla se reflujo durante 1 hora después de lo cual se observó un precipitado de cloruro sódico, siendo entonces el producto en forma del tris(beta-yodopropioniléster). Se añadió pentahidrato de tiosulfato sódico (70 g) en agua (100 ml) y la mezcla se
10. reflujo durante 6 horas. Al final de este tiempo, cuando se añadió al agua una muestra de la mezcla fue completamente miscible y no apareció turbidez. La mezcla se enfrió y se dejó en reposo durante la noche. Se separó en dos fases de las cuales la fase superior contenía una resina curable amarillo pálido que era fácilmente soluble en agua, presentaba
15. propiedades tensioactivas y daba un precipitado inmediato como THPC. Se considera que el producto era



20. La parte restante del éster se trató de manera similar pero sin catálisis con yoduro; no se formó sal Bunte. - - - -

EJEMPLO VI

Un diol de peso molecular de aproximadamente 2.000 que contenía unidades derivadas de óxido de propileno (Propylen

409680



- 7 DIC. 1972

5. D 2.112, Lanckro Chemicals Ltd.) (212 g) se disolvió en tolueno (150 ml) y se añadieron ácido cloroacético (50 g) y ácido toluen-p-sulfónico (12 g). La mezcla se reflujo durante 1 hora a 125°C y se enfrió. El exceso de ácido se eliminó por agitación con carbonato sódico (30 g) en agua (500 ml) durante 1 hora. La capa orgánica se separó y el éster disuelto se recuperó por evaporación. - - - - -

10. El éster se disolvió en alcohol isopropílico (200 ml) y se añadió pentahidrato de tiosulfato sódico (170 ml) en agua (150 ml). La mezcla se reflujo durante 2 horas, se refrigeró y se dejó reposar. Tuvo lugar la separación en dos fases y la fase superior que contenía la resina se separó y se concentró como se ha descrito en el Ejemplo I. Se obtuvo una resina soluble en agua que presentaba propiedades

15. tensioactivas y que dió un precipitado inmediato con THPC. El espectro de infrarrojos del producto presentó bandas características de los grupos de sal Bunte. - - - - -

EJEMPLO VII

20. Se aplicó la siguiente composición por fulardeo a una franela de lana carbonizada y a sarga de estambre: - - - -

Resina del Ejemplo I	30 g/l, correspondientes a 3% sobre el peso del género (s.p.g.)
Urea	300 g/l
Espesasante de base polisacárido (Guaranate AP5)	6 g/l

409680



Metabisulfito sódico 20 l

Procion Red MG (un tinte reactivo) 20 g/l

5. El material se bobinó para formar un lote, se cubrió con una lámina de polietileno y se almacenó durante 24 horas. Entonces se lavó con agua, luego con una solución de amoníaco acuoso (1 cc 880 amoníaco por litro) a 60°C durante 15 minutos y luego con ácido acético diluido. Los encogidos superficiales por afieltrado se determinaron después del lavado de ensayo en una máquina lavadora "Cubex" de 15 litros a 40°C y pH 7 a una relación de 15:1 de licor:géneros como se ilustra en la Tabla I. - - - - -
- 10.

TABLA I

<u>Géneros</u>	<u>Tratamiento con resina</u>	<u>pH</u>	<u>ENCOGIDO SUPERFICIAL %</u>		
			<u>Lavado 1 h</u>	<u>Lavado 2 h</u>	<u>Lavado 3 h</u>
Sarga de estambre	No tratada	-	32%	-	-
	Como en el Ejemplo VII	4	1%	3%	8%
Franela de lana y catanada (no carbonizada)	No tratada	-	18%	29%	32%
	Como en el Ejemplo VII	4	0%	0%	1%

EJEMPLO VIII

15. Se trató un género de sarga de lana por fulardeo hasta la absorción de humedad indicada en la siguiente Tabla con el siguiente licor:

409680



	Resina del Ejemplo II	38 g/l
	Urea	300 g/l
	Procion Red MG	100 g/l
	Bisulfito sódico	20 g/l
5.	Guaranate AP 5	6 g/l

El género tratado se bobinó, se recubrió con una lámina de polietileno y se almacenó durante 24 horas a temperatura ambiente. Entonces se lavó como se indica en la Tabla II y se determinó el encogido por afieltrado mediante lavado como en el Ejemplo VII. Los resultados se indican en la Tabla II en la cual "Lavado con $MgCl_2$ " significa un lavado con una solución acuosa al 2% de cloruro magnésico a la temperatura y valores de pH indicados seguido por un lavado con amoníaco acuoso al 0,5% durante 15 minutos. Puede verse que el material teñido de rojo presentaba un bajo encogido por afieltrado después del lavado, especialmente cuando se trató con T.H.P.C. o cloruro magnésico. - - - - -

Algo del género tratado de la anterior manera se roció con una solución de bisulfito de monoetanolamina para dar 2% de sólidos en peso de la lana y luego se plisó en una prensa calentada al vapor. Este género se ensayó durante 3 horas por medio del anterior método Cubex y se observó que no tenía lugar encogido superficial por afieltrado y que el pliegue permanecía completamente intacto. Así, las resinas de sal Bunte son capaces de impartir propiedades de antiafieltrado muy altas junto con un planchado permanente. - - -

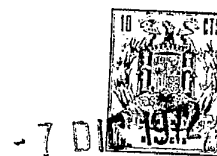
TABLA II

Género	Absorción de humedad	% Resina s.p.g.	Después del tratamiento	% Encogido superficial		
				Lavado 1 h	Lavado 2 h	Lavado 3 h
Sarga de lana	130%	4,9	Amoníaco acuoso al 0,5%	11	24	40
			1% THPC (15 min, 20°C)	3	5	11
			Lavado con MgCl ₂ (20°C, pH 5)	2	4	12
			Lavado con MgCl ₂ (20°C, pH 9)	1	1	1
			Lavado con MgCl ₂ (60°C, pH 5)	1	1	2
Franela no carbonizada descruada y batanada	166%	6,3	Amoníaco acuoso al 0,5%	2	4	12
			1% THPC (15 min, 20°C)	-1	-2	-2
			Lavado con MgCl ₂ (20°C, pH 5)	1	0	1
Jersey doble	129%	4,9	Amoníaco acuoso al 0,5%	2	4	12
			1% THPC (15 min, 20°C)	1	1	1
			Lavado con MgCl ₂ (20°C, pH 5)	1	1	2

409680



409680



Una de las muestras de sarga teñidas y tratadas después con cloruro magnésico se expuso al fadeómetro acelerado Xenotest hasta que empezó a palidecer el testigo 6 de la escala azul. El género se lavó entonces para ensayo como anteriormente y los resultados se compararon con una muestra no tratada. - - - - -

5.

Muestra	% Encogido superficial por afiletrado		
	Lavado 1 h	Lavado 2 h	Lavado 3 h
No expuesta	-1	0	0
Expuesta	-1	0	0

10.

No hubo por ello deterioro substancial del efecto de resistencia al encogido, observado con esta muestra, con la exposición a la luz. - - - - -

EJEMPLO IX

15.

Se impregnó un género de sarga de lana por fulardeo con la siguiente composición hasta una absorción de humedad de 130% en peso sobre el peso del género: - - - - -

20.

Urea	300 g/l
Tioglicerol	0 g/l ó 5 g/l
Resina del Ejemplo IV	50 g/l
Bisulfito sódico	20 g/l
Guaranate AP 5	6 g/l
Procion Red MG	20 g/l

El género impregnado se almacenó durante 24 horas

409680



como en el Ejemplo VIII y luego se lavó en una solución acuosa de cloruro magnésico durante 15 minutos a 60°C. El género resultante, teñido de rojo, presentó los siguientes resultados de resistencia al encogido con el lavado de ensayo como anteriormente:

	% Encogido superficial por afiletrado		
	Lavado 1 h	Lavado 2 h	Lavado 3 h
5. No tratado	45%	-	-
Sin tioglicerol	9%	19%	26%
10. Con tioglicerol	0%	5%	8%

EJEMPLO X

Un género de sarga de estambre se fulardeó hasta una absorción de humedad del 100% con una solución que contenía:

15.	Resina del Ejemplo II	4% s.p.g.
	Bisulfito sódico	10 g/l
	Tiourea	20 g/l
	Carbonato sódico	hasta dar pH 8

Después del fulardeo, el género se enjuagó con una solución acuosa de cloruro magnésico al 2% v/v y tioglicolato amónico al 2% v/v ajustada a pH 9, luego con agua y entonces se secó. Una muestra del género tratado presentó un encogido superficial por afiletrado de aproximadamente cero después de 3 horas de lavado de ensayo. - - - - -

409680
EJEMPLO XI



Estabilidad de los polímeros a la luz

Se fulardeó sarga de estambre por medio de los siguientes licores de fulardeo:

5. (i) Sal Bunte basada en poliol (80%) 40 g/l
Sulfito sódico 20 g/l
- (ii) Como (i) pero incluyendo sal Bunte basada en poliamida (50%, para la preparación véase el Ejemplo XXVI) 20 g/l

10. Inmediatamente después del fulardeo los géneros se curaron en las siguientes soluciones durante 10 minutos a 20°C:

- (a) Tioglicolato amónico (2% p/v)
 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (2% p/v),
15. (b) Hexametilendiamina (2% p/v)
NaCl (5% p/v).

20. Se trataron bien con agua y se secaron. Se expusieron entonces, durante 72 horas, muestras de estos experimentos en la máquina Xenotest, durante un tiempo de exposición suficiente, de hecho, para hacer palidecer el número 6 normal de azul de la escala azul de la lana. Las muestras expuestas y no expuestas se ensayaron entonces por lavado por lo que se refiere a la resistencia al encogido como anteriormente. Los resultados se indican en la Tabla III. - - - - -

409680



TABLA III

Licor de fulardeo	Después de tratamiento	Exposición a la luz	% Encogido superficial		
			1 h	2 h	3 h
(i)	a	No	0	0	0
(i)	a	Sí	9	22	25
(i)	b	No	0	1	1
(i)	b	Sí	7	10	17
(ii)	a	No	-1	-1	-1
(ii)	a	Sí	0	0	0
(ii)	b	No	-1	0	0
(ii)	b	Sí	0	1	2

Resulta evidente de esta Tabla que el uso de la sal Bunte basada en poliamida mejora la estabilidad a la luz del género curado. - - - - -

EJEMPLO XII

5. Se trataron muestras de sarga de lana sin pretratamiento (a), pretratadas (b) con 5% s.p.g. de THPC y (c) pretratadas con tioglicolato amónico a 10 g/l por agotamiento en un baño con una relación licor: productos de 30:1 con sal Glauber (10% s.p.g.), con ácido fórmico (1% s.p.g.) y con la
10. resina del Ejemplo II (4% s.p.g.). El baño se puso a ebullición durante un período de 1 hora y se mantuvo en ebullición durante otros 30 minutos. Entonces se dividió cada muestra en dos porciones, una de las cuales no se trató adicionalmente mientras que la otra mitad se lavó durante 15 minutos a temperatura ambiente con solución acuosa de cloruro magnésico (2%),
- 15.

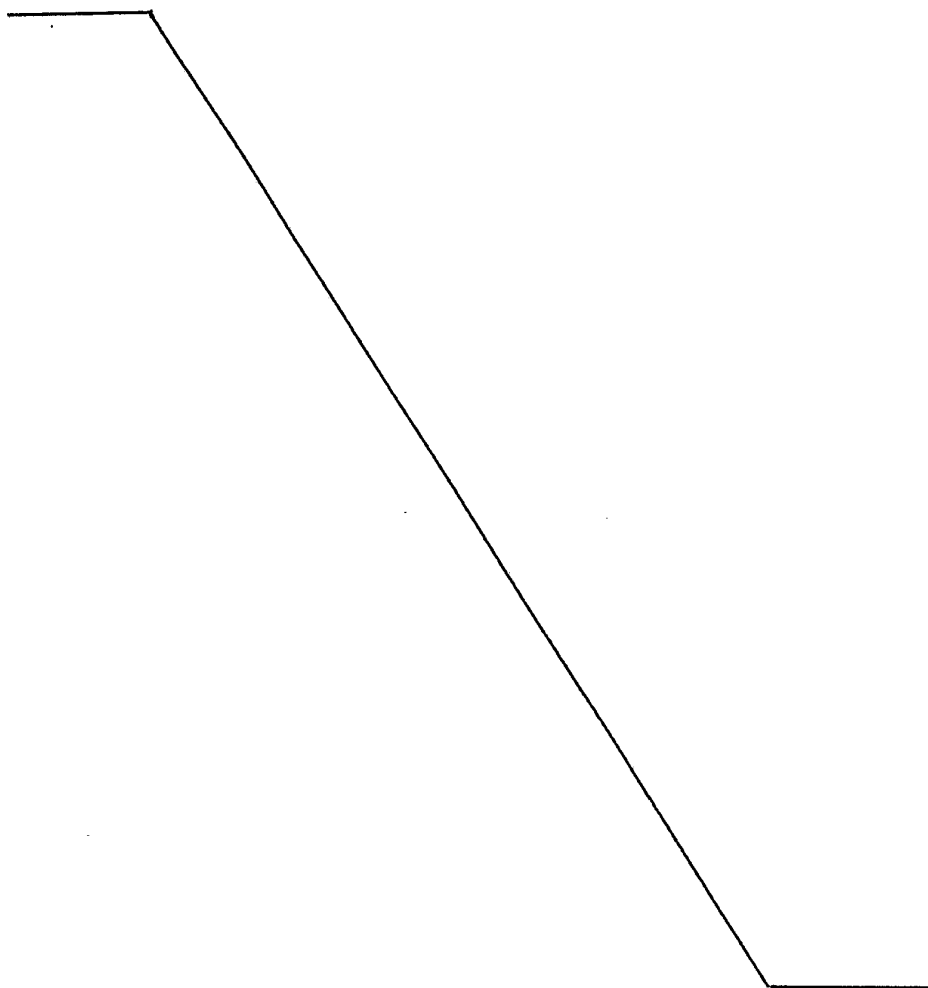
409680



27

ajustada por adición de amoníaco a pH 9. Las muestras se ensayaron por lo que se refiere al encogido por afieltrado lavando como se ha descrito anteriormente. Los resultados obtenidos se ilustran en la Tabla IV. - - - - -

- 5. El método se repitió excepto que se incluyeron en el licor de tratamiento con resina Lanazol Blue 3R (2% s.p.g.) y un agente igualador anfotérico que contenía grupos derivados de óxido de etileno, el Albegal B (1% s.p.g.). Se obtuvo un excelente teñido y el género tenía buenas propiedades de resistencia al encogido. - - - - -
- 10.



409680

TABLA IV

GENERO	POSTRATAMIENTO	% ENCOGIDO SUPERFICIAL POR AFIELTRADO		
		Lavado 1 h	Lavado 2 h	Lavado 3 h
No tratado	--	45	--	--
Pretratado con THPC al 3% s.p.g.	Ninguno	9	15	24
Pretratado con tioglicolato amónico a 10 g/l	Ninguno	21	35	49
	Lavado con MgCl ₂	3	4	5
Sin pretratamiento pero tratado con resina	Ninguno	22	49	--
	Lavado con MgCl ₂	15	46	--

27



409680



EJEMPLO XIII

5. Se trató hilo de lana en una máquina de teñir bobinas durante un período de 20 minutos con una solución acuosa que contenía 5% en peso sobre el peso del hilo de THPC y tioglicolato amónico a 15 g/l. Entonces se aplicó una solución acuosa que contenía la siguiente composición:

10.	Resina del Ejemplo I	4%	s.p.g.
	Acido fórmico	1,5%	s.p.g.
	Sal Glauber	10%	s.p.g.
	Lanasol Blue 3R	2%	s.p.g.

Después de 2 horas se observó que la resina y el tinte se habían agotado sobre el hilo y que se había obtenido un hilo teñido con azul excelente que tenía un alto grado de resistencia al encogido por afieltrado. - - - - -

15. EJEMPLO XIV

20. Se impregnó un género de lana por fulardeo con una composición acuosa que contenía el tinte de pigmento Hosta-perm Red E3B (1,5 g/l), la resina del Ejemplo II (50 g/l) y bisulfito sódico (10 g/l). El género impregnado se almacenó durante 15 minutos y luego se lavó en una solución diluida que contenía cloruro magnésico y tioglicolato amónico. Se obtuvo un género teñido de azul que tenía buenas propiedades de resistencia al encogido. El pigmento era bien retenido por el género y presentó una solidez satisfactoria al lavado, a la luz y a la abrasión mecánica. - - - - -



EJEMPLO XV

Se trató una muestra de pelo humano blanqueado con una composición acuosa que comprendía:

- | | | |
|----|-----------------------|--------|
| | Resina del Ejemplo II | 20 g/l |
| 5. | Bisulfito sódico | 10 g/l |

La solución se dejó permanecer en contacto con el pelo durante 10 minutos, después de lo cual se lavó con una solución acuosa diluida que contenía tioglicolato amónico y cloruro magnésico. Entonces el pelo se dejó secar. Se halló que tenía un tacto y un brillo mejorados y que era más fácil de desenmarañar al peinarlo que el pelo no tratado. - - - - -

EJEMPLO XVI

Se arrolló una muestra de pelo humano alrededor de un bigudí de pequeño diámetro y se trató con la composición acuosa del Ejemplo XV. La composición se dejó permanecer en contacto con el pelo durante 15 minutos a 40°C, después de lo cual el pelo se lavó con una solución acuosa al 2% en peso de cloruro magnésico. El pelo se fijó entonces de la forma usual en un bigudí de gran diámetro, se lavó con agua y se secó en una corriente de aire caliente. Se obtuvo un rizado permanente excelente que era muy resistente al lavado. El ensayo se repitió en ausencia de la resina y el rizo obtenido era mucho menos pronunciado y menos resistente al lavado. - - - - -

409680



EJEMPLO XVII

Se impregnó una muestra de pelo humano con la siguiente composición:

5.	Hostaperm Red E3B	1,5 g/l
	Resina del Ejemplo II	50 g/l
	Bisulfito sódico	10 g/l

10. El Hostaperm Red es un tinte de pigmento. El pelo se arrolló inmediatamente en un bigudí de pequeño diámetro y se dejó permanecer en el mismo durante 16 minutos. Se enjuagó entonces en una solución acuosa diluída de cloruro magnésico y tioglicolato amónico. El pelo se tiñó de rojo y se rizó permanentemente. Tanto el rizo como el tinte eran sólidos al lavado. En ausencia de la resina no se observó teñido y la ondulación permanente fue menos pronunciada y menos sólida al lavado. -

15.

EJEMPLO XVIII

Se preparó una pasta de estampado que comprendía:

20.	Sal Bunte del Ejemplo II	30 g/l
	Hostaperm Red E3B	6 g/l
	Sulfito sódico	10 g/l
	Espesante de alginato/éter de almidón	50 g/l

La anterior pasta se aplicó por serigrafía a un género de sarga de lana y a tela de algodón, a género de punto de poliés-

409680



ter, a género de poliamida y a género de punto acrílico. Cada uno de los géneros se lavó entonces en una solución acuosa saturada de sal que contenía tioglicolato amónico al 2% durante aproximadamente 5 minutos a temperaturas ambiente.

- 5. El género se lavó en agua y se secó. En cada caso se obtuvo un teñido rojo brillante sólido al lavado, al restregado y al limpiado en seco. - - - - -

EJEMPLO XIX

Se estampó un género de punto jersey doble de poliéster Crimplene con las siguientes pastas de estampación (1-3) para formar un dibujo floral de tres colores:

- 10. 1. 50 g/l de concentrado de sal Bunte del Ejemplo III.
6 g/l de Hostaperm Pink E.
50 g/l de una mezcla al 50:50 de espesante de éter de almidón:alginato.
- 15. 2. 10 g/l de tiourea (pasta ajustada a pH 9,0).
- 20. 3. Como 1 pero utilizando 12 g/l de Helizarin Blue BT como pigmento.
Como 1 pero utilizando 3 g/l de Helizarin Green GG como pigmento.

Después de estampado el género se postrató durante 5 minutos a 20°C en una solución salina saturada que contenía tioglicolato amónico (p/v) al 2% y luego se lavó en agua fría y se secó a 110°C. Se produjo un estampado muy brillante y límpido, sólido al lavado, al restregado en húmedo y a la luz. La solidez al restregado en húmedo es particularmente satisfactoria en los tonos más profundos y es inesperadamente

25.



409680

alta para un estampado basado en el uso de tintes de pigmento. - - - - -

EJEMPLO XX

Se repitió el proceso del Ejemplo XIX excepto que

5. los géneros utilizados fueron:

- a) Lana estambrada al 100%
- b) Punto de filamento continuo de nylon al 100%
- c) Punto de filamento continuo de triacetato
- d) Popelín tejido de algodón
- 10. e) Estambre al 50:50 de lana/poliéster

En todos los casos se produjeron estampados sólidos de alta solidez al restregado en húmedo y alta solidez a la luz. - -

EJEMPLO XXI

Se siguió el proceso del Ejemplo XIX excepto el cu-

15. rado por medio de un tratamiento con Thermosol a 140°C durante 5 minutos. También se produjeron estampados de alta solidez. - - - - -

EJEMPLO XXII

Los estampados sobre lana al 100% del Ejemplo XX se

20. lavaron para ensayo durante 3 horas a pH 7,0 y tuvo lugar afieltrado sólo en las zonas no estampadas, produciendo un atractivo efecto de sirsaca. - - - - -

Este efecto puede ser producido en ausencia de color



409680

570

por estampado de una tela de lana no batanada con un diseño floral mediante la siguiente pasta:

- 5. 50 g/l de concentrado de sal Bunte del Ejemplo III
- 50 g/l de una mezcla al 50:50 de espesante de éter de almidón/alginato
- 20 g/l de sulfito sódico

El género se curó por inmersión durante 10 minutos, en frío, en una solución a pH 9,0 que contenía:

- 10. MgCl₂ p/v al 2%
- tioglicolato amónico al 2%,

seguido de enjuague en agua fría y secado. - - - - -

- 15. Entonces el género se batanó en un batán "Cherry Tree" en presencia de ácido acético diluido. Se produjo un atractivo efecto floral en el cual las zonas florales estampadas en blanco resistieron el batanado de forma completa y la estructura del tejido era clara, pero las zonas no estampadas se batanaron normalmente. - - - - -

EJEMPLO XXIII

- 20. Se aplicó el siguiente licor por fulardeo a sarga de lana, punto de poliéster, género de punto de lana/poliéster y punto de estambre y de nylon mezclados, para dar una absorción de 100% de humedad en cada caso:

- 25. 6 g/l de Hostaperm Red E3B
- 50 g/l de concentrado de sal Bunte del Ejemplo III
- 12 g/l de Guaranate AP5
- 10 g/l de tiourea,

409680



ajustada a pH 9,0. -----

Los géneros se curaron entonces como en el Ejemplo XIX. Se logró un teñido atractivo, sólido a la luz, resistente al restregado en húmedo y al lavado en todos los géneros anteriores. Se observó que la coloración era sólida sobre los géneros de mezcla de lana/poliéster. -----

EJEMPLO XXIV

Se fulardeó género de lana con la siguiente composición:

- 10. 50 g/l de concentrado de sal Bunte del Ejemplo III
- 5 g/l de bicarbonato sódico

y se secó durante 5 minutos a 130°C. -----

El género se lavó entonces para ensayo durante 3 horas y resultó ser resistente al afieltrado. -----

EJEMPLO XXV

15.

Se preparó la siguiente mezcla de recubrimiento superficial:

- Hostaperm Red E3B 10 g/l
- Concentrado de sal Bunte del Ejemplo III 50 g/l
- 20. Espesante de hidroxietilcelulosa 20 g/l
- Tiourea 20 g/l

La mezcla se aplicó a superficies de madera y de me-



409680

tal con imprimación de plomo. Estos materiales se calentaron durante 10 minutos a 140°C. Se obtuvo un recubrimiento rojo brillante, resistente al agua, sobre ambos materiales. - - - - -

5.

N O T A

Se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las siguientes: - -

R E I V I N D I C A C I O N E S

10. 1.- Procedimiento para preparar un compuesto polimérico, más particularmente un compuesto polimérico de tiosulfatoéster que contiene por lo menos una cadena poli(oxialquileno) y por lo menos dos grupos de ácido tiosulfúrico o tiosulfato enlazados a través de un grupo acilo orgánico a un átomo de oxígeno de terminación de la cadena poli(oxialquileno), caracterizado porque se esterifican alguno o todos los grupos hidroxilo terminales de un alcohol polimérico que contiene por lo menos una cadena poli(oxialquileno) y se introducen grupos tiosulfato en el éster resultante. - - - - -

20. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el alcohol polimérico comprende el residuo de un alcohol polihídrico y por lo menos dos cadenas poli(oxialquileno) enlazadas con dicho residuo a través de átomos de oxígeno. - - - - -

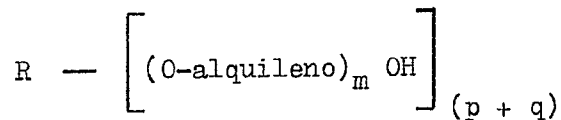
409680



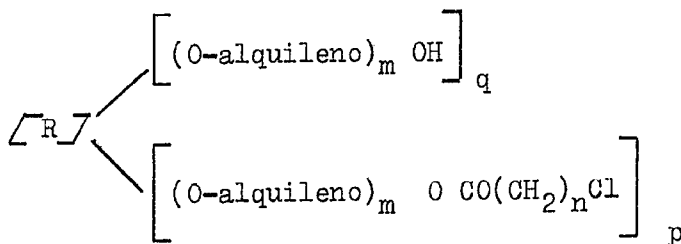
5. 3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el alcohol polimérico tiene substancialmente tres cadenas poli(oxialquileno) y se introducen substancialmente tres grupos de ácido tiosulfúrico o tiosulfato por molécula. - - - - -

10. 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, 2 ó 3, caracterizado porque comprende esterificar un alcohol que contiene por lo menos una cadena poli(oxialquileno) y por lo menos dos grupos terminales hidroxilo con un ácido carboxílico substituido con halógeno o un derivado funcional del mismo y hacer reaccionar el haloéster resultante con un tiosulfato soluble en agua. - - - - -

15. 5.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque comprende refluir un alcohol de la fórmula general - - - - -



con un ácido de la fórmula general $\text{Cl}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ en un disolvente orgánico no polar para producir un compuesto de la fórmula - - - - -



409680



y hacer reaccionar subsiguientemente dicho compuesto que contiene cloro en un medio alcohólico acuoso con un tiosulfato soluble en agua, - - - - -

siendo p un número de 2 a 6; - - - - -

5. siendo q un número de 0 a 4, sometido a la condición de que (p + q) sea de 3 a 6; - - - - -

siendo m por lo menos 2 y pudiendo tener valores diferentes en cada una de las cadenas p y q; - -

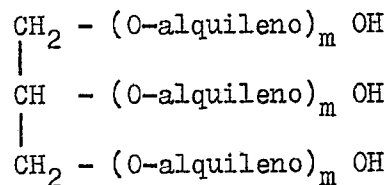
10. siendo R un residuo formado por eliminación de los grupos hidroxilo de un alcohol polihídrico alifático que contiene por lo menos dos átomos de carbono; - - - - -

conteniendo cada grupo "alquileo" una cadena de 2 a 6 átomos de carbono entre átomos de oxígeno

15. consecutivos; y - - - - -

siendo n un número de 1 a 6. - - - - -

6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque comprende esterificar un compuesto de la fórmula - - - - -

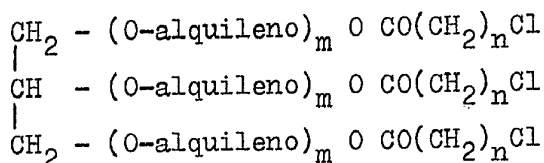


20. con un compuesto de la fórmula X (CH₂)_nCOOH, en que X es

409680



halógeno o un anhídrido o cloruro del mismo, para producir un producto de la fórmula - - - - -



y subsiguientemente hacer reaccionar dicho compuesto que contiene cloro con un tiosulfato soluble en agua, siendo el ácido, preferentemente, ácido cloroacético. - - - - -

5.

7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque comprende hacer reaccionar, con un bisulfito soluble en agua y un tetrationato soluble en agua, un compuesto que contiene - - - - -

10.

(a) un radical que contiene por lo menos una cadena poli(oxialquileo) y por lo menos dos átomos de oxígeno de terminación de la cadena nominalmente derivados de grupos hidroxilo terminales; - - - - -

15.

(b) por lo menos dos grupos tiol cada uno enlazado a través de un grupo alqueno carbonilo con un átomo de oxígeno de terminación de cadena. - - - - -

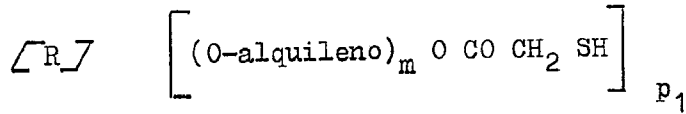
20.

8.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque comprende hacer reaccionar un tiol de

409680

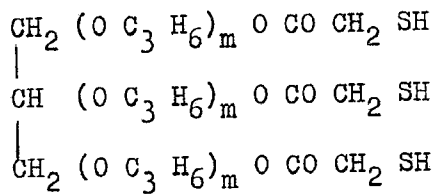


la fórmula - - - - -



5. con un bisulfito soluble en agua y un tetracionato soluble en agua, teniendo los símbolos R, "alquilenos" y m el mismo significado que en la reivindicación 5 y siendo p₁ un entero de 3 a 6. - - - - -

9.- Procedimiento según la reivindicación 7 ó 8, caracterizado porque el tiol es de la fórmula - - - - -



10. 10.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque el producto obtenido se cura para formar una resina insoluble. - - - - -

11.- "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN COMPUESTO POLIMERICO". - - - - -

15. Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de cincuenta hojas, foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras.

maf.

BARCELONA, - 7 DIC. 1972

A. M. CURELL SUÑOL