

15668/15855

EX-GB-II

409681



Int. Cl.:

Nº 409.681

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 EL TRATAMIENTO DE MA
TERIALES FIBROSOS Y FILAMENTOSOS"

=====

Inventor: David Malcolm Lewis

Prioridades: Solicitudes de patente en Gran
Bretaña nºs 57313/1971 y 5643/1972,
de fechas 9 diciembre 1971 y 7 fe-
brero 1972, respectivamente.

409691



Int. Cl.: C08G/A61K; D06P

MEMORIA DESCRIPTIVA

5. La presente invención se refiere al tratamiento de materiales fibrosos y filamentosos, incluyendo pelo humano vivo, con ciertos compuestos poliméricos que contienen grupos ácido tiosulfúrico o tiosulfato. - - - - -

10. La invención proporciona un procedimiento para el tratamiento de materiales fibrosos y filamentosos que comprende aplicar a los mismos un compuesto polimérico que contiene por lo menos una cadena poli(oxialquileno) o poliamida 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 textil a fibras o géneros de algodón, rayón, poliamida o poliéster pueden impartir es

409681



- tabilización 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 para el uso en la presente invención 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. Un grupo preferido de tales compuestos comprende: - - - - -

15.

- (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 compuestos en los cuales el grupo de enlace comprende un grupo alquilencarbonilo son nuevos per se y su preparación se describe en la solicitud de patente española del mismo so
- 25.

409681

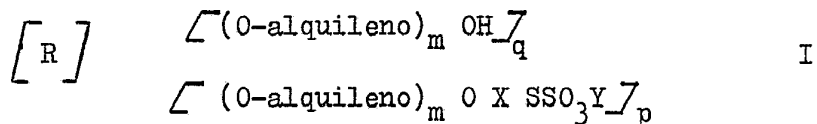


licitante nº 409.680. - - - - -

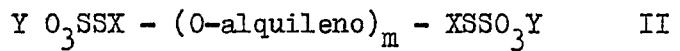
Los compuestos de interés especial contienen tres cadenas polioxialquileno y hasta tres grupos de sal Bunte por molécula y tienen pesos moleculares del orden de 500-

- 5. -10.000, especialmente 1.500-5.000. Los grupos de enlace 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 carbofílicos. Los compuestos empleados según la invención pueden contener también grupos hidroxilo o tiol libres o cadenas polioxialquileno enlazadas conjuntamente por medio de puentes de tioéter o disulfuro. - - - - -
- 10.
- 15.

Los compuestos que pueden emplearse son representados por la fórmula general: - - - - -



o por la fórmula general: - - - - -



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

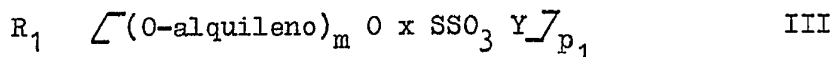
q es 0 ó un entero de 1 a 4 sometido a la condición de que (p+q) sea del orden de 3 a 6;



409691

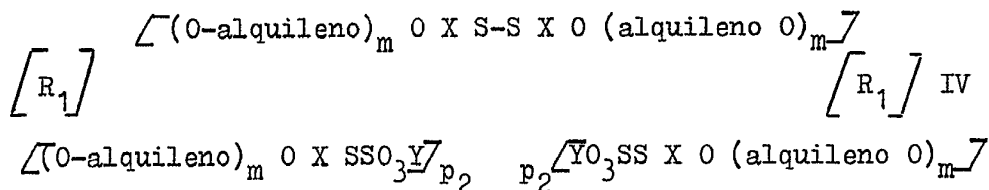
- m es un entero de un valor de por lo menos 1 (lo más usualmente de 5 a 25) y puede tener valores diferentes en cada una de las cadenas p y q; - - - - -
- 5. R representa un radical formado por eliminación de los grupos hidroxilo de un alcohol polihídrico alifático que contiene por lo menos dos átomos 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 son como se han definido en la fórmula I, R₁ representa un radical derivado de un alcohol alifático 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. - - - - -

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

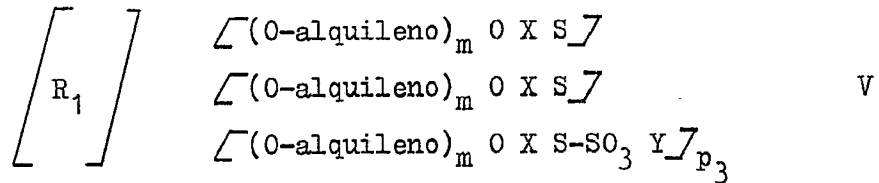




409681

- 7 -

en la cual R_1 tiene el significado dado en la fórmula III, "alquileno", m , X e Y tienen el significado dado en la fórmula I y p_2 representa un entero de 2 a 5. Los compuestos pueden contener también enlaces disulfuro entre cadenas polioxialquileno enlazadas al mismo grupo R_1 y en este caso pueden ser de la fórmula general V: - - - - -



en la cual R_1 tiene el significado dado en la fórmula III, m y "alquileno" tienen los mismos significados que en la fórmula I y p_3 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-trimetiloleetano, 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.

Los grupos alquileno pueden ser radicales C_2H_4 ,

409681

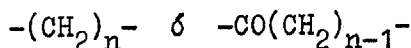


5. C_3H_6 ó C_4H_8 . Los compuestos que contienen radicales C_3H_6 y/o C_4H_8 son hidrófobos y los compuestos de sal Bunte derivados de los mismos actúan como agentes tensioactivos. Los compuestos pueden contener por ejemplo mezclas de grupos derivados de C_2H_4 y C_3H_6 y pueden ser copolímeros aleatorios 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 en bloque por condensación de glicerol con óxido de propileno y "suplementado" del triol resultante con óxido de etileno.

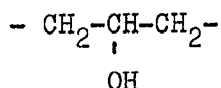
10. -----

15. Los productos de condensación de glicerol y de óxido de etileno y/o de óxido de propileno se hallan comercialmente disponibles, por ejemplo los vendidos bajo las marcas Polyurax (B.P. Chemicals), Caradol (Shell Chemical Co) y Propylan (Lancro Chemicals Ltd.). Un producto de condensación de etilendiamina y óxido de propileno es vendido bajo la marca Puracol EDP 500. -----

20. El grupo X es preferentemente un radical alifático divalente substituído o no substituído y puede ser por ejemplo de la fórmula: -----



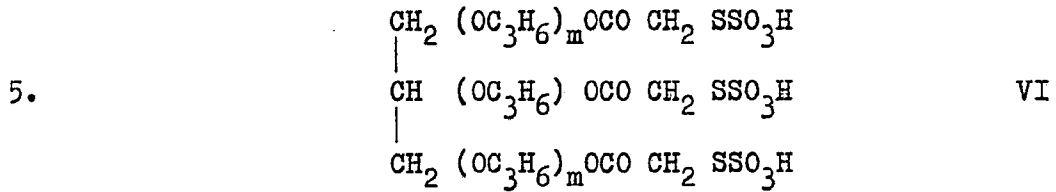
en la cual n es un entero de 1 a 6, o puede ser de la fórmula: -----



409681

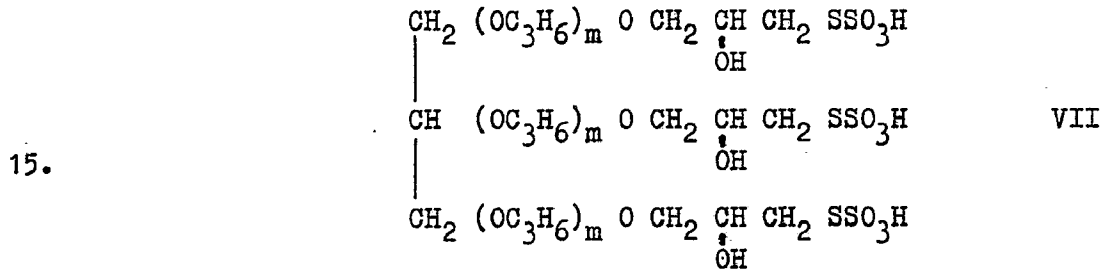


Los compuestos de especial interés tienen pesos moleculares del orden de 1.500 - 5.000 y son de las fórmulas: - - - - -



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),

10. 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. - - - - -

20. Otro grupo preferido de resinas que puede utilizarse se derivan de resinas de poliamida alifática/epiclorhidrina. Tales resinas pueden prepararse por: - - - - -

- (a) Condensación de un ácido dicarboxílico con una poliamina que contiene por lo menos dos

403681



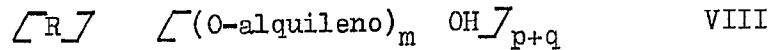
grupos aminoprimarios y por lo menos un grupo aminosecundario; - - - - -

- (b) reacción del condensado con un compuesto capaz de introducir iones hidroxiacetidinio, grupos N-glicidilo o grupos que contienen átomos sustituibles de cloro; y - - - - -
- 5.

- (c) reacción del producto con un tiosulfato soluble en agua. - - - - -

Métodos de preparación

10. Los compuestos poliméricos para utilizar en la presente invención 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 sustituido con 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: - - - - -
- 15.

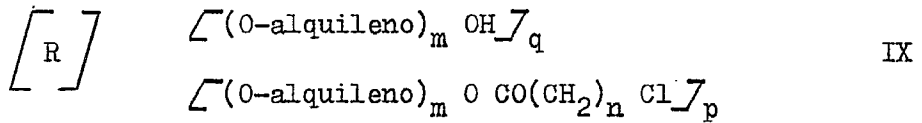


en la cual R, "alquileno", m, p y q tienen los significados dados anteriormente y se hace reaccionar con un ácido

20. $\text{Cl}(\text{CH}_2)_n \text{COOH}$ 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: - - - - -



- 7 D

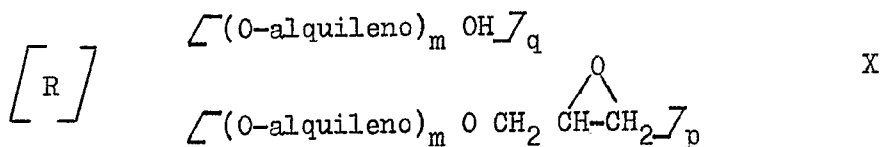


que reacciona con un tiosulfato soluble en agua para producir un compuesto de fórmula I en la cual X representa un resto - CO(CH₂)_n - . - - - - -

- La reacción de esterificación puede realizarse convenientemente por reflujo del poliol y el ácido halogeno carboxílico 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 con tiosulfato sódico en un medio acuoso/alcohólico bajo reflujo. - - - - -
- 5.
 - 10.

- 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 - - - - -
- 15.
 - 20.

409681



en la cual R, "alkileno", 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

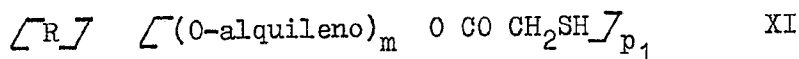
5. en la cual X representa un grupo $-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-$. - - - - -

Los compuestos para utilizar según la invención pueden también producirse por tratamiento de los correspondientes compuestos tiol con un bisulfito soluble en agua y un tetracionato soluble en agua. Los compuestos tiol adecuados tienen: - - - - -

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

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

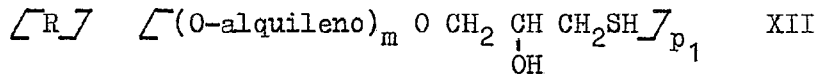
20. Los tioles adecuados son de la fórmula general: -



409681

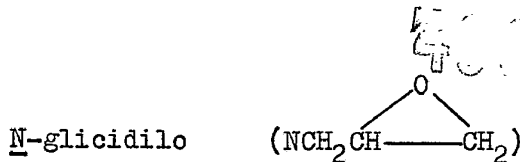


o de la fórmula: - - - - -

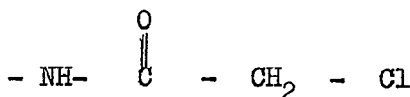


en la cual R, "alquileo" y m son como se han definido en la fórmula I y p₁ es un entero de 3 a 6. - - - - -

- Los compuestos de fórmula XI o XII pueden producir
5. compuestos terminados en sal Bunte de la fórmula general I al calentarse con bisulfito sódico y tetrionato sódico en un medio acuoso/alcohólico. Se revelan materiales de partida adecuados acabados en tiol, por ejemplo, en la memoria de la patente británica Nº 1.278.934. La reacción puede tam
 10. bién 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 del alcance de la invención, son componentes en pequeña proporción de los productos de reacción. - - - - -
 15. Al preparar los compuestos basados en poliamida los ácidos dicarboxílicos que pueden utilizarse como materiales de partida contienen preferentemente de 3 a 20 átomos de carbono y contienen átomos de carbono alifáticos saturados (incluyendo cicloalifáticos) y se hacen reaccionar
 20. con una poliamina de polialquileo que contiene de 2 a 8 grupos alquileo. Ejemplos de ácidos dicarboxílicos alifáticos adecuados incluyen ácidos malónico, succínico, adípico o acelaico y sus derivados formadores de amidas tales como ésteres dimetilo o mezclas de tales ácidos y ésteres. Pueden

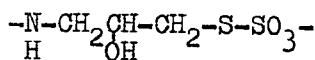


Si se utiliza cloruro de cloracetilo, los grupos que se hallarán entonces presentes serán

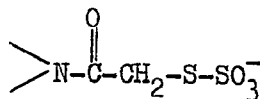


5. El producto poliamida/epiclorhidrina de la etapa (b) es una resina comercialmente disponible, vendida bajo las marcas "Hercosett 57", "Kymene 557" y "Alkasett".

10. La reacción con el tiosulfato soluble en agua es realizada por adición a una solución del producto de la etapa (b) de una solución acuosa o acuosa/alcohólica de un tiosulfato soluble en agua, especialmente tiosulfato sódico, a un pH de 4 a 10 durante un período de 1 a 24 horas según la temperatura de reacción. Si se emplea tiosulfato en exceso el producto se separa como una fase inferior de color amarillo pálido, viscosa y muy soluble en agua. Las resinas de poliamida/epiclorhidrina dan lugar a grupos laterales de la fórmula:



mientras que las resinas de poliamida/cloruro de cloracetilo dan lugar a cadenas laterales de la fórmula:



Pueden también producirse resinas curables adecuadas por tratamiento de una proteína, por ejemplo caseína, con epi



- 7 DIC

clorhidrina y por tratamiento subsiguiente del aducto formado con tiosulfato sódico para proporcionar la resina curable tiosulfato. - - - - -

Reacciones de curado

5. Los compuestos poliméricos que contienen substancialmente dos o más grupos de sal Bunte por molécula son 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 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, 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 tiourea, ácido nitroso, hipoclorito ácido, iones yoduro o iones tiocianato. El curado puede también ser fomentado por diaminas, por ejemplo etilendiamina, dietilentriamina, 1,6-diaminohexano o piperacina, especialmente con compuestos de la fórmula $R-O-CO-CH_2SSO_3Na^+$ ó $R-NH-CO-CH_2SSO_3Na^+$. Además, las aminas terciarias pueden fomentar el curado. - - - - -
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

Los compuestos pueden insolubilizarse por tratamien-

409681

-7 DIC



to con iones metálicos polivalentes, por ejemplo iones magne-
sio, y puede ser ventajoso tratar las resinas de esta forma
y, simultánea o subsiguientemente, tratarlas con un agente de
curado. - - - - -

5. Aplicaciones textiles

Según un aspecto particular, la invención proporcio-
na un procedimiento para el tratamiento de material textil que
comprende aplicar al mismo un compuesto que contiene por lo me-
nos una cadena poli(oxialquileno) y por lo menos dos grupos
de sal Bunte y curar la resina sobre el material. El compues-
to puede ser de cualquiera de las fórmulas generales I a VII
y puede aplicarse convenientemente de 0,1 a 15% de la resina,
preferentemente de 0,5 - 5% en peso sobre el peso del material.
La invención consiste también en la producción de fibras tex-
tiles, especialmente fibras de lana, que llevan un depósito
de una resina curada como se ha definido aquí y/o de cual-
quiera de las fórmulas generales I a VII. - - - - -

Los compuestos pueden aplicarse a fibras sintéticas,
por ejemplo fibras de poliamida, poliéster o acrílicas e im-
parten un tacto agradable a las mismas. Además, pueden tam-
bién actuar como agentes antiestáticos. Los compuestos pueden
aplicarse a fibras celulósicas naturales o regeneradas y pue-
den impartirles propiedades de resistencia al arrugado y de
planchado permanente. Pueden actuar como agentes de unión de
los pigmentos y pueden emplearse en el tejido o estampado con
pigmentos de materiales fibrosos o filamentosos naturales, re-
generados y sintéticos. - - - - -

409681-7 DIC.



- Los compuestos son de especial valor para el tratamiento de materiales textiles queratinosos, derivados usualmente de la lana de oveja, o pelo de alpaca, cachemira, 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 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, mezclas de 80:20 de lana/nylon y mezclas de 80:20 de lana/poliéster. - - - - -
- 5.
- 10.
15. Los compuestos pueden aplicarse al material textil por medio de 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. 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 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 solubilizante aniónico, en general
- 20.
- 25.



- 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'- dihidroxiazó, o-amino-o'-hidroxiazó ó o-carboxil-o'-hidroxiazó 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 o estampación por fulardeo en presencia de las resinas aquí descritas y que los materiales resultantes teñidos o estampados con pigmentos tienen alta 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 que comprende ácido tiosulfúrico o grupos tiosulfato, un agente reductor para la queratina y un aditivo para facilitar la penetración del tinte en
- 20.
- 25.

403681

- 7 U



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. - - - - -

10. 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. - - - - -

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. epoxi-, etilenimino-, isocianato, isotiocianato, ariléster- de ácido carbámico, amido de ácido propiólico, monocloro- y diclorocrotonilamino, cloroacrilamino-, acrilamino, sulfohalo, éster de ácido sulfúrico, sulfoniloxi-, tiosulfato,

25. átomos halolábiles, tricloropiridacino-, dicloroquinoxalino-, alilsulfonil-, monoclorotriacnil-, vinilsulfonil- y ciertos restos reactivos de am

4000000

- 7 DIC



nio o hidracinio. - - - - -

El procedimiento de teñido según la invención es aplicable por fulardeo. Se obtienen resultados especialmente buenos en el teñido por fulardeo con tintes altamente reactivos, por ejemplo los que incorporan un grupo 2,4-dicloro triacínilo, 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.



ET 610

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 tono del tinte. Después del período de almacenaje las fibras pueden lavarse con 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. - - - - -

5.

Teñido con pigmento

Las resinas indicadas anteriormente 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: - - - - -

10.

- i) Sólo pueden alcanzarse tonos pálidos debido a la poca solidez al restregado de los tonos más profundos. - - -
- 15. 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. 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, pigmento y espesante, a lo que sigue una etapa de curado que

25. puede ser un enjuague en frío simple en una solución de agente

- 23 -
409681

27 DIC.



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 el procedimiento de esta invención puede emplearse para el tratamiento de pelo, incluyendo pelo humano vivo. - - - - -

15. Los compuestos poliméricos definidos anteriormente 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 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 estabili-
- 20.
- 25.

483001



- 7 DIC. 1972

- dad 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
5. 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
10. 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. - - - - -
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
20. 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 utilizarse para la estabilización en forma del pelo y son por ello valiosos para la incorporación en composiciones de ondulado per-
- 25.



manente. Puede darse al pelo la forma deseada y luego se aplica una solución de resina al mismo y subsiguientemente 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. - - - - -

15. La invención se ilustra por medio de los Ejemplos siguientes de los cuales los Ejemplos I a VI, XXVI y XXVII se refieren a la preparación de resinas para el uso en el método de la invención y los Ejemplos VII a XXV y XXVIII a XXXII son Ejemplos de la invención. - - - - -

EJEMPLO I

20. 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 (94% del ren

27 DIC



dimiento 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 al
- 5. licor hasta que se obtuvo una solución transparente. La solución se calentó a 60°C durante 4 horas y se añadió tetrato 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
 - 10. anteriormente otros 4 moles de bisulfito sódico y 2 moles de tetrato 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 que era soluble en agua y que presentaba propiedades tensioactivas 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
 - 15. producto era aniónico y precipitó fácilmente cuando se trató con el tinte básico azul Basacryl Blue XRL. Se formaron rápidamente precipitados blancos de resina curada con el tratamiento con ácido clorhídrico o sulfúrico, cloruro magnésico, THPC
 - 20. 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 formarse bisulfitos bajo estas condiciones si hay presente tiourea. - - - - -
 - 25.

EJEMPLO II

Un triol (100 g) de peso molecular medio 3.000, pre-



- parado 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 refluó durante 4 horas
5. 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). 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). Subsiguientemente se añadieron isopropanol y agua en la medida
10. 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 disolvió una mezcla del licor de reacción en agua sin turbidez. La solución se enfrió y se dejó reposar durante 10 horas
15. 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 fácilmente soluble en agua y que presentaba propiedades de tensión
20. actividad. El espectro de infrarrojos presentaba bandas 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
- 25.

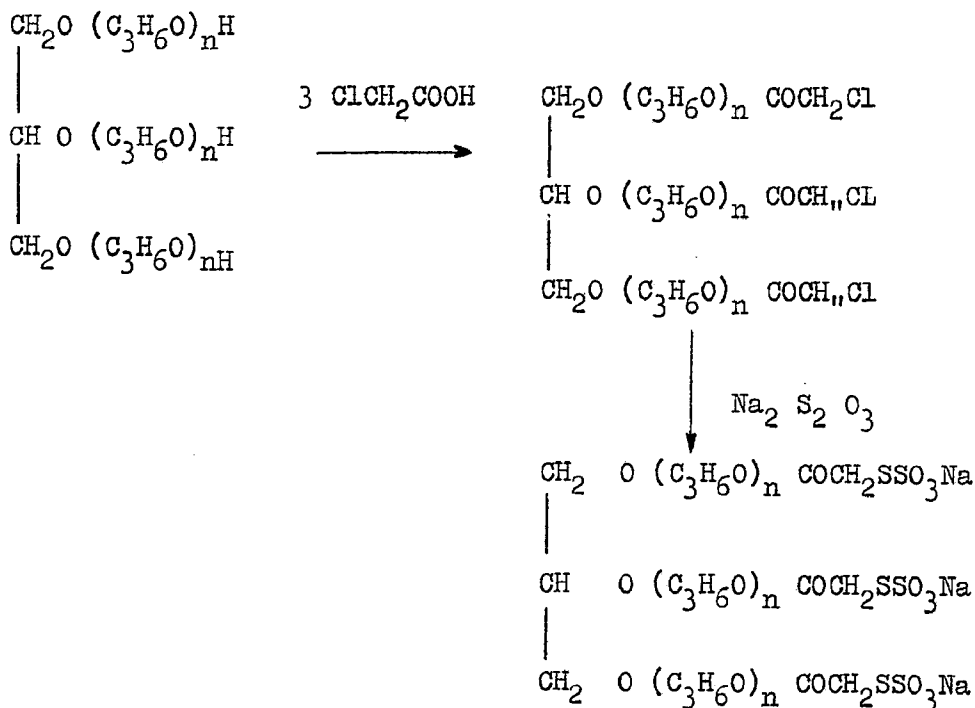
409681

- 7 D



grupos de sal Bunte por molécula. - - - - -

Se considera que la reacción tiene lugar como sigue:



De una manera similar se prepararon resinas de sal Bunte a partir de los siguientes materiales poliol de partida:

5. Propylan G 1.000, G 1.500, G 3000, 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

10. La resina preparada en el Ejemplo II se descompuso durante el curso de algunos días cuando se dejó en reposo. Se preparó una composición que podía almacenarse durante períodos

409061



-7 D10. 1972

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

5. un período de varios meses sin deterioro notable. - - - - -

EJEMPLO IV

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

10. horas a 110°C. La solución se enfrió y selavó 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

15. 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

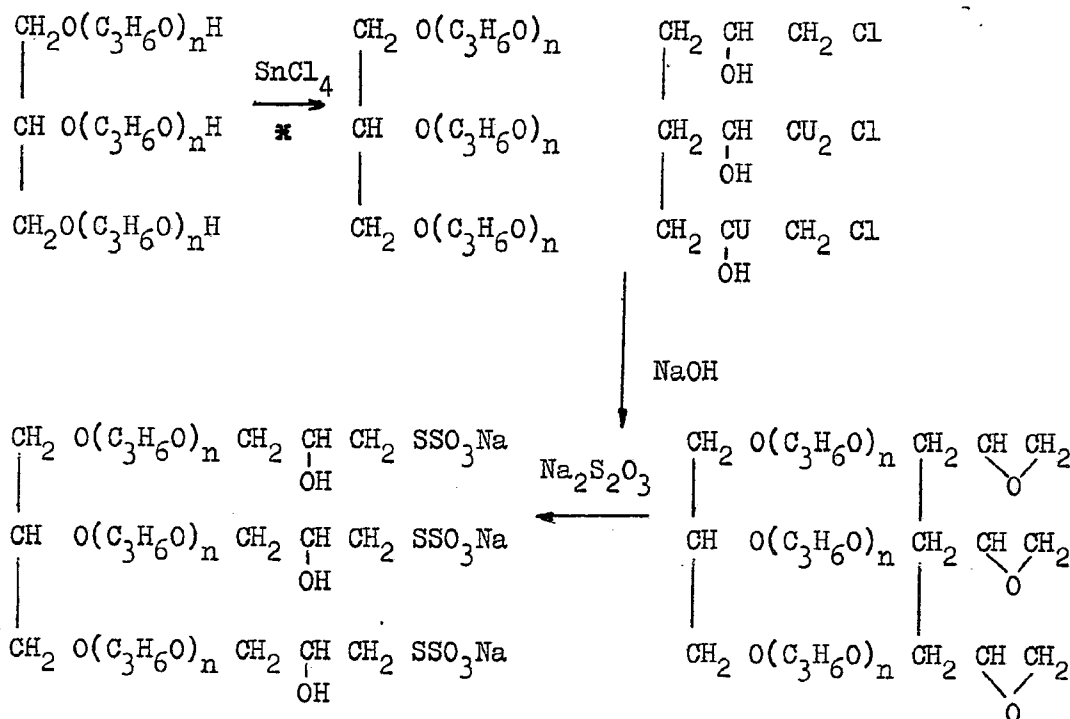
20. enfrió y se dejó reposar durante la noche. Se observó que la mezcla se había separado en dos capas, la superior de las cuales contenía una resina similar a la preparada en los Ejemplos I y II. La capa superior se separó y se eliminó el solvente por evaporación con rotación al vacío. La resina amarillo pálido resultante era soluble en agua y tensioactiva. Su espectro de infrarrojos presentaba bandas atribuibles a grupos de

25. sal Bunte. - - - - -



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

Se considera que la reacción fue como sigue:



* En presencia de epíclorhidrina

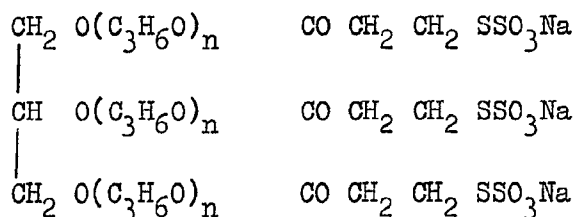
EJEMPLO V

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 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 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).

- 5. Se añadió pentahidrato de tiosulfato sódico (70 g) en agua (100 ml) y la mezcla se 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
- 10. en dos fases de las cuales la fase superior contenía una resina curable amarillo pálido que era fácilmente soluble en agua, presentaba propiedades tensioactivas y daba un precipitado inmediato con THPC. Se considera que el producto era



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

EJEMPLO VI

- 20. Un diol de peso molecular de aproximadamente 2.000 que contenía unidades derivadas de óxido de propileno (Propylan D 2.112, Lankro 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. - - - - -

5. 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 refluyó 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 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

15. 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.)
20.	Urea	300 g/l
	Espesante de base poli sacárido (Guaranate AP5)	6 g/l
	Metabisulfito sódico	20 l
25.	Procion Red MG (un tinte reactivo)	20 g/l

El material se bobinó para formar un lote, se cubrió con una lámina de polietileno y se almacenó durante 24 horas.

- 33 -
409681



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. - - - - -

TABLA I

<u>Género</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 descrudada y bañada (no carbonizada)	No tratada	-	18%	29%	32%
	Como en el Ejemplo VII	4	0%	0%	1%

EJEMPLO VIII

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

Resina del Ejemplo II	38 g/l
Urea	300 g/l
Procion Red MG	100 g/l
Bisulfito sódico	20 g/l
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 tempera-

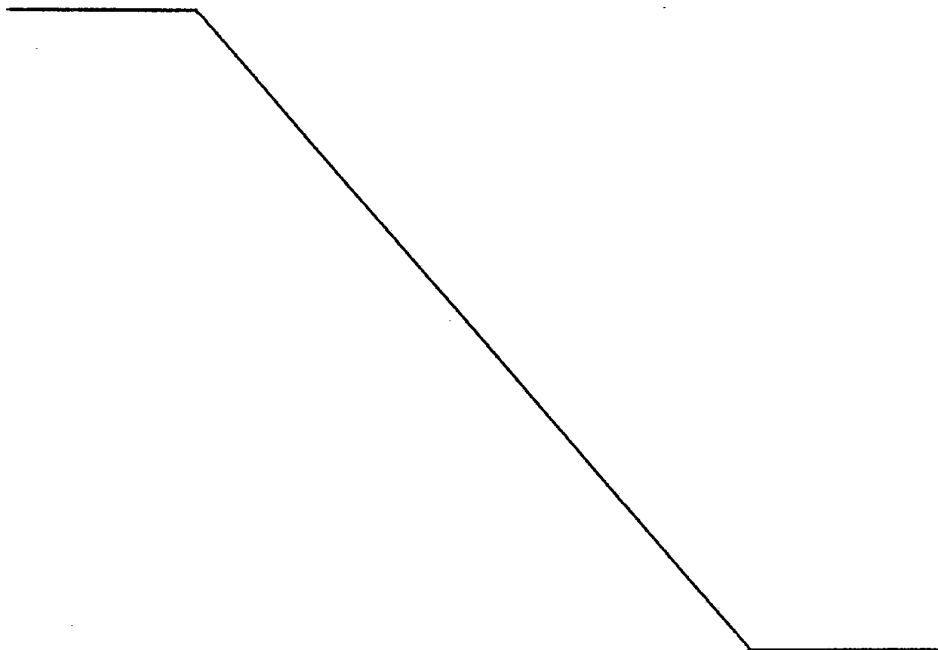
60081



7 DIC. 1972

- tura 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. - - - - -
- 5.
- 10.

- 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. - - - - -
- 15.





7 DIC 1977

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% 1% THPC (15 min, 20°C) Lavado con MgCl ₂ (20°C, pH 5) Lavado con MgCl ₂ (20°C, pH 9) Lavado con MgCl ₂ (60°C, pH 5)	11	24	40
				3	5	11
				2	4	12
				1	1	1
Franela no carbonizada descrudada y batanada.	166%	6.3	Amoníaco acuoso al 0,5% 1% THPC (15 min, 20°C) Lavado con MgCl ₂ (20°C, pH 5)	2	4	12
				-1	-2	-2
				1	0	1
Jersey doble	129%	4.9	Amoníaco acuoso al 0,5% 1% THPC (15 min, 20°C) Lavado con MgCl ₂ (20°C, pH 5)	2	4	12
				1	1	1
				1	1	2

409681

-7 D



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. - - - - -

Muestra	% Encogido superficial por afieltrado		
	Lavado 1 h	Lavado 2 h	Lavado 3 h
No expuesta	-1	0	0
10. Expuesta	-1	0	0

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:

Urea	300 g/l
Tioglicerol	0 g/l ó 5 g/l
20. 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

409681



-7

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:

5.

% Encogido superficial por afieltrado
Lavado 1 h Lavado 2 h Lavado 3 h

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

20. 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 afieltrado de aproximadamente cero después de 3 horas de lavado de ensayo. - - - - -



7 DIC 1972

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)
MgCl₂·6H₂O (2% p/v),
- 15. (b) Hexametildiamina (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. - - - - -



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%),
- 25.



409681

57 D

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.

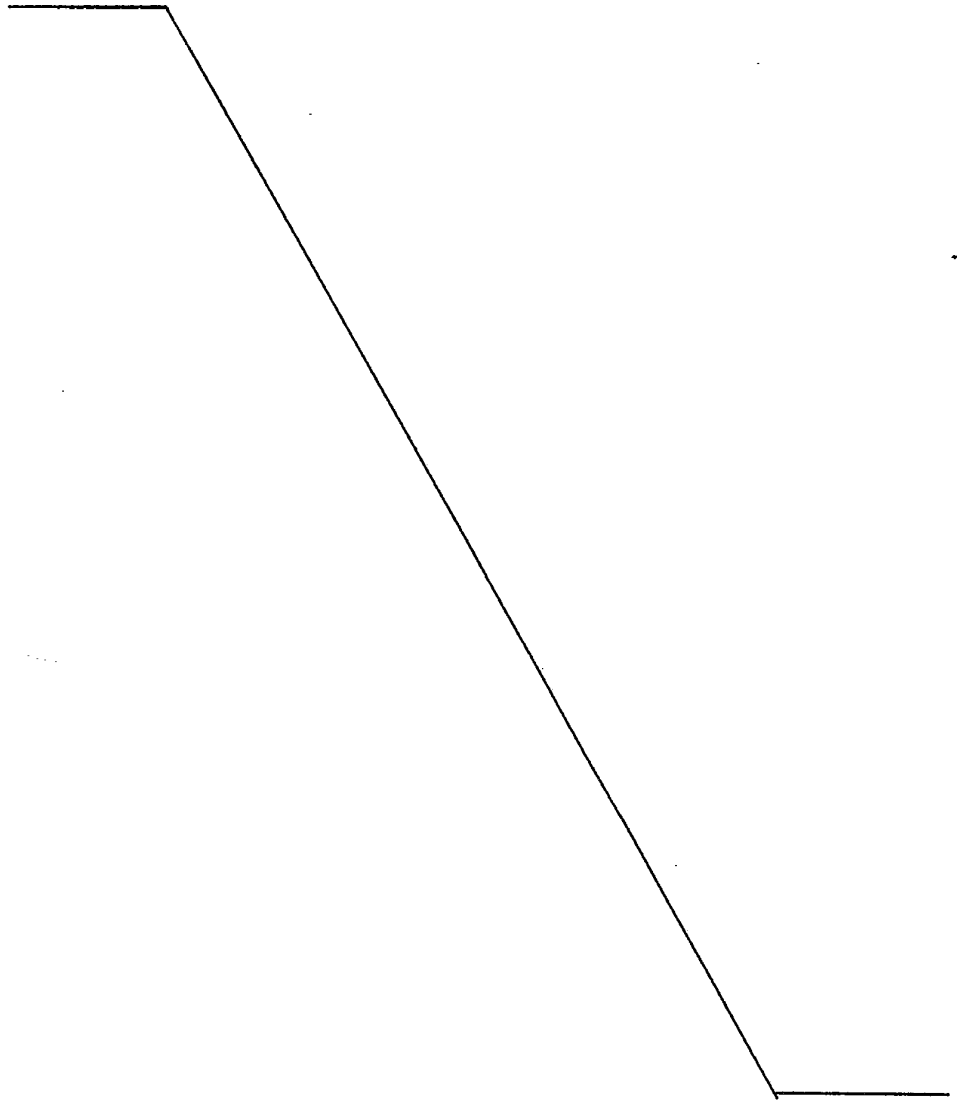


TABLA IV

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	--



877



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:

	Resina del Ejemplo I	4%	s.p.g.
	Acido fórmico	1,5%	s.p.g.
	Sal Glauber	10%	s.p.g.
10.	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 Hostaperm 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. - - - - -

25.

409681

- 7 DIO



EJEMPLO XV

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

- 5. Resina del Ejemplo II 20 g/l
- 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 desenrañar 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. - - - - -

409681



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 sar- ga de lana y a tela de algodón, a género de punto de poliés-



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

10. 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:

15. 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.
10 g/l de tiourea (pasta ajustada a pH 9,0).
2. Como 1 pero utilizando 12 g/l de Helizarin Blue BT como pigmento.
20. 3. Como 1 pero utilizando 3 g/l de Helizarin Green GG como pigmento.

25. 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



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

- 15. Se siguió el proceso del Ejemplo XIX excepto el curado por medio de un tratamiento con Thermosol a 140°C durante 5 minutos. También se produjeron estampados de alta solidez. - - - - -

EJEMPLO XXII

- 20. Los estampados sobre lana al 100% del Ejemplo XX se 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



-7 DIG

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. $MgCl_2$ 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,

409681



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. - - - - -

15.

EJEMPLO XXV

Se preparó la siguiente mezcla de recubrimiento superficial:

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

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



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. - - -

EJEMPLO XXVI

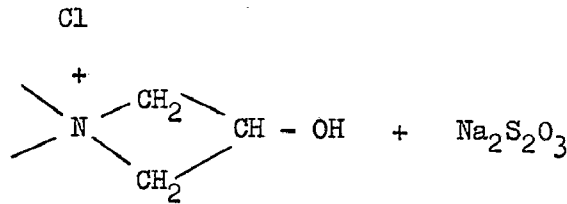
5. Preparación de derivado de sal Bunte de Hercosett 57

Se añadió tiosulfato sódico (40 g) a 400 ml de una solución acuosa de una resina de poliamida/epiclorhidrina vendida bajo la marca Hercosett 57 (10% de sólidos). Se produjo una solución amarillo pálido límpida que se dejó reposar durante la noche, después de lo cual se separó en dos fases. La fase inferior (200 ml), más viscosa, se separó de la fase superior. - - - - -

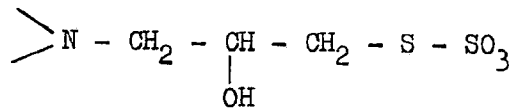
La fase viscosa era de color amarillo pálido y muy soluble en agua. Además demostró ser muy aniónica puesto que precipitó fácilmente con el tinte básico Basacryl Blue XRL (BASF) en notorio contraste con el Hercosett 57. De manera similar, la nueva resina no fue precipitada por el tinte reactivo aniónico Procion Red MG, en contraste con la fácil precipitación del Hercosett 57. - - - - -

20. Se considera que la nueva resina era el derivado de sal Bunte de la original resina poliamida/epiclorhidrina formada de la siguiente manera: - - - - -

409681 - 7



cadena lateral reactiva
de Hercosett 57



Las propiedades químicas observadas de la resina se resumen en la siguiente Tabla. - - - - -

<u>Solución acuosa de</u>	<u>Reactivo</u>	<u>Resultado</u>
Poliamida de sal Bunte	Acido tioglicólico	Precipitado blanco inmediato insoluble en ácidos, álcalis y disolventes orgánicos comunes
Hercosett 57	Acido tioglicólico	Sin efecto
Poliamida de sal Bunte	Tioglicerol	Precipitado blanco, insoluble en ácidos, álcalis y disolventes orgánicos comunes
Hercosett 57	Tioglicerol	Sin efecto
Poliamida de sal Bunte	H ₂ SO ₄ (conc.)	Precipitado blanco inmediato insoluble en ácidos, álcalis y disolventes orgánicos comunes
Hercosett 57	H ₂ SO ₄ (conc.)	Sin efecto
Poliamida de sal Bunte	THPC	Precipitado blanco inmediato
Hercosett 57	THPC	Sin efecto

409681



.7 D.

EJEMPLO XXVII

Preparación de un derivado tiosulfato de gelatina

Una suspensión de gelatina (40 g) en agua (400 ml) se trató gota a gota con epíclorhidrina (20 ml) a una temperatura de 40°C con agitación. La adición tardó 15 minutos y la temperatura se elevó entonces a 60°C y se mantuvo durante 1 hora. El pH se mantuvo a 7,5 durante toda esta etapa. La solución se enfrió entonces a 40°C y se aciduló a pH 5 con ácido acético. Se añadió entonces, gota a gota, una solución de 100 ml de tiosulfato sódico ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 60,5 g) con el ácido acético durante la reacción. La solución se dejó reposar durante la noche con lo cual se separó en dos fases. La fase inferior era viscosa y de color amarillo pálido y contenía una resina curable que presentaba las mismas reacciones que el derivado de Hercosett. - - - - -

EJEMPLO XXVIII

La resina derivada de poliamida descrita anteriormente se aplicó a un género de punto preclorado Botany que tenía un factor cubriente de 1,1 utilizando un mangle de fulardeo. El licor de fulardeo contenía las siguientes sustancias:

20.	Procion Red MG	como se especifica
	Urea	como se especifica
	Guaranate AP5	como se especifica
25.	Metabisulfito sódico	como se especifica



10009 7 Dic. 1942

Dispersol VP	10 g/litro
Resina de sal Bunte (50% de sólidos)	60 g/litro

- Se hicieron variar las concentraciones de tinte,
5. urea, Guaranate AP5 y metabisulfito sódico y el efecto de estas variaciones se ilustra en la siguiente Tabla. En cada caso, muestras del material se a) secaron, b) devanaron y lavaron con solución acuosa al 1% de amoníaco (lavado normal para el teñido intermitente con fulard) ó c) devanaron y lavaron con una solución al 1% de ácido tioglicólico. El devanado se realizó como sigue: el género teñido y tratado con resina se arrolló recubierto con una lámina de polietileno y se almacenó durante un período de 24 horas. Después de los tratamientos a), b) y c) anteriores el género se lavó durante 1 hora, 2 horas y 3 horas a pH 7 en presencia de un detergente a 40°C en una máquina lavadora Cubex con una relación de líquido de 15:1 para determinar el encogido por afieltrado. El género no tratado presentaba un encogido superficial por afieltrado de 47% en este ensayo después del lavado durante 1 hora. Los resultados se ilustran en la Tabla V. Es evidente que las muestras a las que se dio un curado de reducción tienen una excelente resistencia al encogido. Se demuestra también la necesidad de un licor espesado. - - - - -
 - 10.
 - 15.
 - 20.

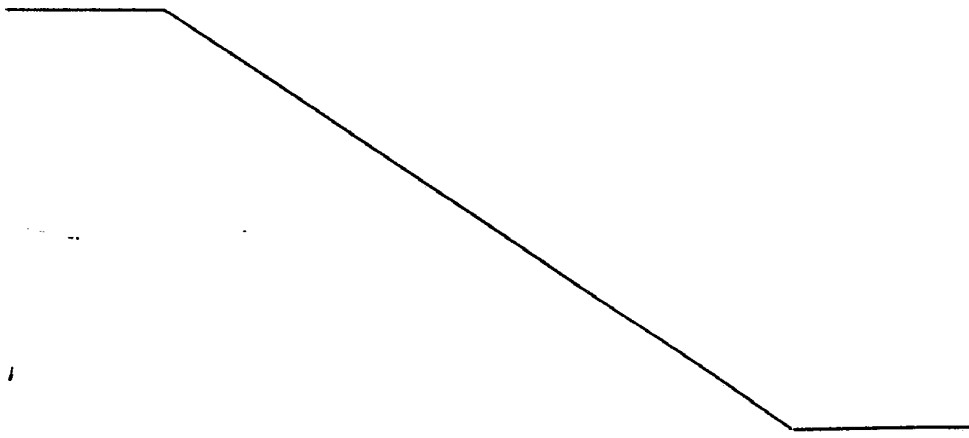


TABLA V

MUESTRA	UREA	METABISULFITO SODICO	GUARANATE AP5	% ENCOGIDO SUPERFICIAL (lavado 1 h)		
				A. SECADO DESPUES DE DEVANADO	B. LAVADO NORMAL	C. LAVADO, 15 min a 20°C, en SH. CH ₂ OOOH al 1%
1. a) Sin tinte en el licor b) 10 g/l de tinte	0g/l	0g/l	0g/l	15	49	44
	0g/l	0g/l	0g/l	30	36	32
2. a) Sin tinte en el licor b) 10 g/l de tinte	300g/l	0g/l	0g/l	38	38	37
	300g/l	0g/l	0g/l	41	43	44
3. a) Sin tinte en el licor b) 10 g/l de tinte	300g/l	10g/l	0g/l	39	41	1 (-2) XX (9) XX
	300g/l	10g/l	0g/l	30	44	15
4. a) Sin tinte en el licor b) 10 g/l de tinte	300g/l	10g/l	5g/l	13	1(5) XX (8) XX	-2 (2) XX (1) XX
	300g/l	10g/l	5g/l	16	21	3 (6) XX (12) XX
5. a) Sin tinte en el licor b) 10 g/l de tinte	300g/l	0g/l	5g/l	22	38	4 (1) XX (0) XX
	300g/l	0g/l	5g/l	31	34	1 (13) XX
6. a) Sin tinte en el licor b) 10 g/l de tinte	0g/l	10g/l	5g/l	39	33	0 (5) XX (7) XX
	0g/l	10g/l	5g/l	27	37	3 (3) XX (6) XX
7. a) Sin tinte en el licor b) 10 g/l de tinte	0g/l	0g/l	5g/l	37	45	16
	0g/l	0g/l	5g/l	33	42	15

~~XX~~ - lavado de 2 h
~~XX~~ - lavado de 3 h

7 DIC 1972





409681 - 7 DIC

EJEMPLO XXIX

Se constituyó un licor de fulardeo que contenía:

60 g/l de resina de tiosulfato (50% de sólidos) del
Ejemplo XXVI

- 5. 300 g/l de urea
- 10 g/l de Dispersol VP
- Véase Tabla Bisulfito sódico
- 5 g/l de Guaranate AP5
- 10 g/l de Procion Red MG

- 10. La prenda de punto de lana preclorada del Ejemplo XXVIII se fulardeó por medio del baño anterior y el material se mantuvo devanado durante 24 horas a temperatura ambiente. El material se lavó entonces en una solución acuosa que contenía THPC (1% v/v) durante 15 minutos a 20°C. Los resultados de
- 15. encogido se obtuvieron a partir de un ensayo en Cubex de 15 litros y se dan en la Tabla VI. - - - - -

TABLA VI

	Prenda de punto clorada Encogido superficial %	
0 g/l Bisulfito	1 (1) [Ⓢ]	(1) ^{ⓈⓈ}
10 g/l Bisulfito	3 (1) [Ⓢ]	(2) ^{ⓈⓈ}
	Ⓢ Lavado de 2 h	
	ⓈⓈ Lavado de 3 h	

EJEMPLO XXX

Se fulardeó una prenda de punto de lana preclorada por medio de un licor idéntico al utilizado en el Ejemplo

409681



7 DIC 1972

XXIX, con la excepción de que se incluyó bisulfito sódico a 10 g/l. El material se mantuvo devanado durante 24 horas a 20°C y se lavó como sigue:

- A. H₂SO₄ 1% (v/v) 15 min, 20°C
- 5. B. (v/v) H₂SO₄ 1% 15 min, 50°C.

Los resultados de encogido a partir de un ensayo con Cubex de 15 litros se dan en la Tabla VII. - - - - -

TABLA VII

	<u>Postratamiento</u>	<u>Encogido superficial %</u>		
		<u>1h</u>	<u>2h</u>	<u>3h</u>
10.	A	10	--	--
	B	0	2	6

Es evidente que el curado con ácido sulfúrico es más eficaz a 50°C que a temperatura ambiente. - - - - -

EJEMPLO XXXI

- 15. Utilizando el licor de fulardeo del Ejemplo XXX ajustado a pH 10 con carbonato sódico se trataron los siguientes géneros en un mangle de fulardeo con una mezcla tinte/resina, se mantuvieron devanados durante 24 horas a temperatura ambiente y luego se lavaron con una solución acuosa al 1% de
- 20. cloruro de tetraquis-hidroximetilfosfonio. Los géneros tratados se ensayaron por lo que se refiere a la resistencia al encogido como en el Ejemplo XXVIII. Los géneros tratados eran como sigue:

409681



7.10.1972

- 1. Jersey simple Botany no tratado.
- 2. Género de jersey simple que había sido insuficientemente clorado en pieza y que dió por ello malos resultados de encogido a pH 5 cuando se trató con fulard con Hercosett Bunte (compárese con los excelentes resultados obtenidos previamente con géneros clorados superiores).
- 3. Lana carbonizada, descrudada y batanada.
- 4. Sarga de lana.
- 5. Hilos blanqueados al peróxido tejidos por punto en géneros jersey doble.
- 6. Franela descrudada y batanada.
- 7. Franela tratada con Dylan.
- 8. Jersey doble no tratado.
- 9. Estambre tropical blanqueado al peróxido.

Los resultados se ilustran en la siguiente Tabla VIII. - - - - -

Es evidente que se logra una gran mejora de la capacidad de lavado de los géneros realizando el proceso a pH 10. - - - - -

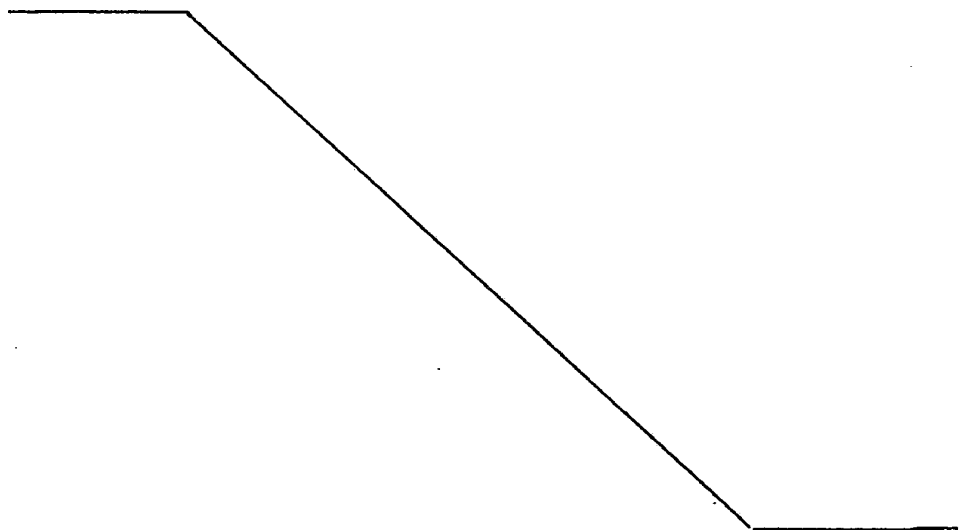


TABLA VIII

RESULTADOS DE RESISTENCIA AL ENCOGIDO (Cubex 15 l)

Licor de fulardeo: 300 g/l de urea, 10 g/l de Dispersol VP, 5 g/l de Guaranate AP5, 10 g/l de bisulfito, 60 g/l de sal Bunte de Hercosett (3% s.p.g.).
 Curado: THPC al 1%, 15 min, 20°C.

GENERO	pH DEL LICOR DE FULARDEO	PROCIÓN RED MG	% ENCOGIDO SUPERFICIAL		
			LAVADO 1 h	LAVADO 2 h	LAVADO 3 h
Jersey simple no tratado (Sin resina-encogido superficial 62%) "	5	-	50	-	-
	10	-	48	-	-
Jersey simple poco clorado (Sin resina-encogido superficial 54%) " " "	5	-	2	17	37
	10	-	1	2	4
	10	10g/l	1	-1	-1
Lana carbonizada descruada y batanada (Sin resina-encogido superficial) 14% (1 h), 22% (2 h), 30% (3 h) " "	5	-	14	22	-
	10	-	0	2	5
	10	10g/l	1	2	6
Sarga de lana (Sin resina-encogido superficial 32%) " "	5	-	29	-	-
	10	-	16	34	-
	10	10g/l	13	28	-

409881



GENERO	pH DEL LICOR DE FULARDEO	PROCCION RED MG	% ENCOGIDO SUPERFICIAL		
			LAVADO 1 h	LAVADO 2 h	LAVADO 3 h
Jersey doble blanqueado al peróxido (Sin resina-encogido superficial) 15% (1 h), 21% (2 h), 24% (3 h)	5	10g/l	9	15	20
" " " " " "	10 10	10g/l	3 1	7 3	7 7
Descrudado y batanado (no carbonizado) (sin resina-encogido superficial) 19% (1 h), 29% (2 h), 32% (3 h)	10	10g/l	8	13	17
Dylan, carbonizado, descrudado y batanado (sin resina-encogido superficial) 16% (1 h), 25% (2 h), 30% (3 h)	10	10g/l	4	7	10
Jersey doble no tratado (sin resina-encogido superficial) 13% (1 h), 23% (2 h), 19% (3 h)	10	10g/l	9	14	19
Estambre tropical, blanqueado al peróxido (Sin resina-encogido superficial) 11% (1 h), 23% (2 h), 31% (3 h)	10	10g/l	-1	-1	-1



409681



EJEMPLO XXXII

• 7

Se aplicó la siguiente composición acuosa por fular-
deo a una tela de franela de lana carbonizada, a un género
jersey doble blanqueado al peróxido y a un género jersey sim-
ple poco clorado:

5.

Urea	300 g/litro
Dispersol VP	10 g/litro
Guaranate AP5	5 g/litro
Derivado de gelatina	3% sobre el peso del género

10.

En algunos casos el pH de la composición se ajustó
a 10 utilizando carbonato sódico acuoso. Los géneros tratados
se almacenaron durante 24 horas y luego se lavaron durante 15
minutos en una solución al 1% de ácido tioglicólico. Los gé-
neros se lavaron entonces en una lavadora Cubex como se ha
descrito en el Ejemplo XXVIII y se determinaron los encogidos
por afieltrado que se ilustran en la Tabla IX. - - - - -

15.

20.

El procedimiento según la invención puede aplicarse
con éxito no sólo a fibras naturales y a mezclas de fibras
naturales y sintéticas sino también a fibras sintéticas puras,
por ejemplo fibras de poliéster. Un aspecto importante de la
invención es que permite un teñido satisfactorio con pigmen-
tos de fibras sintéticas. Se han obtenido resultados espe-
cialmente buenos con el teñido de pigmentos de poliéster a
temperaturas ambiente. Es de importancia (véase el Ejemplo
XI) la estabilidad a la luz obtenida por medio del uso con-
junto de poliol y sales Bunte de poliamida/epiclorhidrina. - -

25.

TABLA IX

<u>Género</u>	<u>Licor de fulardeo aplicado</u>	<u>pH</u>	<u>% ENCOGIDO SUPERFICIAL</u>		
			<u>Lavado 1 h</u>	<u>Lavado 2 h</u>	<u>Lavado 3 h</u>
Franela de lana carbonizada	NINGUNO	-	14%	22%	30%
	SI	4	10%	20%	30%
	SI	10	1%	1%	1%
Jersey doble blanqueado al peróxido	NINGUNO	-	15%	21%	24%
	SI	4	5%	8%	15%
	SI	10	1%	1%	1%
Jersey simple poco clorado	NINGUNO	-	54%		
	SI	4	0%	0%	0%



40000000



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

- 5. 1.- Procedimiento para el tratamiento de materiales fibrosos y filamentosos, caracterizado porque comprende aplicarles un compuesto polimérico que contiene por lo menos una cadena poli(oxialquileno) o poliamida y por lo menos un grupo ácido tiosulfúrico o tiosulfato. - - - - -
- 10. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto polimérico es curable y el compuesto se cura o se deja curar sobre las fibras. - - - - -
- 15. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque el compuesto polimérico comprende:
 - (a) un radical de un alcohol polihídrico;
 - (b) enlazadas con este radical, por lo menos dos cadenas poli(oxialquileno);
 - (c) por lo menos dos grupos ácido tiosulfúrico o tiosulfato enlazado cada uno por medio de un grupo de enlace a un átomo de oxígeno de terminación de la cadena. - - - - -
- 20. 4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el compuesto polimérico tiene substancialmente tres cadenas poli(oxialquileno) y

A



197 D...

substancialmente tres grupos ácido tiosulfúrico o tiosulfato por molécula. - - - - -

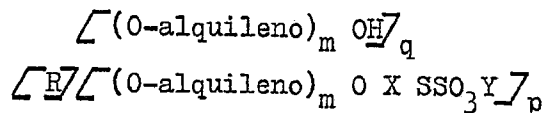
5. 5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el compuesto polimérico tiene un peso molecular de 500-10.000. - - - - -

6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el compuesto polimérico tiene un peso molecular de 1.500-3.500. - - - - -

10. 7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 6, caracterizado porque los grupos de enlace del compuesto polimérico son cadenas alquileno sustituido o no sustituido, de 1 a 6 átomos de carbono, o radicales acilo divalente de ácidos carboxílicos. - - - - -

15. 8.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el compuesto polimérico contiene grupos hidroxilo o tiol libres o cadenas polioxialquileno enlazadas entre sí por puentes de tioéter o disulfuro. - - - - -

20. 9.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el compuesto polimérico tiene la fórmula general:

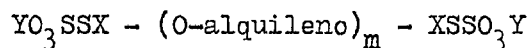


N

409681



o la fórmula general:



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

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

m es un entero de un valor de por lo menos 1 y puede tener valores diferentes en cada una de las cadenas p y q;

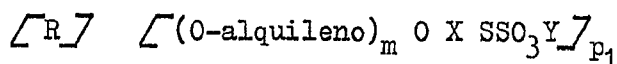
10. R representa un radical formado por eliminación de los grupos hidroxilo de un alcohol alifático que contiene por lo menos dos átomos de carbono;

cada grupo "alquileno" contiene una cadena de 2 a 6 átomos de carbono entre átomos consecutivos de oxígeno;

15. X representa un grupo divalente que contiene de 1 a 10 átomos de carbono;

Y representa un átomo de hidrógeno o un ion o grupo formador de sal. - - - - -

20. 10.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el compuesto tiene la fórmula general:



en la cual m, X, Y y "alquileno" son como se ha indicado en la reivindicación 9, R representa un radical derivado de un

25
[Handwritten mark]

4096



alcohol alifático que contiene 3-6 átomos de carbono y 3-6 grupos hidroxilo y p₁ es un entero de 3 a 6. - - - - -

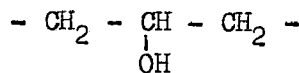
5. 11.- Procedimiento según la reivindicación 9 ó 10, caracterizado porque R representa el residuo de un alcohol que contiene 3-6 átomos de carbono y 3 grupos hidroxilo. - -

12.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, caracterizado porque R representa un residuo derivado de glicerol. - - - - -

10. 13.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 12, caracterizado porque los grupos alquileo comprenden grupos propileno o una mezcla de grupos etileno y propileno. - - - - -

15. 14.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 13, caracterizado por que X representa un radical $-(CH_2)_n - \overset{O}{\underset{||}{C}} - (CH_2)_{n-1}$ - en donde n es un entero de 1 a 6. - - - - -

15.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 14, caracterizado porque X representa un radical de la fórmula:

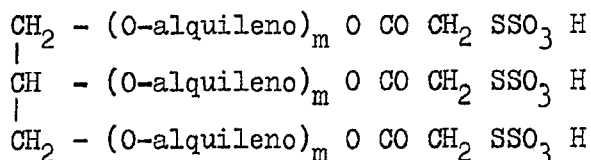


20. 16.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el compuesto es en forma de su sal sódica o potásica. - - - - -

N

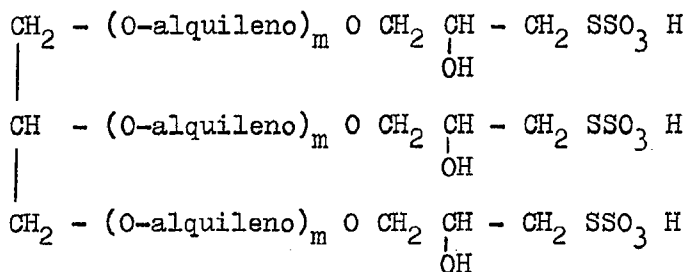


17.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el compuesto se elige de los de la fórmula general:



5. en donde m tiene el mismo significado que en la reivindicación 9, y sus sales de metal alcalino, amónicas y amínicas. -

18.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el compuesto se elige de los de la fórmula general:



10. en donde m tiene el mismo significado que en la reivindicación 9, y sus sales de metal alcalino, amónicas y amínicas. -

19.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la cantidad de resina aplicada a las fibras es de 0,1 a 10% en peso del peso de fibra. - - - - -

15.

20.- Procedimiento según cualquiera de las reivin-



dicaciones anteriores, caracterizado porque la resina se aplica en presencia de tiourea o tioglicerol. - - - - -

5. 21.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la resina se aplica en solución acuosa. - - - - -

10. 22.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque las fibras se tratan además con una solución acuosa de un ácido, una base; un ácido Lewis, una sustancia que contiene grupos tiol, una amina, tiourea, tioglicerol, tiocianato o iones yoduro. - - -

23.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque las fibras se tratan además con cloruro magnésico y/o tioglicolato amónico acuosos. - - - - -

15. 24.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque las fibras comprenden fibras queratinosas. - - - - -

20. 25.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el compuesto polimérico se aplica a las fibras en presencia de un tinte para lana. - - - - -

Handwritten mark or signature.

26.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el tinte para lana es un tinte de igualación ácida, de batanado ácido, premetali-

409681



zado 1:1 ó 1:2 o reactivo. - - - - -

27.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el tinte y el compuesto polimérico se aplican por agotamiento a ebullición.-

5. 28.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque comprende aplicar a fibras de lana, por fulardeo, una composición que comprende un compuesto polimérico como se ha definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, un tinte de igualación
10. ácida, de batanado ácido, premetalizado 1:1 ó 1:2 o reactivo, una amida o tioamida ácida y un agente reductor de la quera-
tina, almacenar las fibras impregnadas en presencia de humedad durante de 10 segundos a 72 horas y luego lavar las fibras. - - - - -

15. 29.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, caracterizado porque las fibras tratadas comprenden pelo, incluyendo pelo humano vivo, y porque una composición que comprende el compuesto polimérico se aplica al pelo y se cura o deja curar sobre el pelo. - - - - -

20. 30.- Procedimiento según la reivindicación 29, caracterizado porque la composición aplicada al pelo comprende adicionalmente bisulfito sódico. - - - - -

25. 31.- Procedimiento según la reivindicación 29 ó 30, caracterizado porque la composición aplicada al pelo tiene un pH del orden de 5 a 8. - - - - -

1

499 889



17 1972

32.- Procedimiento según la reivindicación 29, 30 ó 31, caracterizado porque la composición comprende de 0,5 a 10% de compuesto polimérico en peso. - - - - -

5. 33.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 29 a 32, caracterizado porque la composición comprende un perfume, un tinte para el pelo, un agente hinchante o un agente tensioactivo. - - - - -

10. 34.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 29 a 33, caracterizado porque la composición es en forma de una jalea, una crema o un aerosol. - - - - -

35.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 29 a 34, caracterizado porque la composición se deja permanecer en contacto con el pelo durante un período de 5-30 minutos. - - - - -

15. 36.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 29 a 35, caracterizado porque el pelo se lava subsiguientemente con una solución de un ácido Lewis. - - - - -

20. 37.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 29 a 36, caracterizado porque el ácido Lewis es cloruro magnésico. - - - - -

38.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el material se trata con una sal Bunte de una resina de poliamida/epiclorhidrina. - - - - -

39.- Procedimiento según la reivindicación 1, carac-

A



terizado porque el material se trata también con una sal Bunte de un poliol. - - - - -

5. 40.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se emplea para el teñido con pigmentos de fibras o filamentos sintéticos, a los que el compuesto se aplica junto con un pigmento y luego se cura. - - - - -

41.- Procedimiento según la reivindicación 40, caracterizado porque las fibras o filamentos sintéticos son fibras o filamentos de poliéster. - - - - -

10. 42.- "PROCEDIMIENTO PARA EL TRATAMIENTO DE MATERIAS FIBROSAS Y FILAMENTOSAS". - - - - -

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

BARCELONA, - 7 DIC. 1972

F. A. M. CURELL SUÑOL