

GUISE-JACKSON-I
EX-AU-II



nº 411.694

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

por VEINTE años

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

COMMONWEALTH SCIENTIFIC AND INDUSTRIAL
RESEARCH ORGANIZATION

entidad australiana, domiciliada en Limestone
Avenue, Campbell, Australia, Commonwealth de
Australia, relativa a:

"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN
PRODUCTO DE ADICION DE BISULFITO"

= = = = =

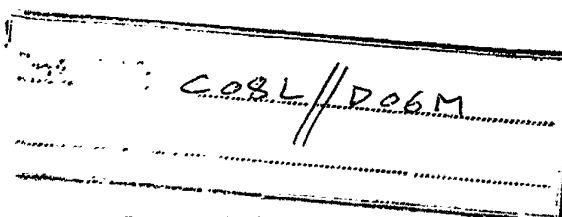
Inventores: Geoffrey Bruce Guise y Mervyn Benjamin Jackson

Prioridad: Solicitud de patente en Australia nº
PA 8010/72 de fecha 18 febrero 1972.

El sello no vale

**POOR
QUALITY**

II

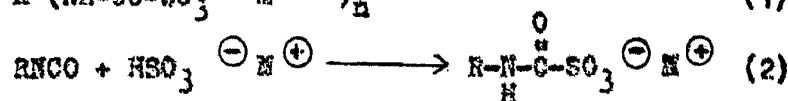


MEMORIA DESCRIPTIVA

5. Esta invención se refiere a un procedimiento para la preparación de una composición mejorada para el tratamiento de materias textiles compuestas total o parcialmente por fibras queratinosas. - - - - -

10. En particular, esta invención se refiere al tratamiento de materias textiles queratinosas con soluciones acuosas del producto de adición de sales bisulfito a poliisocianatos, en que se hallen ausentes grupos libres de isocianato. - - - - -

15. Un producto de adición poliisocianato-bisulfito se define como el que posee la estructura (1) en que R es un radical orgánico y M^+ es un grupo catiónico, y n un número mayor que 2. Dichos productos de adición pueden considerarse que son formalmente derivados por la reacción simbolizada en la ecuación (2). Las estructuras tales como (1) y las reacciones tales como (2) son una parte bien conocida de las enseñanzas de la técnica de química orgánica, (por ejemplo, cf. S. Petersen, Liebigs Annalen, 562, pp. 205 et seq., 1949). - - - - -



- El objetivo de dichos tratamientos es conferir unas propiedades más deseables a las materias queratinosas y en particular una mejor resistencia al encogimiento. Otra parte de la presente invención es proporcionar métodos para la preparación de nuevos productos de adición poliisocianato-bisulfito para dichos tratamientos. Otros objetivos y ventajas de la invención se harán evidentes a partir de la siguiente descripción. - - - - -
- 5.

- Cuando las materias textiles compuestas de fibras queratinosas no tratadas, particularmente lana, son lavadas y secadas, tendrá lugar de modo casi inevitable una reducción de su superficie conocida como encogimiento. - - - - -
- 10.

- Se han revelado diversos sistemas en la técnica anterior para evitar el encogimiento, cf. Wool Science Review nº 37, p. 37 y nº 36 p. 2, 1969, pero pocos de ellos han hallado amplia aceptación en la industria textil. Las desventajas de la mayoría de dichos métodos de la técnica anterior son la dificultad y costo de aplicación o bien que el tratamiento no es suficientemente duradero para durar por toda la vida del material, o bien que el grado de anti-encogimiento conferido inicialmente no es de nivel suficientemente alto. - - - - -
- 15.
- 20.

- Los métodos de antiencogimiento de la técnica anterior que adolecen menos de estas desventajas son los que se basan en el uso de prepolímeros de isocianato: por ejemplo, los que revelan las patentes británicas 1.062.564,
- 25.

- 1.161.748, 1.064.982. Los isocianatos son o bien capaces de reaccionar con grupos nucleofílicos tales como amino, hidroxilo y tiol, que suelen estar presentes en las materias queratinosas, o bien en alternativa los grupos isocianato pueden reaccionar con la humedad para formar grupos amino que luego son capaces de reaccionar con otros isocianatos para dar un polímero. - - - - -
- 5.

- La facilidad con que los isocianatos reaccionan con el agua, incluso a temperatura ambiente, produce dificultades en el uso de dichos prepolímeros en materias textiles, en particular se requieren precauciones especiales para evitar la reacción con la humedad en el almacenado o inmediatamente antes de la aplicación. Es corriente aplicar dichos prepolímeros a materias queratinosas a partir de solventes orgánicos inertes anhidros, tales como hidrocarburos clorurados o hidrocarburos para minimizar dicha reacción con el agua. Dicha aplicación a partir de solventes exige el empleo de aparatos especiales de aplicación que no suelen hallarse en las fábricas textiles. Dichos prepolímeros de isocianato son insolubles en el agua, pero pueden aplicarse a materias queratinosas como emulsiones acuosas. No obstante, debido a la reacción con el agua, dichas emulsiones sólo son estables durante algunas horas, y así la mayor parte de la aplicación industrial de dichos prepolímeros de isocianato ha sido a partir de solventes. - - - - -
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

A fin de solventar estas dificultades debidas a la hidrólisis de los isocianatos, se han revelado en la técnica

- nica anterior varias composiciones para tratar las materias queratinosas, basadas en isocianatos "bloqueados", por ejemplo las patentes británicas 1.064.982 y 1.058.800 y la patente norteamericana 3.552.910. Se define un isocianato bloqueado como el que se deriva formalmente de la reacción de un agente de bloqueo y un isocianato. Dichos isocianatos bloqueados al calentarse pueden reformar el isocianato original o, calentándolos con reactivos nucleofílicos, pueden producir los mismos productos que con la reacción del mismo reactivo nucleofílico con los isocianatos originarios. Como ejemplos comunes de grupos de bloqueo, pueden mencionarse los fenoles, tioles, alcoholes, aminas beta-dicetonas, oximas, beta-cetodésteres. La ventaja de dichos isocianatos bloqueados es que no reaccionan con el agua a temperaturas ambientales, pero a temperaturas más elevadas sufren reacciones químicas exactamente análogas a los isocianatos libres. No obstante, se halla bien documentado en la literatura química que en general es necesario calentar a 120°C o a una temperatura superior a los 120°C para efectuar las reacciones de desbloqueo de los isocianatos bloqueados. Dicho calentamiento a 120°C o superior, de las materias queratinosas, en particular la lana, causa la descomposición que da como resultado el amarilleado y reducción de la resistencia de la fibra, y hasta tal punto que excluye el uso industrial de procesos que emplean dicho calentamiento, excepto en periodos muy breves tales como el secado. - - - - -
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

El objetivo de la presente invención es proporcionar un procedimiento para obtener una composición y un método

- do para el antiencogimiento de materias queratinosas que en el grado y naturaleza del antiencogimiento así producido sea por lo menos igual al proporcionado por isocianato y prepolímero de isocianato bloqueado de la técnica anterior,
5. pero que no tenga las desventajas de dichos prepolímeros como se ha mencionado antes. Ha sido un hallazgo inesperado de la presente invención el que los productos de adición de poliisocianato-bisulfito de la estructura (1), definidos
10. luego de modo más específico, cuando se aplican a materias queratinosas y se tratan con los métodos descritos luego, dan un efectivo antiencogimiento a dichas materias queratinosas. - - - - -

- En la técnica anterior, por ejemplo, patentes norteamericanas 2.746.988 y 2.906.776 y patente alemana
15. 922.711, han sido revelados la preparación y uso de productos de adición bisulfito de mono- y diisocianatos y con ello se reveló también el uso ventajoso de dichos productos en materias textiles. No obstante, se ha encontrado una nueva
20. clase de productos de adición isocianato-bisulfito de propiedades particularmente ventajosas para el tratamiento de materias queratinosas no poseídas por los productos de adición isocianato-bisulfito de la técnica anterior, y no obvios a partir de las revelaciones de la técnica anterior. - - - -

- Según la presente invención, se proporciona un
25. producto de adición bisulfito de un prepolímero de poliisocianato y/o poliisotiocianato, poseyendo dicho producto de adición por término medio por lo menos dos grupos de aducto

- isocianato-bisulfito o isotiocianato-bisulfito por molécula, sin tener grupos libres de isocianato o isotiocianato, y siendo libremente soluble al agua; estando dicho prepolimero derivado de un poliisocianato y/o poliisotiocianato y
5. un compuesto polihidroxi. - - - - -

- Los nuevos productos de adición poliisocianato-bisulfito preparados según la presente invención son proporcionados por la reacción de prepolímeros de poliisocianato con sales bisulfito por métodos que se proporcionan más abajo, y se describen allí en detalle. - - - - -
- 10.

Dichos prepolímeros de poliisocianato son proporcionados por la reacción de: - - - - -

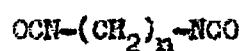
- a) poliisocianatos con
- b) compuestos que contienen por lo menos dos grupos hidroxílicos (a estos compuestos se les designará polioles)
- 15.

- por cualesquiera de los métodos descritos en la técnica anterior para la reacción de isocianatos con compuestos hidroxílicos y bien conocidos por cualquier experto en la técnica de la química orgánica. Dichas reacciones deben efectuarse de modo tal que haya suficiente exceso de (a) para asegurar la reacción con todos los grupos hidroxílicos en (b), de modo que una vez terminada la reacción se proporciona un producto que contiene grupos libres de isocianato. - - - - -
- 20.

5. A los fines de la presente invención, es deseable que los prepolímeros de poliisocianato tengan un peso molecular que sobrepase 500 y preferiblemente en la gama de 500 - 10.000 y más preferiblemente entre 1.000 y 5.000, y que la funcionalidad sea mayor que dos, pero más preferiblemente entre 2 y 4. - - - - -

10. Se ha encontrado que los poliisocianatos más adecuados para usar en la presente invención según (a) anterior, son aquéllos en que todos los grupos isocianato están unidos a átomos de carbono alifático. Dichos poliisocianatos alifáticos son preferibles a aquéllos que contienen a la vez grupos isocianato alifáticos y aromáticos, y a su vez éstos son preferibles a los que contienen sólo isocianatos aromáticos. - - - - -

15. Como poliisocianatos alifáticos adecuados para (a) de la presente invención, pueden mencionarse los de la estructura - - - - -



20. en que n es un entero desde 2 a 16 pero más preferiblemente 4 ó 6, es decir tetrametileno diisocianato y hexametileno diisocianato. Otros isocianatos alifáticos adecuados son 1-isocianato-3-isocianatometil-3,5,5-trimetil-ciclohexano (conocido comercialmente como isoforono diisocianato), trimetilhexametileno diisocianato, los bis(isocianatometil)-bencenos y toluenos isoméricos, 1,4-bis(isocianatometil)ci

ciclohexano, ciclohexano-1,4-diisocianato, 4,4'-metileno bis(ciclohexilisocianato) y semejantes. - - - - -

5. Dichos poliisocianatos alifáticos pueden usarse, ya sea solos, ya sea en mezcla con uno o más de los otros poliisocianatos alifáticos enumerados anteriormente. - - -

10. Como ejemplos de isocianatos aromáticos adecuados para (a) de la presente invención, pueden mencionarse 2,4-tolueno diisocianato, 2,6-tolueno diisocianato, mezclas comerciales de 2,4- y 2,6-tolueno diisocianato, 4,4'-difenilmetano diisocianato, dianisideno diisocianato, los diisocianatos isoméricos de benceno, xileno y naftaleno. Dichos poliisocianatos aromáticos pueden usarse solos o en mezcla con otros poliisocianatos aromáticos enumerados anteriormente o con los poliisocianatos alifáticos enumerados anteriormente. - - - - -
- 15.

20. Otra provisión de la presente invención es que en vez de los poliisocianatos para (a) pueden usarse poliisocianatos, o compuestos que contengan a la vez grupos isocianato y isotiocianato. No obstante, todos los compuestos mencionados son menos preferibles que los poliisocianatos. Como ejemplos de poliisotiocianatos, pueden mencionarse hexametileno diisotiocianato, tetrametileno diisotiocianato, 2,4- y 2,6-tolueno diisotiocianato. - - - - -

25. Los polioles adecuados para utilizar como (b) en la presente invención pueden tener una estructura de espina

- de las clases poliéter, poliéster, politioéter, poliesterpo-
liéter mezclados o poliéter politioéter mezclados. No obs-
tante, debido a su superior estabilidad a la hidrólisis,
los que contienen enlaces éter solos son superiores a los
5. que contienen enlaces éster. - - - - -

- Los polioles adecuados para la presente invención
con una espina poliéster puedan prepararse a partir de la
condensación de compuestos polihidroxi con ácidos polibási-
cos o sus anhídridos o haluros ácidos. Dichos ácidos polibá-
10. sicos pueden ser sustituidos total o parcialmente por áci-
dos hidroxi o lactonas. También puede incorporarse fosgeno
a dichas condensaciones para producir enlaces de carbonato
en la espina. Los ejemplos de ácidos polibásicos adecuados
para usar en la presente invención son ácidos succínico,
15. adípico, pimélico, ftálico, isoftálico, tereftálico y cítri-
co y semejantes. Un ejemplo de una lactona adecuada para el
uso es caprolactona. Como ejemplos de compuestos polihidro-
xi adecuados pueden mencionarse el etilenoglicol, propileno-
glicol, 1,4-butanodiol, glicerol, 1,2,6-hexantriol, trime-
20. tilolpropano, trimetiloletano, pentaeritritol. En todas es-
tas condensaciones hay que entender que pueden usarse mez-
clas de todos aquellos ácidos polibásicos o mezclas de to-
dos aquellos compuestos polihidroxi. Como ejemplo particu-
larmente útil de un poliol poliéster, puede mencionarse po-
25. licaprolactona y aceite de castor, y los productos de la mo-
dificación del aceite de castor por ulteriores reacciones
de condensación. - - - - -

- Los polioles con una espina poliéster adecuados para usar en (b) de la presente invención pueden derivarse de la polimerización por métodos conocidos bajo catálisis ácida o básica, de los siguientes monómeros cíclicos que contienen oxígeno: óxido de etileno, óxido de propileno, los óxidos de butileno isoméricos, oxaciclobutano, tetrahidrofurano y oxaciclohexano. Dichos monómeros pueden usarse solos o en mezcla y las polimerizaciones resultantes producen poliésteres lineales con un grupo hidroxilo en cada uno de los extremos de la cadena. El sulfuro de etileno o sulfuro de propileno pueden sustituir total o parcialmente los monómeros oxigenados anteriores dando productos con enlaces tioéster en la espina. - - - - -
5. 10.

- Como ejemplos particularmente efectivos de tales compuestos poliéster pueden mencionarse polietilenoglicol, polipropilenoglicol y tetrahidrofurano polimerizado (polioxitetrametileno) que posee la unidad repetida $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$, más preferiblemente con una gama de peso molecular de 500 a 5.000. - - - - -
- 15.

- Otra clase de polioles poliéster particularmente ventajosa para usar como (b) de la presente invención son aquellos que pueden ser considerados formalmente como resultantes de la polimerización de los compuestos cíclicos de oxígeno tales como el óxido de etileno en presencia de un iniciador con por lo menos dos grupos hidroxilo. Como ejemplos de dichos iniciadores hay alcoholes de la clase $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ en que n es un entero desde 2 a 12, pero más pre
20. 25.

feriblemente 2 ó 4, diodiglicol, diodidiglicol, glicerol, trimetiloletano, trietanolemina, 1,2,6-hexametriol, pentacritritol, sorbitol, glucosa, resorcinol, floroglucinol y semejantes. El uso de este método conduce a polioles de funcionalidad superior a dos, mientras que la polimerización de los compuestos cíclicos de oxígeno solo conduce a compuestos difuncionales. - - - - -

5.

Como ejemplos particularmente efectivos de dichos polioles poliéster para la presente invención pueden mencionarse los productos de condensación de glicerol o trimetilolpropano con óxido de etileno, óxido de propileno o mezclas de óxido de etileno y de propileno con pesos moleculares del orden de 500 a 5.000, pero más preferiblemente de óxido de propileno con pesos moleculares de 1.000 a 4.000.

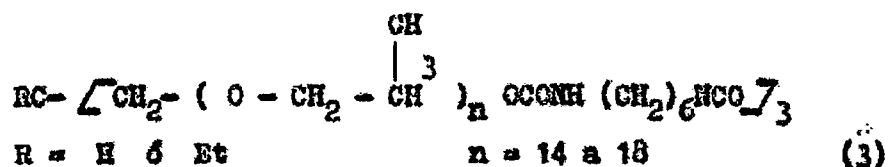
10.

Varios de estos productos se hallan fácilmente en el comercio, ya que se emplean ampliamente en la preparación de espumas y gomas de uretano. - - - - -

15.

Un prepolimero de poliisocianato particularmente ventajoso para la presente invención es el producto registrado Synthappret IKF fabricado por Farben-fabriken Bayer AG., Leverkusen, Alemania. Este producto tiene una estructura muy similar al de la estructura (3) - - - - -

20.



Como otros prepolimeros de poliisocianato igual-

mente ventajosos pueden mencionarse Braxan LFA (Chem. Fabrik Pfresse, Augsburg, Alemania), Stabifix C (Henkel & Cie, Düsseldorf), Lankrothane 1304 (Lankro Chemicals, Inglaterra) y Arcetap E-520 (Ashland Chemical Company, U.S.A.). -

5. Los prepolímeros de poliisocianato que son también útiles para los fines de la presente invención, pero que son menos útiles que los anteriormente mencionados, son productos de la serie Adiprene de E.I. du Pont de Nemours and Co., U.S.A., y los de la serie Vibrathane de U.S. Rubber Co. - - - - -

10. Los productos de adición isocianato-bisulfito descritos en la técnica anterior se preparaban por tratamiento de los isocianatos originarios con una solución acuosa de una sal bisulfito de metal alcalino o amonio a temperaturas ambiente. No obstante, cuando dichos métodos de la técnica anterior se aplicaron a los prepolímeros de poliisocianato descritos aquí, particularmente Synthapret IEF, se observó poco de la deseada reacción. En vez de ello, la reacción de los isocianatos con agua y las subsiguientes reacciones de reticulación fueron las principales reacciones observadas. Ulteriores intentos de proporcionar un mezclado más eficiente mediante agitación a alta velocidad o emulsión fueron sin éxito, y desde luego dichos métodos incluso activaron la reacción con el agua. También se halló que los productos precedentes de dichas reacciones con bisulfito acuoso eran inadecuados para conferir antiincogimiento a las materias queratinosas. Esta diferencia entre los actuales hallazgos
- 15.
- 20.
- 25.

- y los de la técnica anterior parece ser debida al hecho de que los prepolimeros de poliisocianato obtenidos según la presente invención son insolubles en agua, mientras que la técnica anterior se refiere a simples isocianatos de bajo peso molecular que presentan alguna (pero no necesariamente completa) solubilidad en el agua. Así, en el presente caso la única reacción observada es con el agua en cuanto se difunde en la fase isocianato, mientras que en casos de la técnica anterior hay una baja concentración de isocianato en la fase acuosa y se forma el deseado producto de adición. - - - - -
- 5.
- 10.

- No obstante, fue un hallazgo inesperado de la presente invención el que los productos de adición bisulfito de los prepolimeros de poliisocianato podían formarse con buen rendimiento si se añadía un solvente orgánico miscible en el agua para formar una solución homogénea de la mezcla de prepolimeros de poliisocianato y solución acuosa de bisulfito. Existió otro hallazgo inesperado: los alcoholes inferiores eran particularmente adecuados como tales solventes orgánicos miscibles en agua. - - - - -
- 15.
- 20.

- Este hallazgo es particularmente inesperado, ya que es bien conocido que los alcoholes reaccionan con extrema facilidad con los isocianatos, y ciertamente los alcoholes primarios pueden incluso reaccionar con los isocianatos de modo más rápido que lo hace el agua (p.ej., J.H. Saunders y K.C. Frisch, vide supra). El hecho de que el producto de adición bisulfito se forma con preferencia a otros produc-
- 25.

tos debe indicar que el bisulfito reacciona con los isocianatos de modo más rápido que lo hacen el agua o los alcoholes, lo que está de acuerdo con los hallazgos de S. Petersen, Liebigs Annalen, 562, 205, 1949. - - - - -

5. Así, según un aspecto preferido de la invención, un procedimiento para la preparación de un producto de adición bisulfito de un poliisocianato y/o poliisotiocianato, comprende hacer reaccionar un prepolímero de poliisocianato y/o poliisotiocianato con una sal bisulfito, o una sal capaz de convertirse en sal bisulfito, en presencia de agua y de un solvente orgánico miscible en agua, siendo formado el prepolímero por la reacción de un poliisocianato y/o un poliisotiocianato con un compuesto que contenga por lo menos dos grupos hidroxílicos. - - - - -
- 10.

15. Más específicamente, para los fines de la presente invención, los productos de adición de bisulfito de los prepolímeros de poliisocianato definidos antes pueden prepararse mezclando: - - - - -

20. (i) un prepolímero de poliisocianato tal como se define antes o una mezcla de dichos prepolímeros de poliisocianato, - - - - -

(ii) una solución acuosa que contenga aniones bisulfito, y - - - - -

(iii) un solvente orgánico miscible en agua, - -

- de modo tal que la mezcla resultante esté compuesta de por lo menos 80% en peso de una fase homogénea que contenga por lo menos 80% en peso de (i) y por lo menos 80% en peso de los aniones de bisulfito de (ii). Es más preferible que la
5. mezcla de (i), (ii) y (iii) sea completamente homogénea, pero si está dentro de los límites anteriores, la mezcla se hará homogénea muy rápidamente a medida que avance la reacción, particularmente si se agita vigorosamente. Al final de la reacción la mezcla debe ser homogénea. Con las mezclas
10. de (i), (ii) y (iii) por debajo de los límites anteriores de homogeneidad, es posible a veces obtener un producto de reacción homogéneo. No obstante en dichas circunstancias, mucho menos del 100% de los grupos isocianato se habrán convertido en sus productos de adición de bisulfito, y se producirán ampliamente reacciones colaterales, particularmente
15. las de los grupos isocianato con el agua. Los productos procedentes de dichas reacciones darán a menudo un precipitado cuando se diluyan en agua, mientras que los productos de los métodos más preferidos son completamente solubles en el
20. agua. - - - - -

- La mezcla de (i), (ii) y (iii) puede ser en cualquier orden particular deseado, y como alternativa (ii) puede sustituirse por su componente sólido (iv) y agua (v); también (i), (iii), (iv) y (v) pueden mezclarse en cualquier
25. orden particular deseado. El sólido (iv) puede no contener aniones bisulfito como tales, y en vez de ello éstos pueden formarse sólo después de disolución en el agua. Dicha mezcla

- y subsiguiente reposo para la reacción pueden realizarse a la gama de temperaturas de -20°C a $+50^{\circ}\text{C}$, pero más preferiblemente entre 0° y 20° . Las preparaciones que usan prepolímeros con grupos isocianato alifáticos solamente se realizan más preferiblemente a temperatura ambiente, mientras que las que usan prepolímeros que contienen isocianatos aromáticos se realizan preferiblemente entre 0° y 5° . - - -
- 5.

- Las soluciones más adecuadas para usar como (ii) son las preparadas disolviendo sales bisulfito o metabisulfito (conocido a veces como pirosulfito) de metal alcalino, amonio o amonio substituido o mezclas de dichas sales en agua. Ejemplos particularmente ventajosos de dichas sales son el bisulfito sódico, metabisulfito sódico y las correspondientes sales de amonio y potasio. En alternativa, las
- 10.
- 15.
- soluciones adecuadas para usar como (ii) pueden prepararse disolviendo dióxido de azufre en forma de gas, líquido o solución acuosa en soluciones de bicarbonatos, carbonatos o hidróxidos de metal alcalino o amonio o mezclas de dichas soluciones. Otro método para preparar dichas soluciones para (ii) es añadir ácidos minerales u orgánicos a soluciones acuosas de las sales de metal alcalino o sales de sulfito amónico. Otro método es disolver los productos de adición sólidos derivados de aldehidos o cetonas con bisulfitos de metal alcalino en agua, por ejemplo los productos de adición de acetona o acetaldehído con bisulfito sódico. - - -
- 20.
- 25.

Las soluciones para usar como (ii) en la presente invención tienen preferiblemente un pH en la gama de 2 a 7

- pero más preferiblemente entre 3 y . Hay que tener en cuenta que en dichas soluciones acuosas el bisulfito puede estar parcialmente presente en forma de iones metabisulfito, iones sulfito o dióxido de azufre disuelto. Para los fines
5. de la presente invención, las concentraciones totales de aniones bisulfito y correspondientes especies ha de ser suficiente para hacer reaccionar todos los grupos isocianato presentes y preferiblemente tiene que haber un ligero exceso. Se ha encontrado que las relaciones del bisulfito total
10. al isocianato de 1,01 a 1,5 : 1 son las más preferibles. --

- Como ejemplos de solventes orgánicos adecuados para usar como (iii) a los fines de la presente invención pueden mencionarse los alcoholes alifáticos inferiores, aldehídos y cetonas alifáticos inferiores, dioxano, tetrahidrofurano, ácido acético, dimetilformamida, dimetilacetamida, dimetilsulfóxido y sulfolano. Dichos solventes pueden usarse solos o en mezcla. Como ejemplos particularmente efectivos pueden mencionarse el etanol, n-propanol, isopropanol y dioxano. - - - - -
- 15.

- Los componentes de la mezcla, (i), (ii) y (iii) pueden contener sustancias inertes que no tomen parte en la formación del producto de adición bisulfito. Ejemplos de dichas sustancias inertes en (ii) son cloruro sódico, sulfato sódico y otras sales de metal alcalino y de amonio solubles en el agua. Las sales sulfato pueden estar en general presentes debido a la fácil oxidación del bisulfito con el aire. Como ejemplos de dichas sustancias inertes en (i) o en
- 20.
- 25.

- (iii) pueden mencionarse solventes orgánicos inmiscibles en el agua, tales como ésteres o ácidos carboxílicos alifáticos inferiores, hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos alifáticos o hidrocarburos clorurados. Por ejemplo, el Synthappret LKF se vende como una solución al 80% en acetato de etilo, y así la mezcla resultante contiene pequeñas cantidades de esta sustancia. - - - - -
5. Las proporciones relativas de (i), (iii) y agua más adecuadas para los fines de la presente invención varían considerablemente según la naturaleza exacta de (i) y se determinan óptimamente por experimentación. Con los prepolímeros de isocianato, Synthappret LKF, se halló que el etanol, n-propanol, isopropanol o dioxano eran los más adecuados como (iii) y las soluciones de metabisulfito de sodio o potasio en agua como (ii) y usando un 10 a 50% en exceso de sal metabisulfito. Más preferiblemente se mezcló 1 parte de Synthappret con de 2,5 a 6 partes de mezcla de etanol y metabisulfito sódico con 10-50% de exceso, con etanol y agua en mezcla de 4:1 hasta 1:4 pero más preferiblemente 2:1. El producto de adición preparado de este modo con Synthappret LKF era particularmente efectivo para el tratamiento antiencogimiento de la lana y para tratar otras materias queratinosas. Hay que constatar que en dichas preparaciones algunos de los grupos de isocianato en el prepolímero pueden sufrir reacciones distintas de la formación de aductos de bisulfito, en particular hidrólisis y reacción con alcoholes si están presentes, pero es objetivo de la presente invención proporcionar métodos con los que la formación del
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

aducto de bisulfito sea la principal reacción observada. -

- También hay que hacer constar que en los procedimientos de la técnica anterior en los que se trataba materias queratinosas con sustancias que contenían grupos isocianato, dichos tratamientos pueden incluir sales bisulfito o sustancias que dan origen a sales bisulfito, o dichos tratamientos pueden preceder o suceder a aplicaciones de sales bisulfito, y así es concebible que puedan generarse aductos de bisulfito. Pero es más probable, por la naturaleza de dichos tratamientos, que dichos aductos sean generados sólo en una cantidad muy limitada. Además las materias queratinosas contienen grupos, particularmente disulfuros, que son capaces de una fácil reacción con bisulfito, y así el bisulfito sería eliminado rápidamente. Las ventajas de la presente invención no se obtienen a menos que los grupos isocianato se conviertan en gran escala en sus aductos de bisulfito, y esto se logra óptimamente con los métodos proporcionados en la presente invención. - - - - -
- 5.
- 10.
- 15.

- La fibra queratinosa más común en el comercio es la lana, pero también las fibras que pueden obtenerse de cabras, llamas, alpacas y similares. Las materias queratinosas adecuadas para el tratamiento con aductos de bisulfito de poliisocianatos de la presente invención pueden ser en forma de fibra suelta, cinta de carda, mecha, hilo, tejido, fieltros o prendas, pero la materia queratinosa es más adecuadamente en forma de géneros. Dichos géneros pueden estar fabricados mediante tejido, de punto, o con no-tejido, o
- 20.
- 25.

por combinación de dichos medios. Además, dichos géneros pueden estar ligados mediante resinas a otro género o géneros para formar estructuras de capas múltiples; las otras fibras de dichos géneros pueden estar compuestas de fibras no-queratinosas. - - - - -

5.

Hay que apreciar además que las materias queratinosas pueden ser una mezcla de fibras de varios orígenes animales, por ejemplo mezclas de lana y mohair o mezclas con otras fibras naturales, por ejemplo mezclas de lana y algodón, o una mezcla con una o más fibras sintéticas, por ejemplo mezclas de poliamida, poliéster o acrílicas con lana. Ejemplos particulares de mezclas para las que es ventajosa la presente invención son lana-poliéster, particularmente las composiciones entre 30:70 y 70:30. - - - - -

10.

Además, la materia queratinosa para la presente invención puede ser de origen de animales muertos o vivos, o de regenerado. - - - - -

15.

Además, la materia queratinosa para la presente invención puede ser sometida a un pretratamiento químico antes de que se aplique el producto de adición bisulfito del poliisocianato. Como ejemplo de dichos pretratamientos pueden mencionarse la halogenación, reducción y oxidación. Ejemplos de dichos métodos de halogenación son los tratamientos con cloro gaseoso, cloro en agua o solventes orgánicos, hipoclorito en soluciones, soluciones acuosas de derivados N-cloro de amidas (p. ej. ácido N,N-dicloroisocianúrico) y

20.

25.

cloruro de sulfurilo en solventes orgánicos. Ejemplos de dichos métodos de oxidación son los tratamientos con soluciones acuosas de peróxido de hidrógeno, ácido permanganesulfúrico o peróxidos orgánicos. Ejemplos de dichos métodos de reducción son los tratamientos con soluciones acuosas de bisulfito sódico, sulfito sódico, otras sales bisulfito o ditionito sódico. - - - - -

10. No obstante es una ventaja particular de la presente invención el que dichos pretratamientos químicos sean innecesarios en contraste con la mayoría de métodos de antiencogimiento por polímeros de la técnica anterior, en que dichos pretratamientos son obligatorios, por ejemplo los que se basan en polímeros a partir de la reacción de ciertas poliamidas con epiclorhidrina (cf. G.A. Anderson et al., Textile Manufacturer, Vol. 95, nº 1133, p. 184, 1969).

15. No obstante si la materia queratínosa ha estado sometida a uno de estos pretratamientos químicos no hay efecto perjudicial producido con el resultante antiencogimiento obtenido, si se usan los métodos de la presente invención, y de hecho

20. puede haber incluso una ligera mejora. - - - - -

25. Otro hallazgo fue que las composiciones preparadas como se describe antes eran estables al almacenado a temperatura ambiente de modo indefinido, y que sus soluciones en agua eran similarmente estables. Un hallazgo inesperado fue que los aductos bisulfito de los polisocianatos no presentaron reacción con el peróxido de hidrógeno acuoso a temperatura ambiente indicando que los aductos no estaban en

- equilibrio con el isocianato originario y el bisulfito. Así fue posible quitar el exceso de bisulfito de las preparaciones de aductos si era necesario. Esta estabilidad al almacenado en presencia de agua no la poseen los poliisocianatos de la técnica anterior. En los poliisocianatos de la técnica anterior, para evitar la fijación prematura son necesarias unas condiciones especiales de almacenado y de manipulación, particularmente cuando se usan emulsiones de dichos poliisocianatos en agua. Estas desventajas no las poseen las composiciones obtenidas según la presente invención. --
- 5.
- 10.

- La cantidad de aducto bisulfito que debe aplicarse a la materia queratinosa depende de la naturaleza de la aplicación y método de fijación, estructura química del poliisocianato originario, nivel de antiencogimiento deseado y naturaleza de la materia queratinosa que deba tratarse, y se determina óptimamente por experimentación. Se ha encontrado que a los fines de la presente invención, puede darse un antiencogimiento efectivo a materias queratinosas por adición de entre 0,5 y 20% en peso de aducto poliisocianato-bisulfito, y más preferiblemente entre 1 y 5% en peso. El aducto de bisulfito sódico al Synthappret LKF se halló que era lo más efectivo cuando se aplicaba a la lana a concentraciones de 2 a 4% en peso. Los géneros queratinosos de una construcción densa o que han sido abatanados, exigirán naturalmente menos polímero para el antiencogimiento que los que poseen una construcción más suelta (particularmente los géneros de punto) o los que no han sido abatanados. --
- 15.
- 20.
- 25.

- durante aquellas diluciones de los aductos concentrados de bisulfito de poliasocianatos de la presente invención pueden añadirse otros varios agentes solubles o no al agua. Como ejemplos de dichos agentes, pueden mencionarse los que modifican la inflamabilidad (por ejemplo, agentes retardadores del fuego, tales como derivados del fósforo, y polímeros halogenados en forma de látex, por ejemplo cloruro de polivinilo), el tacto (es decir, agentes suavizadores), la fijación y fijabilidad (es decir, agentes de fijación), color (tintes, blanqueadores o agentes de abrillantado óptico) o la repelencia del material al agua. También pueden añadirse agentes para hacer la materia resistente al ataque de polillas y cucarachas, por ejemplo dialdrina y correspondientes agentes clorurados antipolilla. Tales adiciones de dichos agentes, para dar un producto con varias mejores propiedades, con lo que se reduce el número de etapas de aplicación, secado y/o fijación, son bien conocidos por los expertos en la técnica textil. - - - - -
- 5.
- 10.
- 15.

- Otros agentes que pueden añadirse durante dichas diluciones son agentes humectantes o sales, ácidos o alcalis a fin de ajustar el pH de la solución. No obstante, un hallazgo inesperado de la presente invención fue que el aducto de bisulfito sódico a Synthappret IKF era un agente humectante efectivo para materia queratinosa, y así en las aplicaciones no era necesario añadir agentes humectantes como suele hacerse normalmente en las aplicaciones de soluciones acuosas a materias queratinosas a fin de proporcionar una humectación completa y rápida. Esta es otra de las van-
- 20.
- 25.

tajas de los productos obtenidos según la presente invención. Dicha acción humectante resulta sin duda de la estructura molecular de este aducto que contiene largas cadenas orgánicas terminadas en un grupo aniónico. - - - - -

5. La impregnación de materias queratinosas con soluciones acuosas de aductos bisulfito de poliisocianatos obtenidos según la presente invención puede ser por fulardeo, inmersión, aspersión, cepillado o semejantes, o por combinaciones de dichos métodos. Los géneros queratinosos se tratan del modo más efectivo por fulardeo. - - - - -
- 10.

- Puesto que los aductos bisulfito de poliisocianatos obtenidos según la presente invención son de naturaleza aniónica, pueden aplicarse a materias queratinosas por extracción o agotado a partir de grandes cantidades de líquido, de un modo análogo a la bien conocida extracción o agotado de tintes aniónicos en materias queratinosas. Dichos procesos de extracción o agotado dependen de la presencia de grupos catiónicos en las materias queratinosas y, a medida que el pH se hace más ácido, se hace también más favorable e inversamente resulta más retardado cuando el pH se hace más alcalino. Esta capacidad de extracción o agotado en materias queratinosas es una ventaja peculiar sobre las composiciones de isocianato y de isocianato bloqueado para antiencogimiento de la técnica anterior que están invariablemente exentas de grupos iónicos y por lo tanto no se agotan en materias queratinosas a partir de grandes cantidades de líquido. Esta capacidad de extracción o agotado permite que
- 15.
- 20.
- 25.

- las composiciones obtenidas según la presente invención se apliquen durante un proceso convencional de teñido largo en el líquido o de abrillantado óptico, en que se añade el aducto bisulfito del poliisocianato antes, al mismo tiempo o después que el tinte o abrillantador óptico. Es particularmente ventajoso que dichos aductos sean aniónicos y que los tintes usados en la lana sean aniónicos de modo que los cambios de pH a un pH más ácido para completar la extracción o agotado del tinte completan también la extracción o agotado del aducto bisulfito. Dicha complicación de los tintes y las composiciones antiencogimiento posee varias ventajas obvias para los expertos en la técnica, que incluyen la eliminación de etapas de secado después de tratamientos acuosos y el empleo de la maquinaria textil existente sin necesidad de maquinaria especial de aplicaciones. Ciertas resinas antiencogimiento para materias queratinosas, derivadas de poliamidas y epíclorhidrina (p.e. Herculon 57, fabricado por Hercules Inc.) son aptas para extracción o agotado en materias queratinosas pero como son catiónicas se hallan dificultades en su aplicación simultánea con tintes aniónicos. Puede hacerse también el blanqueado durante estas operaciones, ya que como se ha mencionado antes los aductos bisulfito de poliisocianatos son estables en presencia de peróxido de hidrógeno a temperatura ambiente. - - -
25. Los efectos de antiencogimiento deseados empleando aductos bisulfito de poliisocianatos obtenidos según la presente invención no pueden obtenerse por completo hasta que el material tratado se somete a una operación de curado

y es otro objetivo de la presente invención proporcionar dichos métodos de curado. - - - - -

5. El curado en materias queratinosas de los aductos bisulfito de poliisocianatos obtenidos según la presente invención puede realizarse por los tres métodos siguientes, usados por separado o conjuntamente: - - - - -

(A) Calentando en ausencia de agua a temperatura superior a 100°C o más preferiblemente por encima de los 120°C. - -

10. (B) Calentando en presencia de agua a una temperatura superior a 50°C. - - - - -

15. (C) Por adición de un agente reticulante que contenga dos o más grupos nucleofílicos capaces de reaccionar con isocianatos. Dichos grupos nucleofílicos pueden sacarse de una o más de las siguientes clases: grupos tiol, hidroxilo, amino primario y amino secundario. - - - - -

20. El método (A) efectúa el conocido desbloqueo térmico de los isocianatos bloqueados en isocianatos libres que luego pueden fijarse con agua o con otros métodos de la técnica anterior. No obstante, como las materias queratinosas quedan dañadas al prolongar el calentamiento a temperaturas superiores a 100°C, se prefieren los métodos (B) y (C) al método (A). Para promover dicho desbloqueo térmico, pueden añadirse también compuestos que se sabe que catalizan el desbloqueo de isocianatos bloqueados, tales como aminas terciarias y ciertos derivados metálicos, usando el método (A). - - - - -

25.

todo (A). - - - - -

- Como ejemplos de agentes reticulantes adecuados para usar con el método (C) a los fines de la presente invención, pueden mencionarse 1,2-diaminooctano, productos de estructura $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$ en la que n es un entero desde 3 a 8, mono-, di- y trietanolamina, productos de estructura $\text{NH}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ en la que n es un entero desde 1 a 5, polietileno-imina, Quadrol (un producto de la Wyandotte Company N,N,N',N'-tetraquis(2-hidroxietil)etilenodiamina), 4,4'-diaminodifenilmetano, MOCA (un producto de la Du Pont Company, con estructura 2,2'-dicloro-4,4'-diaminodifenilmetano) y semejantes. - - - - -
5. 10.

- Ejemplos de compuestos que contienen tiol son 1,2-
-etanoditiol, 2-mercaptoetanol, 2-mercaptoetilamina, políme-
ros terminados en tiol fabricados por la Thiokol Company de
U.S.A., designados LP-2, LP-3, LP-8, LP-33 y el polímero
terminado en tiol designado Oligan 500, fabricado por
CIBA-GEIGY de Suiza, que deriva de esterificación de un
triol de óxido de polipropileno con ácido tioglicólico y
productos correlativos según se describe en las solicitudes
de patente en el Reino Unido nº 38716/70 y 38499/70. Ejem-
plos de compuestos polihidroxi adecuados para usar en (C)
son todos los polioles mencionados anteriormente adecuados
para usar como polioles en la formación de los prepolímeros
de poliisocianato. Se ha hallado que los compuestos con gru-
pos amino y tiol son más efectivos que los que tienen gru-
pos hidroxilo sólo, y se encontró que el Oligan 500, MOCA,
15. 20. 25.

dielilenotriamina, trielilenotetraamina y tetraetilenopenta-
mina eran particularmente ventajosos para usar como agentes
reticulantes en el método de curado (C) de la presente in-
vención. - - - - -

5. Hay que observar que después de las aplicaciones
de las soluciones acuosas de las composiciones obtenidas se-
gún la presente invención a materia queratinosa es necessa-
rio, a los fines de las subsiguientes operaciones textiles,
quitar el agua así aplicada mediante una operación de seca-
do. De ahí que la reacción de fijación pueda tener lugar en-
tes, durante o después de esta operación de secado. Es par-
ticularmente ventajoso cuando el curado tiene realmente lu-
gar durante la operación de secado, y se ha hallado que el
aducto bisulfito sódico de Synthapret LKF se fijaría solo o
en presencia de agentes reticulantes tales como MOCA,
Oligan 500 o dielilenotriamina en las condiciones que sue-
len darse en las máquinas de secado de la industria textil,
y por lo tanto era innecesario someter la materia a un tra-
tamiento de curado independiente. - - - - -
- 10.
- 15.
20. Como podía esperarse, se halló que el curado por
los métodos (A), (B) y (C) estaba influido por el pH ini-
cial de la solución acuosa de la composición obtenida según
la presente invención, y que este pH era preferiblemente
del orden de 2 - 10, pero más preferiblemente del orden de
3 - 8. Por encima de pH 8, aun cuando la materia queratino-
sa queda con un antienegamiento efectivo, se da un daño al-
calino excesivo a la materia queratinosa, mientras que con
- 25.

la condición muy ácida, el efecto de antiencogimiento queda destruido. - - - - -

5. Un hallazgo inesperado de la presente invención fue que el antiencogimiento producido por aductos bisulfito de poliisocianatos, curados bajo ciertas condiciones, era más estable a subsiguientes tratamientos térmicos que lo era el antiencogimiento producido por los mismos poliisocianatos cuando se aplicaban con solventes y se curaban al vapor. Por ejemplo, el Synthappret IKF cuando se aplica a género de lana y se fija al vapor durante 30 minutos, queda con antiencogimiento efectivo, pero este antiencogimiento se pierde al calentar a 120°C durante 30 minutos. El aducto bisulfito sódico de Synthappret IKF presentó un comportamiento similar si se fijaba con un corto periodo de vapor; pero no obstante, si se fijaba con el empleo de Oligan 500 o MOCA como agentes reticulantes, o bien se ajustaba el pH a un valor superior a 7 por adición de bicarbonato sódico y se fijaba al vapor, el antiencogimiento resultante era estable al calentamiento a 120°C durante 30 minutos. - - - - -

20. Además del antiencogimiento, se ha encontrado que las composiciones obtenidas según la presente invención proporcionan otras propiedades deseables a las materias queratinosas, tales como mejorar la subsiguiente capacidad de teñido, conferir resistencia al pellado ("pilling") y lustro por desgaste, minimizan el arrugado y confieren a las estructuras de punto suficiente estabilidad dimensional para permitir tratamientos mecánicos, tales como los que se pre-
- 25.

santan en las subsiguientes operaciones de acabado, particularmente cuando están en estado húmedo, antes no tolerables. Otras propiedades deseables que se confieren quedarán manifiestas en la siguiente exposición. - - - - -

5. En ciertas aplicaciones, el antiencogimiento solo no basta, y es también deseable que después del lavado y se cado, junto con el antiencogimiento la materia queratinosa vuelva a su forma original y en particular se mantengan los pliegues, plisados y zonas planas; es decir que el material
10. quede fijado de modo permanente. Esta combinación de antiencogimiento y fijado permanente se conoce comúnmente como planchado permanente, y es altamente deseable en materias queratinosas. Se ha encontrado que las materias queratinosas que han sido sometidas a antiencogimiento por composiciones obtenidas según la presente invención pueden ser fácilmente fijadas con métodos de la técnica anterior, y en particular por métodos de fijación permanente de la técnica anterior, y así puede lograrse un planchado permanente. Además se ha encontrado que las composiciones obtenidas según
15. la presente invención pueden fijarse estabilizadas per se, y en ciertas circunstancias se ha encontrado que esta estabilización es permanente, y así el planchado permanente puede obtenerse con las composiciones obtenidas según la presente invención per se. - - - - -
- 20.
25. La capacidad de las composiciones obtenidas según la presente invención de una fijación estabilizadora es debida a la película de polímero curado que constriñe la mate

- ria queratinosa a la forma original y es análoga a la fijación por composiciones de poliisocianato de la técnica anterior, si bien existe un factor adicional no poseído por los poliisocianatos de la técnica anterior, y es que la reacción de curado de por sí deja sueltos iones bisulfito que es bien conocido que son efectivos agentes de fijación para materias queratinosas. Además, las composiciones obtenidas según la
5. presente invención contendrán invariablemente pequeñas cantidades de bisulfito libre (a menos que se haya tomado precauciones especiales para eliminarlo) a partir del método
10. de preparación inicial en que es ventajoso el empleo de un ligero exceso de bisulfito. Por ejemplo, con el aducto bisulfito sódico del Synthappret IKF, se usaría éste en lana a un nivel de aproximadamente 3% y así el curado de esta
15. cantidad de aducto originaría 0,3% de bisulfito sódico. Habría un 0,1 a 0,2% de bisulfito libre presente en la preparación de aducto inicial si se emplearan los métodos de preparación antes esbozados. Así la lana recibe una cantidad de bisulfito sódico que se sabe que es efectiva en la fijación de la lana. - - - - -
- 20.

- Las materias queratinosas tratadas con composiciones obtenidas según la presente invención y curadas luego, pueden recibir fácilmente una fijación temporal por cualquiera de los métodos de la técnica anterior, tales como
25. el vaporizado o el vaporizado con agentes reductores. La presencia del polímero curado no es perturbación para la introducción de la fijación. - - - - -

5. Para producir materias de planchado permanente a partir de materias queratinosas con antiencogimiento conferido por los métodos de la presente invención, puede usarse cualquiera de los métodos de la técnica anterior para lograr una fijación permanente (para un estudio de tales métodos, cf. I.B. Angliis et al., Applied Polymer Symposia 18, 1027, 1971). - - - - -

10. Dichos métodos de fijación permanente implican conferir primero una fijación temporal por vaporización durante un breve período con un agente capaz de reducir los enlaces disulfuro, preferiblemente en un pH alcalino. Como ejemplos de soluciones adecuadas para usar a fin de conferir dicha fijación temporal pueden mencionarse la solución de bisulfito sódico, solución de bisulfito de monoetanolamina y solución de tioglicolato sódico. - - - - -

15.

La condición de fijación permanente se logra luego sometiendo, después de haber logrado una fijación temporal, a los siguientes medios conocidos, por ejemplo: - - -

20. 1) Vaporización con vapor saturado durante 2-3 horas, por ejemplo como en la solicitud australiana nº 10987/70. - -
- 2) Introducción de reticulaciones químicas dentro de la fibra con reactivos polifuncionales, por ejemplo como en la solicitud de patente australiana nº 46.845/68. - - -
25. 3) Eliminación de los grupos de tiol libres bloqueando con agentes monofuncionales, por oxidación o por complejón

con iones metálicos divalentes. - - - - -

4) Aplicación y curado de un polímero reactivo sobre la superficie de la fibra, por ejemplo como en la solicitud de patente australiana nº 23382/70. - - - - -

5. 5) Varias combinaciones de los cuatro métodos anteriores, y otros métodos conocidos. - - - - -

Se halló que el método (1) era particularmente ventajoso. - - - - -

- Otra aplicación de las composiciones obtenidas según la presente invención es en los procesos de fijación por "curado retardado", es decir que el material es tratado, pero no curado, cuando se halla en forma de género y luego, después de confeccionada la prenda, y configurada ésta en la forma deseada, se efectúa el curado que estabiliza el material en la forma deseada. Dicho curado retardado puede lograrse porque los aductos bisulfito obtenidos según la presente invención son estables a temperatura ambiente, y no quedan afectados por la presencia de la humedad. Para realizar dicho proceso de curado retardado, es esencial que no se produzca ningún curado en la operación de secado que inevitablemente sigue a las aplicaciones de soluciones acuosas de composiciones obtenidas según la presente invención a materias queratinosas. Esto puede lograrse si el secado se realiza por debajo de los 80°C, si no se hallan presentes agentes reticulantes tales como en el método (C) ante-
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

- rior, y si el pH de la solución acuosa de aducto bisulfito inicialmente aplicada es del orden de 2-5, preferiblemente alrededor de pH 3. Estas condiciones minimizan la velocidad de la reacción de curado y permiten lograr un curado retardado. El curado retardado no es posible con poliisocianatos de la técnica anterior ya que se curan fácilmente a temperatura ambiente con la humedad, y ello constituye una nueva ventaja de la presente invención. - - - - -
- 5.

- Otro hallazgo inesperado de la presente invención fue que las composiciones obtenidas según la misma al curar se pueden ligar pequeñas partículas insolubles al agua, en particular pigmentos coloreados, a las materias queratinosas. Así es posible realizar al mismo tiempo el antiencogimiento y el teñido o estampado. Se encontró que dichos tintes de pigmento presentaban alta solidez al lavado, roce y exposición a la luz. Los métodos para el teñido por pigmento o el estampado de las materias queratinosas de la técnica anterior, o bien poseen pobre resistencia en particular al roce, o requieren complejos métodos de aplicación, tales como en la solicitud australiana nº 0318/70, en que la materia queratinosa primero se somete a cloración, se trata con una mezcla de pigmento y resina Hercosett 57, y finalmente se trata con una resina acrílica. El método de la presente invención exige sólo una etapa de aplicación. Los teñidos con pigmento por el método de la presente invención, como los producidos en la solicitud nº 0318/70 producen tonos pastel de una solidez excepcionalmente elevada a la exposición a la luz. En dichos teñidos por pigmento y estampados,
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

- es corriente añadir agentes especiales y realizar el secado de modo tal que eviten la migración del pigmento que conduce a una desigual distribución del pigmento antes de que la resina se haya curado, y dichos métodos son bien conocidos por los expertos en la técnica. Como ejemplos de tales agentes, pueden mencionarse agentes espesantes de las clases alginato almidón y carboximetilcelulosa. La mayor parte de las preparaciones de pigmento usadas en la industria textil contienen agentes dispersantes aniónicos, en particular los de las clases fenol y condensado de naftaleno ácido sulfónico formaldehído. Dichos agentes aniónicos pueden tener interacción con resinas catiónicas tales como Hercosett 57 usada en el método de la solicitud nº 0318/70, provocando floculación del pigmento y otras dificultades. Como las composiciones obtenidas según la presente invención son de naturaleza aniónica, dichas interacciones y las desventajas resultantes de ellas no tienen lugar. - - - - -
- 5.
- 10.
- 15.

- Hay que hacer notar que pueden hacerse muchas modificaciones en el método antes descrito, y que todas dichas modificaciones se considera que están incluidas dentro del espíritu y alcance de esta invención. Se dan los siguientes ejemplos para ilustrar la presente invención, pero no deben considerarse como limitadores de la invención en modo alguno. Las partes que se dan a continuación son en peso, a menos que se indique lo contrario, y las temperaturas en grados centígrados. - - - - -
- 20.
- 25.

Ejemplos

Método general

5. El género empleado, a menos que se indique lo contrario, era un género de lana peinada, desengrasada, tejido a la llana, (13 cabos, 12 pasadas, hilo 2/30 tex con torsiones a la vez simple y doble de 3,9 vueltas/cm) fabricado con lana Merino de 64. Unos cuadrados de este género, de aprox. 15 x 15 cm se impregnaron en fulard hasta 80% de absorción con soluciones acuosas para dar la deseada adición, y luego se curaron. - - - - -
- 10.

Los ensayos de lavado se realizaron en cubex 501 con 12,5 l de líquido de lavado y 1 kg de géneros que comprendía aproximadamente 20 muestras del género y cuadrados pesados de algodón para alcanzar el resto del peso. - - - -

15.

El líquido de lavado era una solución a 40°C de 0,2 g/l de hidrofosfato bisódico anhidro, 0,1 g/l de dihidrofosfato monosódico anhidro, y 0,05 g/l de alkanato 0 (ICI). Las muestras se lavaron durante un total de 2 horas, colocando un nuevo recambio de líquido de lavado cada 30 minutos. Las muestras se midieron tres veces cada una en las direcciones de urdimbre y de trama después de relajadas en una solución que contenía 0,5% de bicarbonato sódico, 0,5% LUX y se calculó la superficie de encogimiento. Las muestras no tratadas se encogieron aproximadamente 70% en 2 horas. - - - - -

20.

25.

EJEMPLO I

El Synthapret IKF se convirtió en su aducto bisulfito por los siguientes métodos: - - - - -

5. Preparación 1: Metabisulfito sódico (11,7 g) se disolvió en agua (80 ml) y se añadió etanol (160 ml). Esta solución se añadió inmediatamente a Synthapret IKF (115 g) con agitación. Después de 5 minutos la solución se aclaró, y se prosiguió el agitado a temperatura ambiente durante 2 horas. La solución resultante podía diluirse infinitamente con
10. agua, para dar una solución clara y era estable indefinidamente a temperatura ambiente. - - - - -

Preparación 2: Como la preparación 1 pero se usó metanol en vez de etanol. - - - - -

15. Preparación 3: Como la preparación 1, pero se usó n-propanol en vez de etanol. - - - - -

Preparación 4: Como la preparación 1 pero se usó isopropanol en vez de etanol. - - - - -

Preparación 5: Como la preparación 1 pero se usó 2-metoxietanol en vez de etanol. - - - - -

20. Preparación 6: Como la preparación 1 pero se usó 2-etoxietanol en vez de etanol. - - - - -

Preparación 7: Como la preparación 1 pero se usó metabisulfito potásico (13,6 g) en vez de metabisulfito sódico. - -

Preparación 8: Como la preparación 1 pero se usó bisulfito
sódico (13 g) en vez de metabisulfito sódico. - - - - -

5. Preparación 9: Como la preparación 1 pero se usó solución
de bisulfito amónico al 40% (29 ml) en vez de metabisulfito
sódico. - - - - -

Preparación 10: Como la preparación 1 pero el metabisulfito
se disolvió en el agua y el Synthappret IKF se disolvió en
el etanol, y luego se mezclaron las dos soluciones. - - - -

10. Preparación 11: Se disolvió metabisulfito sódico (3,7 g) en
agua (80 ml) y se añadió etanol (110 ml). Esta solución se
añadió inmediatamente a Synthappret IKF (56 g) con agita-
ción. Después de 3 horas se obtuvo una solución clara que
podía diluirse infinitamente con agua para dar una solución
clara. - - - - -

15. Preparación 12: Como la preparación 11 pero se empleó agua
(50 ml) y etanol (140 ml) en vez de lo indicado en aquella.

20. Preparación 13: Se disolvió metabisulfito sódico (25 g) en
agua (200 ml) y esta solución se añadió con agitación a una
solución de Synthappret IKF (230 g) disuelta en dioxano
(1 l). Esta solución se agitó durante toda la noche. - - -

Preparación 14: Como la preparación 1 pero se empleó metabi-
sulfito sódico (11,3 g). - - - - -

Preparación 15: Como la preparación 1 pero se empleó metabi-

sulfito sódico (12,5 g). - - - - -

Preparación 16: Se disolvió bisulfito sódico (110 g) en agua (1 l) y se añadió con agitación a una solución de Synthapret IKP (1 kg) en etanol (2 l) que se acababa de preparar. Se obtuvo una solución clara. - - - - -

5.

Las preparaciones 1 a 16 inclusive se realizaron todas a temperatura ambiente. - - - - -

Las muestras de todas las anteriores preparaciones se disolvieron con agua para dar soluciones de contenido de 4% de sólidos. Estas muestras se fulardearon sobre muestras del género de lana antes mencionado con un mangle ajustado para dar 70% de absorción. Luego se efectuó el curado por cualquiera de los siguientes métodos: - - - - -

10.

(a) calentamiento en una estufa a 100° durante 30 minutos.

15.

(b) colocación en una estufa que se elevó a 100° durante 30 minutos, y luego se inyectó vapor durante 5 minutos. -

(c) vaporización en una prensa Hoffman durante 1 minuto después de un secado preliminar a 70° durante 30 minutos.-

20.

(d) vaporización durante 2 minutos en una prensa Hoffman sin previo secado. - - - - -

(e) secado durante 30 minutos a 70° y luego vaporización durante 2 minutos con plancha al vapor. - - - - -

(f) secado en máquina de rascar a 130° durante 5 minutos y
luego soplado (decatizado) con vapor durante 1 minuto.--

Los métodos (a) a (e) inclusive son ejemplos de métodos de
curado de laboratorio, mientras que (f) es un método de cu-

5. rado a escala industrial. - - - - -

Luego se dió a las muestras un lavado en seco
simulado dejándolas a temperatura ambiente durante 30 minu-
tos en percloroetileno (relación del líquido a los géneros
20:1) con batido ocasional. - - - - -

10. Luego se lavaron las muestras durante dos horas
del modo antes descrito, y en todos los casos la superficie
de encogimiento observada fue de menos del 4%. - - - - -

EJEMPLO II

La preparación nº 1 (15 ml) se diluyó con agua
15. hasta 100 ml. A esta solución se añadieron varios aditivos
que se enumeran en la Tabla 1 columna 1. La cantidad de ca-
da aditivo añadido se calculó para dar el % de adición en
peso dado en la columna 2 cuando la solución su fulardeaba
en una absorción del 80%. Esto da una adición de polímero
20. de aproximadamente 3%. - - - - -

Se fulardearon unas muestras de 15 x 15 cm con
las varias soluciones, y se curaron usando los métodos enu-
merados en el Ejemplo I. El método de curado se da en la co-
lumna 3. Después de curar las muestras, se lavaron durante

2 horas, como se ha descrito antes, y el % de encogimiento superficial se da en la columna 4. Los encogimientos negativos indican una expansión superficial. - - - - -

Tabla I

5.	<u>Columna 1</u>	2	3	4
	<u>Aditivo</u>	<u>% Adición</u>	<u>Método curado</u>	<u>% encogimiento superficial</u>
	1 Ninguno	-	g	71
	2 Ninguno	-	c	1
10.	3 HCl para dar pH2	-	c	34
	4 NaHCO ₃ para dar pH6		c	-1
	5 Na ₂ CO ₃ para dar pH8		c	-1
	6 Na ₂ CO ₃ para dar pH10		c	-1
	7 NH ₃ para dar pH8	-	c	-1
15.	8 Oligan 500 1,2	1	a	-1
	9 Nitrito adico	1	c	45
	10 Formaldehído	1	c	32
	11 Trietilamina	0,5	c	27
	12 Dietilentriamina	0,1	a	-2
20.	13 "		g	44
	14 MOCA	0,36	a	-2
	15 "		g	-2
	16 4,4'-metilendianilina	0,24	d	-2
	17 "		g	-2

25. Estos resultados demuestran la óptima gama de pH para la curación (números 3 a 7), el uso de agentes reticulantes politiol (8), el uso de agentes reticulantes poliamina y la mejor estabilidad térmica con dichos agentes (12-17). También ciertos agentes (p.ej. 9, 10) destruyen el

30. efecto antiencogimiento. - - - - -

- Notas 1 Producto de CIBA-GEIGY AG
2 Emulsionado con ayuda de un detergente no iónico
3 g= curado a 120° durante 30 minutos

EJEMPLO III

5. Unas muestras cuadradas de 15 x 15 cm del género anterior de lana se fulardearon con soluciones acuosas de preparación 1 para dar 3% en peso de adición de polímero con una absorción del 70%. - - - - -
10. Las muestras se secaron con los métodos siguientes: - - - - -
- a) Secado al aire a temperatura ambiente durante un día. - -
- b) Secado en tambor durante 15 minutos en tambor secador con temperatura del aire de 50°C. - - - - -
- c) Calentado en estufa a 50°C durante 30 minutos. - - - - -
15. Las muestras se plegaron por la mitad y se vaporizaron durante 1 minuto con plancha de vapor o en una prensa Hoffman. Luego se lavaron las muestras durante 2 horas como antes. En todos los casos el encogimiento superficial fue menos del 4% y se mantuvo un pliegue muy marcado en la muestra.
20. - - - - -

Resultados semejantes se obtuvieron también si se dejó transcurrir un período de una semana a seis meses entre

el secado y el vaporizado, siempre que la muestra se mantuviera a menos de 30° durante el período transcurrido. - - -

EJEMPLO IV

- Se preparó una solución con la preparación 1 (15 ml), agua (85 ml) y la pasta de pigmento Heliofast Blue B (0,125 g) (Bayer) (C.I. Pigment Blue IS). Se fulardeó ésta en muestras de lana al 80% de absorción, y luego se vaporizaron las muestras sin presecado durante 2 minutos. Se lavaron las muestras como antes durante 2 horas, y se observó un encogimiento superficial menor del 4%. Usando los métodos de "Standard Methods for the Determination of Colour Fastness of Textiles" (Métodos normalizados para la determinación de solidez de color de los textiles), 3ª edición, Society of Dyers and Colourists, Bradford, 1962, se obtuvieron las siguientes tasas de solidez: - - - - -
- 5.
- 10.
- 15.

solidez a la luz	6 - 7
solidez al frote	4
solidez al lavado (ISO 3)	4

20. De modo semejante, con el pigmento Hostaperm Red E3B Colanyl (Hoechst) (0,06 g) se obtuvieron tasas de solidez semejantes y se observó un encogimiento superficial de menos del 4%. -

EJEMPLO V

Se prepararon prepolímeros de poliisocianato del mo-

do siguiente: - - - - -

5. Preparación 17: Un poliéster triol (3000 g) derivado de óxi-
do de propileno y trimetilol propano con un peso molecular
de 3000 ± 200 y un número hidroxilo de 56 ± 3 y hexametileno
diisocianato (HMDI) (535 g) se calentó durante 2 horas a
110°C y luego a 130-140°C durante $\frac{1}{2}$ hora. Esto produjo un
prepolímero de contenido de isocianato 3,9%. - - - - -

10. Preparación 18: Como la preparación 17 pero se usó un triol
de peso molecular 3000 ± 200 derivado de glicerol y óxido
de propileno. - - - - -

Preparación 19: Como la preparación 17 pero se usó un triol
de peso molecular 4000 ± 200 . - - - - -

Preparación 20: Como la preparación 17 pero se usó un triol
N. - - - - -

15. Preparación 21: Como la preparación 17 pero se usó, en vez
de triol un triol de polioxipropileno de peso molecular de
aproximadamente 3000 (fabricado bajo la marca Voronol CP
3000 por Dow Chemical Company) (3000 g). - - - - -

20. Preparación 22: Como la preparación 17 pero se usó en vez
del triol un triol de polioxipropileno de peso molecular de
aproximadamente 3500 (Voronol CP 3500, Dow Chemical Company).

Preparación 23: Como la preparación 17 pero se usó, en vez
del triol, un triol de polioxipropileno de peso molecular

de aproximadamente 3000 (Niax 16-46, Union Carbide Corporation). - - - - -

Preparación 24: Como la preparación 17 pero se usó tetrametileno diisocianato en vez de HMDI. - - - - -

5. Preparación 25: Como la preparación 17 pero se usó Desmodur N (Farbenfabriken Bayer) N,N'-bis(6-isocianatoheptil)urea en vez de HMDI. - - - - -

Preparación 26: Como la preparación 17 pero se usó isoforono diisocianato (Veba-Chemie AG.) en vez de HMDI. - - - - -

10. Preparación 27: Como la preparación 17 pero se usó 2,2,4-trimetilhexametileno diisocianato (Veba-Chemie AG.) en vez de HMDI. - - - - -

15. Preparación 28: Como la preparación 17 pero se usó 2,4-tolueno diisocianato hidrogenado (1-metil ciclohexano 2,4 diisocianato) en vez de HMDI. - - - - -

Preparación 29: Como la preparación 18 pero se usó MDI hidrogenado (bis(4-isocianatociclohexil)metano) en vez de HMDI.-

Los prepolímeros de poliisocianato se convirtieron en sus aductos bisulfito por los siguientes métodos generales. - -

20. El poliisocianato (1 parte) se trató con una solución de metabisulfito sódico (1,1 a 1,5 equivalentes por grupo isocianato) en agua (2 partes) y etanol (4 partes) a

II

temperatura ambiente. - - - - -

5. Los aductos así preparados se diluyeron con agua y se fulardaron sobre lana para dar una adición de 3% en peso de polímero. Las muestras fueron curadas por vaporizado durante 2 minutos y luego se lavaron durante 2 horas. En todos los casos se observó que el encogimiento superficial era menor del 4%. - - - - -

N O T A

10. 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

15. 1.- Procedimiento para la preparación de un producto de adición de bisulfito, de un prepolímero de poliisocianato y/o poliisotiocianato, teniendo dicho producto de adición una media de por lo menos dos grupos de aducto de isocianato-bisulfito o isotiocianato-bisulfito por molécula, estando exento de grupos isocianato o isotiocianato libres y siendo soluble libremente en agua, caracterizado porque comprende mezclar y dejar reaccionar - - - - -

20. (i) un prepolímero de poliisocianato y/o poliisotiocianato insoluble en agua que contiene como media por lo menos dos grupos isocianato y/o isotiocianato por molécula, - - - - -

(ii) (a) agua y (b) una sal bisulfito o una sal capaz de convertirse en una sal bisulfito, - - -

(iii) un disolvente orgánico miscible en agua, siendo derivado dicho prepolímero (i) de la reacción de - - - - -

5.

(iv) un poliisocianato y/o polioisotiocianato, y - -

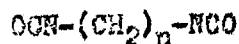
(v) un compuesto que contiene por lo menos dos grupos hidroxilo. - - - - -

10. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el prepolímero (i) tiene un peso molecular del orden de 500-10.000 y una funcionalidad superior a 2. -

3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el peso molecular del prepolímero (i) es del orden de 1.000 a 5.000 y la funcionalidad es de 2 a 4. - - -

15. 4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque todos los grupos isocianato del poliisocianato (iv) están fijados a átomos de carbono alifático. - - - - -

20. 5.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado por el poliisocianato (iv) tiene la estructura - -



en donde n es un entero de 2 a 16. - - - - -

II

6.- Procedimiento según la reivindicación 5, ca-
racterizado porque n es de 4 a 6. - - - - -

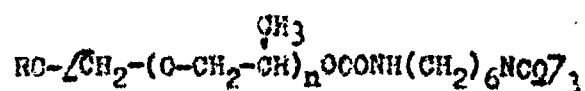
5. 7.- Procedimiento según cualquiera de las reivin-
dicaciones 1 a 6, caracterizado porque el compuesto (v) tie-
ne una estructura de esqueleto que contiene sólo enlaces
éster. - - - - -

8.- Procedimiento según la reivindicación 7, ca-
racterizado porque alguno o todos dichos enlaces éster están
substituidos por enlaces éster. - - - - -

10. 9.- Procedimiento según la reivindicación 7, carac-
terizado porque el compuesto (v) es un poliéster poliol que
tiene un peso molecular del orden de 500 a 5.000. - - - - -

13. 10.- Procedimiento según la reivindicación 9, ca-
racterizado porque el poliéster poliol es un producto de
condensación de glicerol o trimetilolpropano con óxido de
propileno y tiene un peso molecular del orden de 1.000 a
4.000. - - - - -

20. 11.- Procedimiento según cualquiera de las reivin-
dicaciones 1 a 7, 9 y 10, caracterizado porque el prepolíme-
ro de poliisocianato es de la fórmula - - - - -



en donde R es un grupo metilo o un grupo etilo y n es de 14
a 18. - - - - -

II

12.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque (ii) es una disolución acuosa de un bisulfito o metabisulfito de metal alcalino, amónico o amonio substituido. - - - - -

5. 13.- Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque (ii) es una disolución acuosa de bisulfito o metabisulfito sódico o potásico. - - - - -

10. 14.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque (ii) es una disolución acuosa del aducto derivado de un aldehído o cetona con un bisulfito de metal alcalino. - - - - -

15. 15.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque (ii) se provee por medio de la adición de dióxido de azufre a una disolución acuosa de un bicarbonato, carbonato o hidróxido de metal alcalino. - - - - -

20. 16.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque (ii) se provee por medio de un sulfito de metal alcalino o amónico y un ácido acuoso mineral u orgánico. - - - - -

17.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, caracterizado porque el disolvente orgánico miscible en agua (iii) se elige del grupo formado por alcoholes alifáticos inferiores, aldehídos y cetonas alifá-

II

ticos inferiores, dioxano, tetrahydrofurano, ácido acético, dimetilformamida, dimetilacetamida, dimetilsulfóxido y sulfolano, y sus mezclas. - - - - -

5. 18.- Procedimiento según la reivindicación 17, caracterizado porque el alcohol alifático inferior es etanol, n-propanol o isopropanol. - - - - -

10. 19.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, caracterizado porque, con el mezclado, por lo menos el 80% en peso de la mezcla resultante se compone de una fase homogénea que contiene por lo menos 80% en peso del prepolímero y por lo menos 80% en peso de los aniones bisulfito. - - - - -

15. 20.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, caracterizado porque, con el mezclado, la mezcla queda completamente homogénea. - - - - -

21.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20, caracterizado porque la reacción se conduce a una temperatura de -20° a 50°C. - - - - -

20. 22.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la temperatura es de 0° a 20°C. - - - - -

23.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 22, caracterizado porque la reacción se conduce a un pH del orden de 2 a 7. - - - - -

II

24.- Procedimiento según la reivindicación 23, ca
racterizado porque el orden de pH es de 3 a 5. - - - - -

25.- Procedimiento según cualquiera de las reivin
dicaciones 1 a 24, caracterizado porque la relación de bi-
5. sulfito a isocianato es de 1,01 a 1,5:1. - - - - -

26.- "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN PRO-
DUCTO DE ADICION DE BISULFITO". - - - - -

Todo ello conforme se describe y reivindica en la
presente memoria que consta de cincuenta y dos hojas folia-
das y mecanografiadas por una sola de sus caras.
10.

MADRID, 16 FEB. 1973

P. A. M. CURELL SUÑER

Alvarent

FIN.