

418377



CASE 1-8377/ARL 194/+

Int. Cl. DOGBM

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

por "UN PROCEDIMIENTO PARA EL ACABADO DE MATERIAL QUERATINO-  
SO" a favor de la firma suiza CIBA-GEIGY AG residente en Ba-  
silea (Suiza) y de la firma inglesa I.W.S. NOMINEE COMPANY  
LIMITED residente en Londres (Inglaterra).

- e o e -

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a un procedimiento para  
modificar los géneros textiles y las fibras de material que  
ratinoso.

- Se conocen ya procedimientos para hacer resistan-  
te al encogimiento el material queratinoso, algunos de los  
cuales comprenden la aplicación de una resina al material  
en forma de tela o de fibra. Los procedimientos contra el  
encogimiento estabilizan las dimensiones de los materiales  
queratinosos contra el encogimiento ocasionado por el afiel-  
tramiento.
5.  
10.

BAD ORIGINAL



Se conocen también procedimientos para impartir efectos de planchado duradero al material queratinoso y muchos de ellos emplean resinas iguales o semejantes a las utilizadas en los procedimientos contra el encogimiento.

5. Estos procesos estabilizan la forma y la lisura superficial del material e impiden la deformación al contacto con el agua. En algunos procedimientos, la forma deseada se imparte al material queratinoso antes de aplicarle la resina y efectuar el curado, mientras se mantiene el material en la forma deseada; en otros, la resina se aplica y se cura después de impartir la forma deseada. Los métodos para impartir la forma deseada son bien conocidos e implican el uso de agentes de fijación, tales como vapor, agentes reductores y bases.

15. Una característica deseable de los procedimientos contra el encogimiento y de planchado duradero es que el material queratinoso así tratado sea lavable por los procesos de lavado tradicionales, particularmente en máquinas lavadoras domésticas. Para ser lavable a máquina, el acabado del material tratado debe resistir la agitación vigorosa en agua caliente o fría que contenga detergentes, y este requisito impone una prueba severa a los tratamientos.

20. Entre las diversas clases de resinas que se han propuesto para el tratamiento de la lana figuran los poli-(butadienos) que contienen carboxilo, cuyos grupos carboxílicos se han introducido por reacción de los grupos mercaptánicos de ácido tioglicólico en enlaces dobles etilénicos del poli-(butadieno). Se han propuesto también poli-(butadienos) en los que el número de grupos carboxílicos por mo-



lécula media del polímero ha sido incrementado copulando los polímeros que contienen carboxilo y que todavía contienen algunos enlaces dobles etilénicos, por reacción con dimercaptanos inferiores tales como el bis-(tioglicolato) de etilenglicol. Estos poli-(butadienos) provistos de carboxilo no han alcanzado, sin embargo, aceptación comercial extensa a causa de su efecto deletéreo sobre el "tacto" del material y a causa de que las exigencias precisas ahora corrientes para los efectos de resistencia al encogimiento y planchado duradero no pueden atenderse con el uso de estas substancias.

Se ha descubierto ahora que ciertas substancias provistas de dos o más enlaces dobles etilénicos y que pueden o no contener grupos carboxílicos libres son utilizables para atender estos requerimientos sin impartir tacto desagradable; estos polienos se usan en asociación con una clase específica de substancias que contienen dos o mas grupos mercaptánicos.

Según un aspecto de este invento, se establece un procedimiento para el acabado del material queratinoso, y en especial del material de fibra queratinoso, tal como impartir propiedades de planchado duradero o resistencia al encogimiento por lavado, el cual comprende:

1) tratar el material con un polieno que tenga, por molécula media, a lo menos dos enlaces dobles etilénicos, cada uno en posición beta respecto a un átomo de oxígeno, de nitrógeno o de azufre;

2) curar el polieno sobre el material por reacción con un polimercaptano que contenga, por molécula media, a



lo menos dos grupos mercaptánicos y que presente las características siguientes:

5. a) La suma de sus grupos mercaptánicos y de dichos enlaces dobles etilénicos en el polieno sea mayor de 4 y preferentemente sea de 5 a 8;

b) contener en la molécula  
I) o bien el radical de un alcohol polihídrico después de la eliminación de sus grupos de hidroxilo alcohólicos, o bien el radical poliacílico de un ácido policarboxílico;

10.

II) ligadas a dicho radical por átomos de oxígeno etéreo o de oxígeno estéreo, a lo menos dos cadenas, cada una de las cuales contiene, o bien el radical de un alcohol dihidrico después de la eliminación de sus dos grupos hidroxílicos, o bien el radical diacílico de un ácido dicarboxílico;

15.

III) ligado por átomos de oxígeno etéreo o de oxígeno estéreo a dichos radicales de alcohol dihidrico o de ácido dicarboxílico, o bien un radical acílico de un ácido mercaptocarboxílico alifático, o bien un radical de un alcohol mercaptánico alifático después de eliminación de un grupo hidroxílico,

20.

siendo el peso combinado del polieno y el polimercaptano de 0,5 a 15% en peso respecto al material queratinoso tratado.

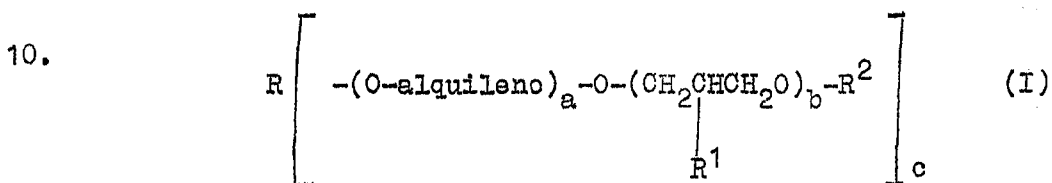
25. Otro aspecto de este invento proporciona material queratinoso que lleva encima de 0,5 a 15%, en peso, de un producto que comprende uno de dichos polienos curado con uno de dichos polimercaptanos.

Los enlaces dobles etilénicos en los polienos que



se emplean pueden hallarse cada uno en posición beta respecto al mismo átomo o a distinto átomo de oxígeno, nitrógeno o azufre.

De preferencia, el peso molecular del polieno es del orden de 250 a 10.000 y se prefieren todavía más los polienos que tienen a lo menos dos enlaces dobles etilénicos, cada uno en posición alfa respecto a un grupo carboniloxílico, particularmente los de la fórmula



donde

15. a es cero o un número entero positivo tal que el peso molecular medio no exceda de 10.000;

b es 0 ó 1;

c es un número entero por valor de 1 a lo menos y preferentemente de 2 ó 3;

20. R denota el radical que queda después de eliminar c grupos OH de un compuesto que tenga a lo menos c grupos de hidroxilo alcohólicos o fenólicos o bien denota el radical acílico que queda después de eliminar c grupos OH de un compuesto que tenga a lo menos c grupos COOH;

25. cada grupo de

"alquileo" contiene una cadena de dos átomos de carbono a lo menos, y 6 átomos de carbono a lo sumo, entre átomos de oxígeno consecutivos;

R<sup>1</sup> representa un grupo de la fórmula -OH ó -OOCR<sup>3</sup>;



5.  $R^2$  representa -H, un grupo acílico o el radical que queda de un alcohol después de eliminar un grupo OH, con la salvedad de que R y  $R^2$  no representan ambos acilo si a y b denotan ambos 0 y de que  $R^2$  no representa -H si b es 1; y

10.  $R^3$  representa -H o un grupo de hidrocarburo monovalente, que puede llevar substituyentes carboxílicos o alcoxicarbonílicos, existiendo un total de dos enlaces etilénicos a lo menos en posición alfa respecto a los grupos carboniloxílicos en el grupo R y/o en los c grupos  $R^2$  y/o en los bc grupos  $R^3$ , si están presentes.

15. Las unidades alquilénicas en las cadenas poli-(oxialquilénicas) individuales pueden ser iguales o diferentes y pueden estar substituidasm por ejemplo mediante grupos de fenilo o clorometilo. De preferencia son grupos de  $-C_2H_4-$  ó  $-C_3H_6-$ .

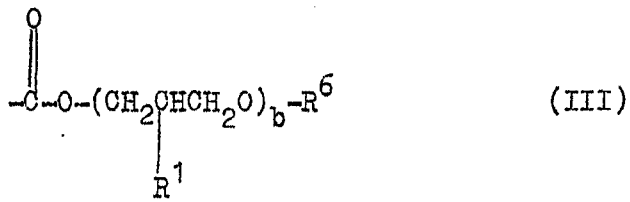
20. Se prefieren todavía los polienos de la fórmula I en los que  $R^2$  representa el radical monoacílico de un ácido monocarboxílico o dicarboxílico saturado o etilénicamente insaturado, y particularmente aquellos en los que  $R^2$  denota un grupo de la fórmula



25. donde

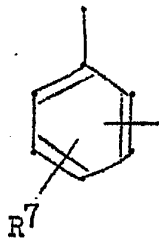
$R^4$  denota -H, -Cl, -Br ó -alquilo de  $C_{1-4}$ ,  
mientras que

$R^5$  denota -H, -COOH o un grupo de la fórmula

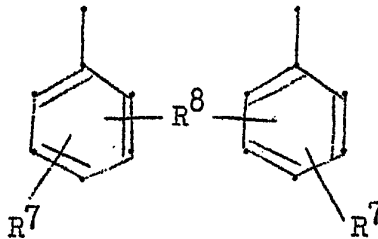


5. en el que  $\text{R}^1$  y  $b$  tienen el mismo significado que se les ha atribuido antes, mientras que  $\text{R}^6$  denota -H, un grupo de hidrocarburo alquílico, arílico, aralquílico o alquénílico o un grupo de acilo alifático, aromático o aralifático, tal que el grupo  $\text{R}^5$  no contenga más de 24 átomos de carbono.
10. De preferencia,  $\text{R}^3$  representa un grupo que contiene de 2 a 16 átomos de carbono y que lleva o bien un grupo -COOH o bien un grupo alcoxicarbonílico con 1 a 13 átomos de carbono, y especialmente denota -CH = CHCOOH ó -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOH, mientras que R representa de preferencia un radical alifático que contiene a lo sumo 60 átomos de carbono, en especial un radical hidrocarbúrico saturado de 6 átomos de carbono a lo sumo; cuando R representa el radical de un fenol polihídrico, es preferentemente uno de las fórmulas
- 15.
- 20.

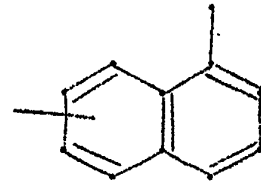
25.



(IV)



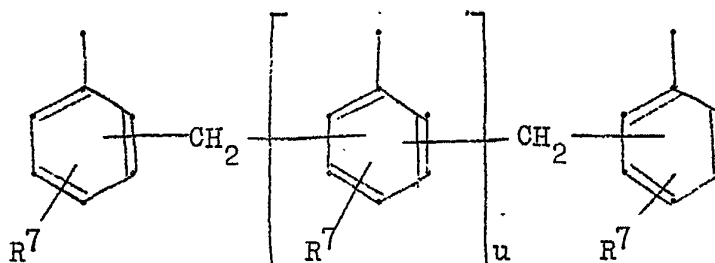
(V)



(VI)



y



(VII)

donde

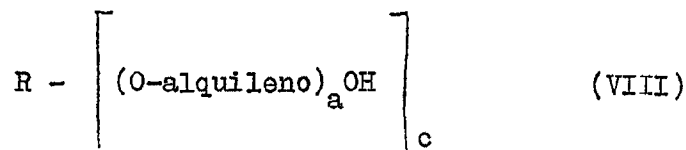
10.  $R^7$  denota -H, -Cl, -Br o un grupo alquílico o alquénico de 1 a 9 átomos de carbono;

$R^8$  denota un enlace de carbono-carbono, un grupo de hidrocarburo alquilénico con 1 a 4 átomos de carbono o un átomo de oxígeno etéreo; y

$u$  es un número entero por valor de 1 a 4.

15. Los compuestos de la fórmula I en que R es el radical que queda después de desdoblar  $c$  grupos OH de un alcohol que contiene a lo menos  $c$  grupos de hidroxilo alcohólicos o, con tal de que  $a$  sea a lo menos 1, el radical acídico que queda después de desdoblar  $c$  grupos OH de un ácido carboxílico que contenga a lo menos  $c$  grupos de ácido carboxílico o el radical que queda después de desdoblar  $c$  grupos OH de un fenol que contenga a lo menos  $c$  grupos de hidroxilo fenólicos son obtenibles esterificando el alcohol de la fórmula

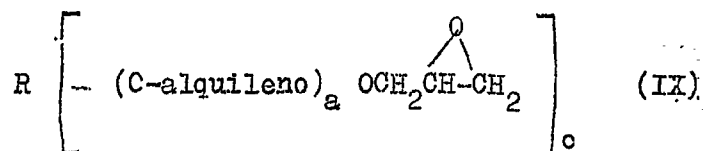
25.



con un ácido carboxílico de la fórmula  $HOR^2$  o su anhídrido

o cloruro de ácido, en el caso de que  $\underline{b}$  sea 0, mientras que aquellos en los que  $\underline{b}$  es 1 son obtenibles por conversión del alcohol de la fórmula VIII en su éter glicidílico de la fórmula

5.



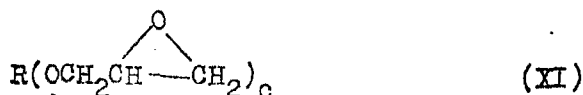
seguida por abertura del anillo epoxídico indicado, por reacción del ácido carboxílico de la fórmula  $\text{HOR}^2$ .

10. Los compuestos de la fórmula I en que R es el radical acílico que queda después de desdoblar  $\underline{c}$  grupos OH de un ácido carboxílico que contenga a lo menos  $\underline{c}$  grupos de ácido carboxílico y  $\underline{a}$  es 0, son obtenibles por esterificación del ácido carboxílico de la fórmula  $\text{R(OH)}_c$ , o su anhídrido, con un alcohol de la fórmula  $\text{R}^2\text{OH}$ , donde  $\underline{b}$  es 0, mientras que aquellos en los que  $\underline{b}$  es 1 son obtenibles por reacción del ácido  $\text{R(OH)}_c$  con un éter glicidílico o un éter glicidílico.

15. Los compuestos de la fórmula I en que R es el radical arílico que queda después de desdoblar  $\underline{c}$  grupos hidroxílicos de un compuesto que tiene a lo menos  $\underline{c}$  grupos de hidroxilo fenólicos y  $\underline{a}$  y  $\underline{b}$  son 0 cada uno, son obtenibles por esterificación del fenol de la fórmula



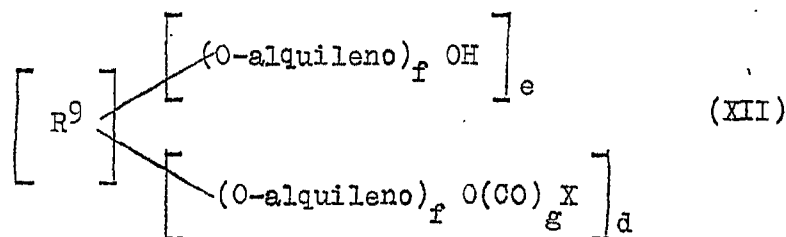
con un ácido carboxílico de la fórmula  $\text{HOR}^2$ , o un anhídrido o cloruro de ácido, mientras que aquellos en los que  $\underline{a}$  es 0 y  $\underline{b}$  es 1 son obtenibles por conversión del fenol de la fórmula X en su éter glicidílico de la fórmula



seguida por abertura del anillo epoxídico indicado, mediante reacción con un ácido carboxílico de la fórmula  $\text{HOR}^2$ , o bien por reacción del fenol X con el éter o éster glicidílico apropiado.

El polimercaptano tiene de preferencia un peso molecular medio de 400 a 10.000 y contiene hasta 6 grupos mercaptánicos por molécula.

Una clase de polimercaptanos apropiados comprende los ésteres y éteres de óxido poli-(alquilénico) con terminación mercaptánica de la fórmula general



donde

"alquileno" y  $\underline{d}$  tienen el mismo significado que se les

ha atribuido antes;

$\underline{f}$  es un número entero positivo y puede tener valores diferentes en cada una de las  $\underline{d}$  y  $\underline{e}$  cadenas;

$\underline{e}$  es 0 o un número positivo tal que  $(\underline{d} + \underline{e})$  es igual a lo sumo a 6;

$\underline{g}$  es 0 ó 1;

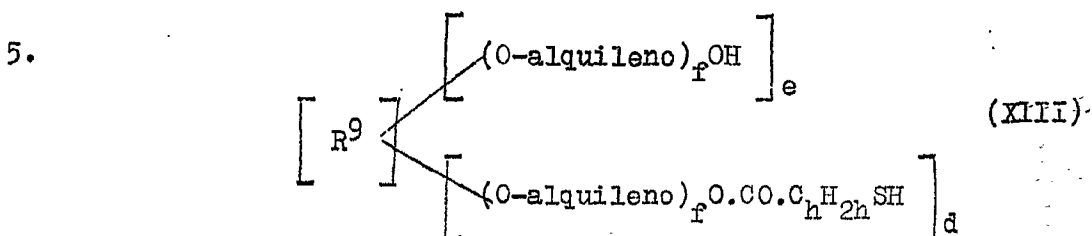
$\text{R}^g$  representa el radical de un alcohol polihídrico después de desdoblar  $(\underline{d} + \underline{e})$  grupos de hidroxilo alcohólicos; y

X representa un radical alifático que contiene a lo



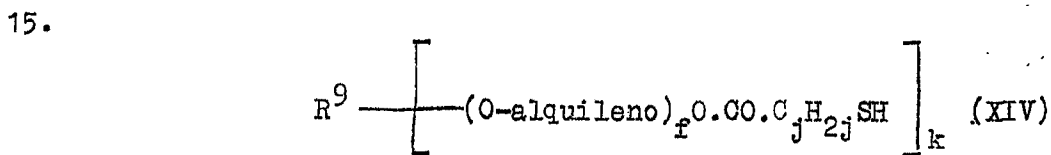
menos un grupo mercaptánico.

Así pues, pueden usarse los compuestos, parcial o totalmente esterificados, de la fórmula



donde

10.  $R^9$ , "alquileno",  $d$ ,  $e$  y  $f$  tienen el mismo significado que se les ha atribuido antes, mientras que  $h$  es un número entero positivo por valor de 1 a 24. Se prefieren además los ésteres de la fórmula



donde

20. "alquileno",  $R^9$  y  $f$  tienen el mismo significado que se les ha asignado antes;  $j$  es 1 ó 2; y  $k$  es un número entero por valor de 3 a 6.

Estos ésteres de poli-(alquileno) con terminación mercaptánica se preparan fácilmente por reacción de un alcohol polihídrico con un óxido de alquileno, seguida por esterificación de los grupos hidroxílicos del aducto con un ácido mercaptocarboxílico.

25.

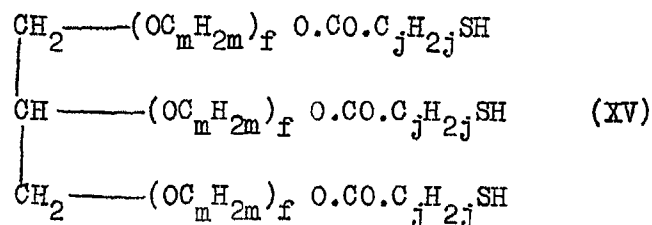
Los alcoholes polihídricos apropiados incluyen el etilenglicol, los poli-(oxietilen)-glicoles, el propil-



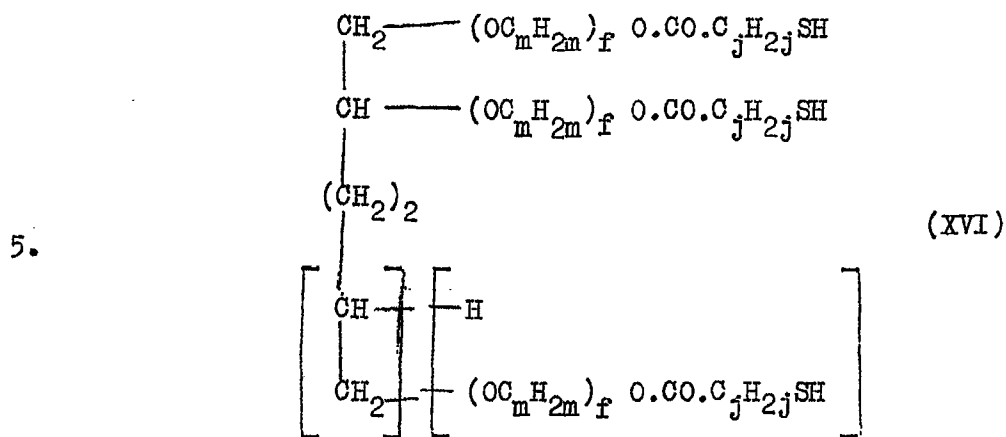
- englicol, los poli-(oxipropilen)-glicoles, el propan-1,3-  
 -diol, las poli-(epiclorohidrinás), el butan-1,2-, -1,3-,  
 -1,4- y -2,3-diol, los poli-(tetrahidrofuranos), el glicerol,  
 el 1,1,1-trimetilol-etano y el 1,1,1-trimetilol-propano,  
 5. el hexan-1,2,5-triol y el hexan-1,2,6-triol, el 3-hidroxi  
 metilpentan-2,4-diol, el pentaeritritol, el dipentaeritri-  
 tol, el manitol, el sorbitol y los aductos de óxidos de al-  
 quileno con los polioles mencionados, amoníacos o aminas,  
 como la dietanolamina y la tetrakis-(2-hidroxietyl)-etilen  
 10. diamina. Los óxidos de alquileno apropiados incluyen el óxi-  
 do de etileno, el óxido de propileno, y menos preferente-  
 mente, los óxidos de butileno, la epiclorohidrina y el te-  
 trahidrofurano. Si se desea, el alcohol polihídrico puede  
 tratarse con un óxido de alquileno (por ejemplo, el óxido  
 15. de propileno) y luego "redondearse" con un óxido de alqui-  
 leno diferente (como el óxido de etileno). Los ácidos mer-  
 captocarboxílicos preferidos para la esterificación son el  
 ácido tioglicólico y el ácido 2- y 3-mercaptopropiónico.

Se prefieren todavía los ésteres de las fórmulas

20.



25.



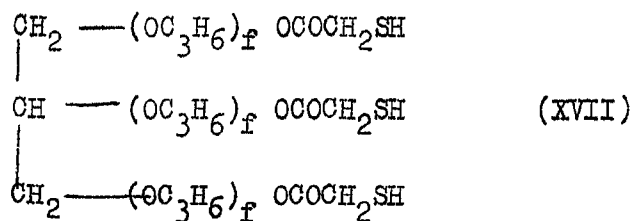
donde

10.  $f$  y  $j$  tienen el mismo significado que se les ha asignado antes,

mientras que

$m$  es 2 ó 3.

15. Los ésteres politióxicos más preferidos son los de la fórmula



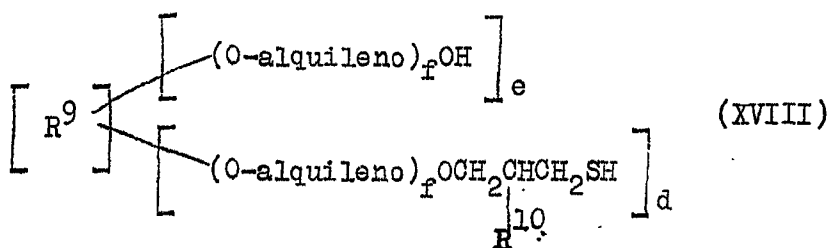
20. donde

$f$  tiene el mismo significado que se le ha atribuido antes,

con un peso molecular dentro del intervalo de 600 a 6.000.

Tales ésteres se hallan disponibles en el comercio.

25. También son aptos los éteres de la fórmula





donde

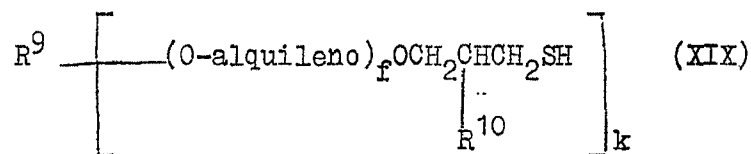
$R^{10}$  denota  $-OH$  ó  $-(O\text{-alquileo})_n OH$ ;

$R^9$ , "alquileo",  $d$ ,  $e$  y  $f$  tienen el mismo significado que se les ha atribuido antes; y

5.  $n$  es un número entero por valor de 1 a lo menos y puede tener valores diferentes en cada una de las  $d$  cadenas.

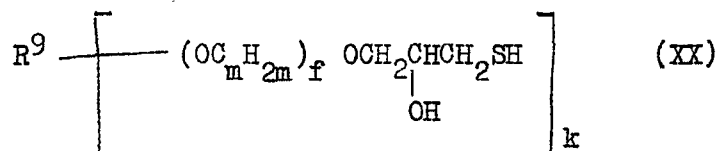
De estos éteres se prefieren aquellos que son también de la fórmula

10.



y se prefieren además los de la fórmula

15.

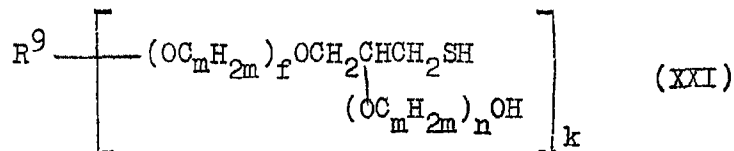


donde

20.  $R^9$ , "alquileo",  $f$ ,  $R^{10}$ ,  $k$  y  $m$  tienen el mismo significado que se les ha asignado antes.

Igualmente pueden usarse los éteres de la fórmula

25.



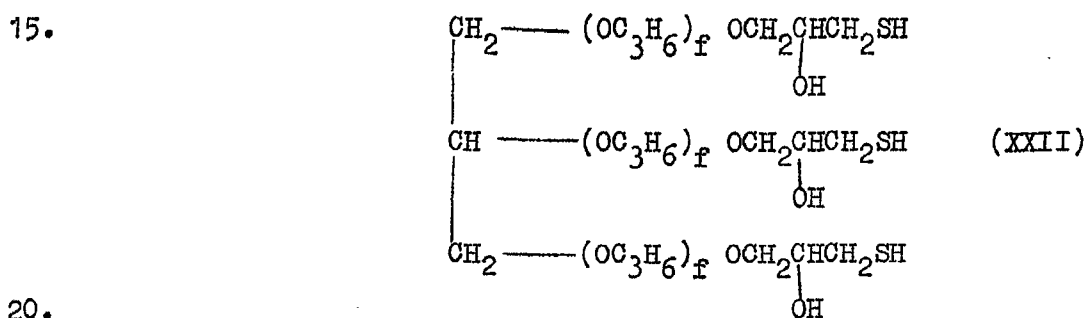
donde

$R^9$ ,  $k$ ,  $f$ ,  $n$  y  $m$  tienen el mismo significado que se les ha atribuido antes.



- Los éteres de la fórmula XVIII en que R<sup>10</sup> denota -OH pueden prepararse por eterificación de los grupos hidroxílicos de un aducto de un óxido de alquileo y de un alcohol polihídrico con epoclorohidrina y tratamiento del intermediario con sulfhidrato sódico para reemplazar el cloro por un grupo sulfhidrílico (véase la patente norteamericana 3.258.495 y las patentes británicas 1.076.725 y 1.144.761), mientras que los de la fórmula XVIII en que R<sup>10</sup> denota -(O-alquileo)<sub>n</sub>OH pueden prepararse tratando el mismo intermediario primeramente con óxido de alquileo y luego con sulfhidrato sódico (véase la patente británica 1.144.761).

Los éteres de mayor preferencia son los de la fórmula

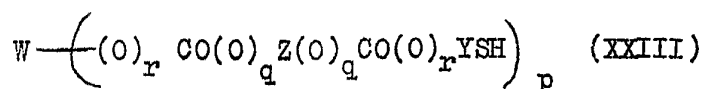


donde

f tiene el mismo significado que se le ha asignado antes,

- y en especial aquellos de estos éteres que tienen un peso molecular dentro del intervalo 700 a 6.000.

La segunda clase principal de polimercaptanos preferidos comprende los poliésteres de la fórmula media

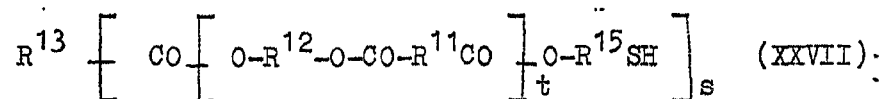
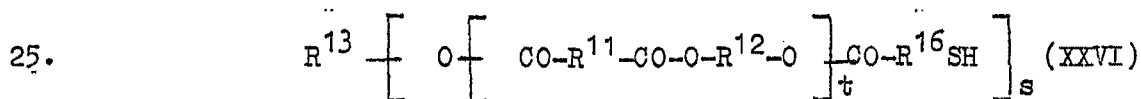
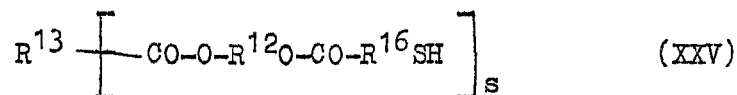
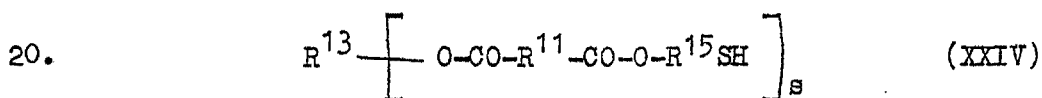


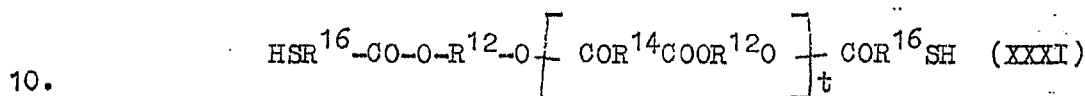
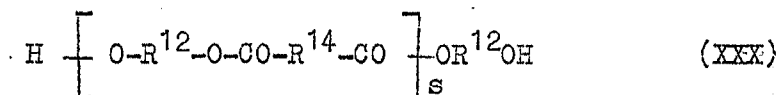
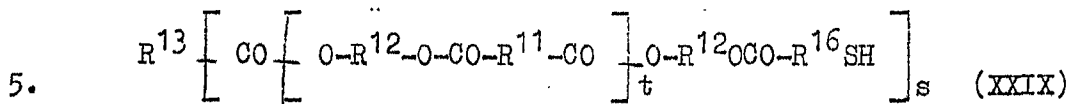
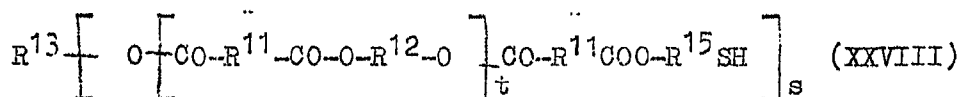


donde

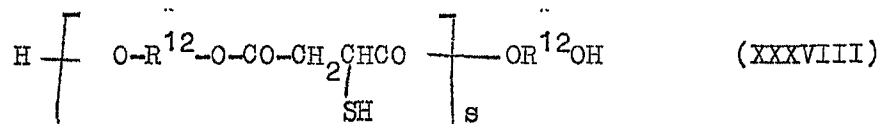
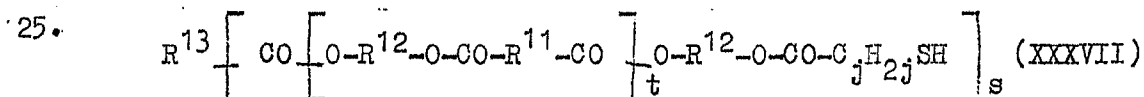
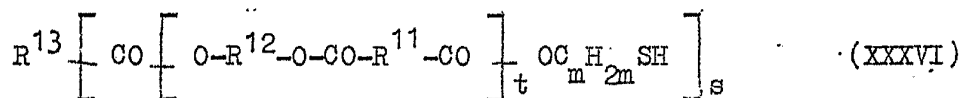
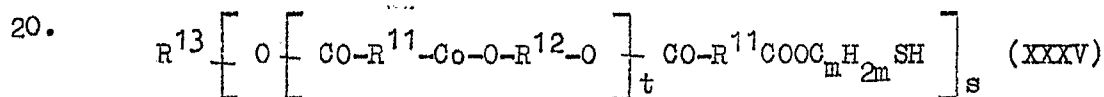
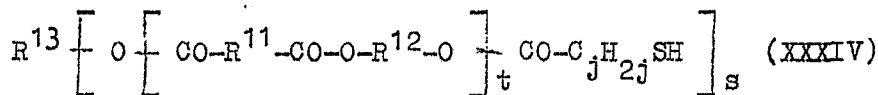
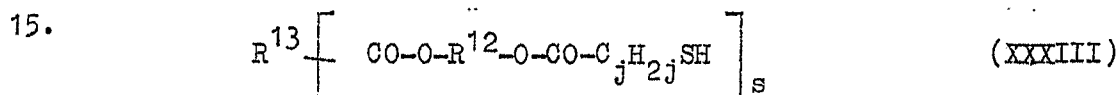
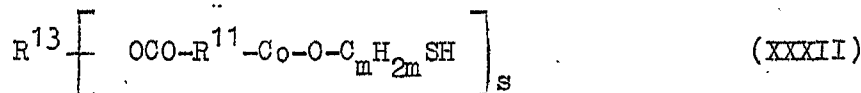
- $q$  y  $r$  son 0 ó 1, pero no son iguales;  
 $p$  es un número entero positivo por valor de 6 a lo sumo;  
 5.  $Z$  representa un radical orgánico divalente, ligado por un átomo de carbono o átomos de carbono respectivos a las unidades  $-O-$  ó  $-CO-$  indicadas;  
 $Y$  representa un radical orgánico divalente, ligado por un átomo de carbono o átomos de carbono respectivos al grupo  $-SH$  indicado y a las unidades  $-O-$  ó  $-CO-$  indicadas; y  
 10.  $W$  representa un radical orgánico que debe contener a lo menos un grupo  $-SH$  cuando  $p$  es 1, ligado por un átomo de carbono o átomos de carbono respectivos a las unidades  $-O-$  ó  $-CO-$  indicadas.  
 15.

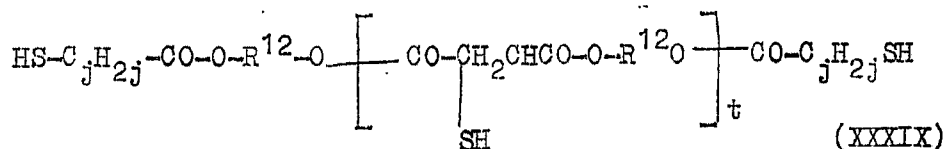
Más específicamente, las estructuras medias de los ésteres preferidos pueden representarse por una de las fórmulas





y en especial por una de las fórmulas:





5. donde
- j y m tienen el mismo significado que se les ha asignado antes;
- $\text{R}^{11}$  denota el radical de un ácido dicarboxílico alifático, cicloalifático o aromático después de desdoblar los dos grupos  $\text{-COOH}$ ;
10.  $\text{R}^{12}$  denota el radical de un diol alifático, aralifático o cicloalifático después de desdoblar los dos grupos hidroxílicos;
- $\text{R}^{13}$  denota un radical orgánico que contiene a lo menos dos átomos de carbono y que está ligado directamente por átomos de carbono respectivos a las cadenas indicadas de éster con terminación mercaptánica;
15.  $\text{R}^{14}$  denota el radical de un ácido dicarboxílico alifático, cicloalifático o aromático que contiene un grupo mercaptánico, después de desdoblar los grupos  $\text{-COOH}$ ;
20. t es un número entero por valor de 1 a lo menos;
- g es un número entero por valor de 2 a lo menos;
25.  $\text{R}^{15}\text{SH}$  denota el radical de un alcohol monomercaptomonohídrico después de desdoblar un grupo de hidroxilo alcohólico; y
- $\text{R}^{16}\text{SH}$  denota el radical de un ácido monomercaptomonocarboxílico después de desdoblar un grupo carboxílico.



De preferencia  $R^{11}$  denota:

- a) un grupo de hidrocarburo alifático saturado, con 2 a 10 átomos de carbono y que puede llevar un grupo -SH;
  - b) un grupo de hidrocarburo cicloalifático-alifático con 5 a 34 átomos de carbono, que puede contener insaturación etilénica;
  - o bien
  - c) un grupo de hidrocarburo arilénico mononuclear con 6 a 12 átomos de carbono.
10.  $R^{12}$  puede denotar una cadena de hidrocarburo alifático saturado, de 2 a 250 átomos de carbono, que puede estar substituída por grupos metílicos y por grupos -SH y que puede estar interrumpida por átomos de oxígeno etéreo y por grupos de carboniloxilo.
15.  $R^{13}$  puede denotar, cuando está directamente unido a una unidad -O-, una cadena de hidrocarburo alifático saturado, de 2 a 250 átomos de carbono, la cual puede estar substituída por grupos metílicos y por grupos -SH y puede estar interrumpida por átomos de oxígeno etéreo y por grupos de carboniloxilo;
20. y, cuando está unido directamente a una unidad -CO-:
- a) un grupo de hidrocarburo alifático saturado, de 2 a 10 átomos de carbono, que puede llevar un grupo -SH;
  - b) un grupo de hidrocarburo cicloalifático-alifático, de 5 a 51 átomos de carbono, que puede contener insaturación etilénica;
  - o bien
  - c) un grupo de hidrocarburo arilénico mononuclear, de 6 a 12 átomos de carbono.



Se entenderá que las fórmulas XXIV a XXXIX representan la estructura media de los ésteres. A causa de la esterificación incompleta, pueden hallarse también presentes otras sustancias.

5.

Los poliésteres pueden obtenerse por reacción, en cualquier orden de sucesión que se desee, de:

a) un ácido monomercaptomonocarboxílico o un alcohol monomercaptomonohídrico,

10.

b) un compuesto que contenga 2, pero no más de 2, grupos de hidroxilo alcohólicos; y

c) un compuesto que contenga a lo menos 3 grupos de ácido carboxílico.

15.

Si se desea, los componentes b) y c) pueden hacerse reaccionar para formar un éster con terminación hidroxílica o carboxílica, el cual se esterifica luego con a).

Estos ésteres pueden ser también los obtenibles por esterificación de:

d) un ácido monomercaptodicarboxílico con

20.

e) un compuesto que contenga a lo menos 2, pero no más de 6, grupos de hidroxilo alcohólicos, y optativamente,

f) un ácido dicarboxílico que carezca de grupos mercaptánicos o un anhídrido de un ácido de esta índole, o bien

25.

g) un ácido monocarboxílico, de preferencia un ácido monomercaptomonocarboxílico,

o bien

h) un alcohol monohídrico, de preferencia un alcohol monomercaptomonohídrico.



De la misma manera pueden emplearse los ésteres obtenibles por reacción, en el orden de sucesión que se quiera, de:

- a) un ácido monomercaptomonocarboxílico o un alcohol monomercaptomonohídrico,
5. i) un compuesto que contenga a lo menos tres grupos de hidroxilo alcohólicos por molécula y
- j) un compuesto que contenga 2, pero no más de 2, grupos de ácido carboxílico por molécula.

10. Como advertirán los expertos en la fabricación de poliéster, puede usarse un anhídrido carboxílico en lugar del respectivo ácido carboxílico, mientras que puede reemplazarse el alcohol por 1,2-epóxido, en cuyo caso un grupo epoxídico corresponde a un grupo de hidroxilo alcohólico
15. primario y un grupo epoxídico corresponde a un grupo de hidroxilo alcohólico secundario.

- Las sustancias (o los anhídridos respectivos) provistas de dos grupos de ácido carboxílico a lo menos y que pueden usarse como componente c), f) ó j) incluyen el
20. ácido succínico, el ácido adípico, el ácido ftálico, el ácido hexahidroftálico, el ácido sebácico, el ácido málico, el ácido cítrico, el ácido tricarbálico y el ácido piromelítico, lo mismo que los ácidos grasos etilénicamente insaturados, dimerizados y trimerizados, y sus anhídridos (cuando
  25. existan). Aunque se les puede usar, no se prefieren los ácidos dicarboxílicos insaturados etilénicamente.

Los ácidos monomercaptomonocarboxílicos utilizados como componente a) son de preferencia el ácido tioglicólico y el ácido 2- y 3-mercaptopropiónico.



Los alcoholes monomercaptomonohídricos utilizados como componente a) son de preferencia el 2-mercaptoetanol, el 1-mercaptopropan-2-ol y el 2-mercaptopropan-1-ol.

5. El ácido monomercaptodicarboxílico d) es preferentemente el ácido mercaptosuccínico ( $\text{HOOCCH}_2\text{CH}(\text{SH})\text{COOH}$ ).

Las sustancias que contienen a lo menos dos grupos de hidroxilo alcohólico (b, e, y) incluyen las que ya se han reseñado antes como alcoholes polihídricos apropiados para componer los compuestos de la fórmula XIV.

10. Los mono-1,2-epóxidos que pueden usarse en lugar de un alcohol dihidrico incluyen los reseñados antes y también los éteres glicidílicos de alcoholes o de fenoles, los compuestos N-glicidílicos y los ésteres glicidílicos de ácidos carboxílicos.

15. En lugar de alcoholes trihidricos y superiores pueden usarse alcoholes monoepoximonohídricos tales como el glicidol, o bien un diepóxido tal como un éter diglicidílico de un alcohol o un fenol.

20. A menudo es deseable, cuando se prepara un éster polimercaptánico para el uso en este invento, incorporar un compuesto monofuncional, tal como un ácido monocarboxílico g) o un alcohol monohídrico h) en calidad de terminador de cadena; y resulta especialmente ventajoso utilizar un compuesto que contenga un grupo mercaptánico. De este tipo de  
25. compuestos son ejemplos los ácidos monomercaptomonocarboxílicos y los alcoholes monomercaptomonohídricos y, más específicamente, el ácido tioglicólico, el ácido 2-mercaptopropiónico, el 2-mercaptoetanol y el 2-mercaptopropan-1-ol.

Los ésteres polimercaptánicos son en general subs

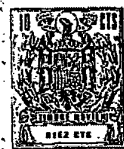


- tancias conocidas (véanse las patentes norteamericanas números 2.456.314, 2.461.920, 2.914.585 y 3.138.573; la patente francesa nº 1.503.633; y la patente británica nº 941.829). Se los puede preparar calentando los reactivos juntos en presencia de un catalizador, como un ácido fuerte (en especial, una resina cambiadora de aniones, ácido toluen-para-sulfónico o ácido sulfúrico al 50%), y de un disolvente inerte (como el tolueno, el xileno, el tricloroetileno o el percloroetileno) con el que pueda eliminarse en forma de azeótropo el agua formada en la reacción.
- 5.
- 10.

- El procedimiento de este invento proporciona fibras o prendas que, al ser lavadas en una máquina lavadora, retienen sus dimensiones originales y su forma original. El material tratado, además, se recupera bien del arrugamiento, lo cual es un atributo importante en las telas que se emplean para confeccionar pantalones, prendas que tienen fuerte tendencia a formar arrugas en las zonas de la rodilla y de la parte posterior de la rodilla. Como es lógico, la resistencia al arrugamiento constituye una ventaja importante en muchas otras prendas.
- 15.

- Los polienos y polimercaptanos utilizados, además de inhibir o prevenir el encogimiento por afieltramiento, inhiben o impiden el encogimiento por relajación que es un importante problema que afecta a los géneros de punto.
- 20.

- La expresión "material queratínoso", en la forma como se usa en toda esta descripción, incluye todas las formas de fibras queratínicas o telas y prendas hechas de ellas, por ejemplo, vellones, peinados, cinta de carda, borra de peinadora, filamentos, hilos, tejidos de pelo, tejidos sin tejer, tejidos de lanzadera y géneros de punto. En la ma-
- 25.



yoría de los casos se tratarán las telas o las prendas confeccionadas, aunque es perfectamente factible y en algunas circunstancias puede ser deseable aplicar el tratamiento antiencogible a las fibras en forma de peinados, por ejemplo. El material para tratar puede estar constituido enteramente por fibras queratinosas o por mezclas de éstas con material fibroso y filamentario sintético, como poliamidas, poliésteres y poli-(acrilonitrilo), y con material celulósico, incluida la celulosa regenerada. En general, sin embargo, el material debe contener a lo menos 30% en peso de fibras queratinosas y los mejores resultados se obtienen de ordinario con material que contenga prácticamente el 100% de fibras queratinosas.

El material queratinoso puede ser virgen o regenerado. De preferencia, aunque no necesariamente, es lana de oveja; puede ser también, por ejemplo, pelo de alpaca, cachemira, mohair, vicuña, guanaco, camello y llama o mezclas de éstos con lana de oveja.

De ordinario, el material queratinoso se trata simultáneamente con el polieno y el polimercaptano; pero está dentro del ámbito de este invento tratar el material con el polieno y el polimercaptano en cualquier orden de sucesión.

Muchos de los polienos y polimercaptanos que pueden usarse en el procedimiento de este invento son insolubles en el agua, pero pueden aplicarse en forma de dispersiones o emulsiones acuosas. Se les puede aplicar también a partir de disolventes orgánicos; por ejemplo, alcoholes, cetonas inferiores, tolueno y disolventes hidrocarbúricos



halogenados, en especial hidrocarburos clorados y/o fluorados, como los disolventes para la limpieza en seco tetracloruro de carbono, tricloroetileno y percloroetileno.

5. Las emulsiones acuosas que son vehículos convenientes para aplicar los polienos y los polimercaptanos comprenden :

I) un polieno y un polimercaptano tales como se han definido antes y, optativamente,

II) un agente emulgente y/o

10. III) un coloide protector, como la carboximetilcelulosa sódica, la hidroxietilcelulosa o los homopolímeros de éter metil-vinílico y sus copolímeros, por ejemplo con anhídrido maleico.

15. Las cantidades de polieno y polimercaptano que se usen dependen del efecto que se desee. La estabilización de los géneros de punto requiere ordinariamente de 1 a 10%; en las telas de lanzadera puede lograrse por lo general un nivel elevado de resistencia al encogimiento, resistencia al fruncido y resistencia substancial al arrugamiento con 20. cantidades bastante pequeñas; por ejemplo, hasta el 5%.

25. Sin embargo, cuando el material queratinoso comprende una masa de fibras sueltas o vinculadas de forma suelta, la cantidad de reactivos utilizada deberá ser suficiente para enlazar las fibras entre sí de modo que se forme un tejido sin tejer integro y autoconsistente. La cantidad de polimercaptano es de ordinario suficiente para suministrar de 0,8 a 1,2 grupos mercaptánicos por enlace doble etilénico del polieno. El tacto del material tratado dependerá, como es lógico, de las cantidades que se em -



pleno y también de las cantidades respectivas del polieno y el polimercaptano; las cantidades óptimas pueden determinarse fácilmente por simple experimentación.

Los efectos deseados no son plenamente obtenibles hasta que el polieno ha sido substancialmente curado. El curado se realiza en condiciones ácidas, neutras o alcalinas y típicamente con pH de 3 a 10. Suele ser deseable incluir un catalizador, y de ordinario este catalizador se añade al mismo tiempo que se aplican el polieno y el polimercaptano, aunque se le puede aplicar al material antes o después. La cantidad de catalizador puede variar dentro de amplios límites, típicamente de 0,1 a 20 % en peso calculado respecto al peso total que se emplee de polieno y polimercaptano.

Las substancias que se han hallado útiles como catalizadores incluyen las bases y los ácidos Bronsted orgánicos o inorgánicos o los catalizadores de radicales libres. Estos últimos son de aplicación general e incluyen los peróxidos y las persales orgánicos e inorgánicos, como el peróxido de benzóilo, el peróxido de hidrógeno, el hidroperoxido de butilo terciario, el peróxidocarbonato de diisopropilo y el persulfato amónico. Para los polienos que no contienen enlaces dobles etilénicos en posición alfa respecto a los grupos carboniloxílicos, pueden usarse también ácidos de Bronsted. Ejemplos de ácidos de esta índole apropiados son el ácido sulfúrico, el fosfórico y el clorhídrico, lo mismo que los ácidos sulfónico aromáticos, como el ácido toluen-para-sulfónico. Para los polienos preferidos, o sea los que tienen enlaces dobles etilénicos en posición alfa respecto a los grupos carboniloxílicos, pueden usarse



- bases de Bronsted. Ejemplos de éstas son las aminas primarias, secundarias y terciarias, como la trietilamina y la N-bencil-dimetilamina, y especialmente las alcanolaminas, como la mono-, la di- y la tri-etanolamina y las alquilen-
5. poliaminas, como la etilendiamina, la dietilentriamina, la trietilentetramina, la tetraetilempentamina, la propan-1,2-diamina, la propan-1,3-diamina y la hexametilendiamina; y asimismo los hidróxidos amónicos cuaternarios, como el hidróxido de tetrametilamonio, los hidróxidos inorgánicos
10. (en especial, el hidróxido sódico) y las sales inorgánicas de reacción alcalina como el fosfato trisódico, el carbonato sódico, el bicarbonato sódico, el pirofosfato sódico y el acetato sódico.

- El calentamiento facilita el curado y, si se requieren resultados especialmente rápidos, pueden aplicarse
15. temperaturas del orden de 35° a 180° C.

- El polieno y el polimercaptano, y asimismo el catalizador si se le emplea, pueden aplicarse al material queratinoso de las maneras convencionales. Por ejemplo, los
20. peinados y las telas de lana pueden impregnarse por fulardeo o sumersión en un baño, mientras que si han de tratarse prendas o piezas de indumentaria es conveniente rociarlas con soluciones o dispersiones del polieno y el polimercaptano, y más conveniente todavía voltearlas en tales
25. soluciones o dispersiones; para este último método resulta particularmente útil una máquina de limpieza en seco.

El polimercaptano y el polieno pueden aplicarse también a las fibras queratinosas por agotamiento de un medio acuoso. La expresión "agotamiento" tal como aquí se



5. usa significa tratar las fibras con una solución o emul -  
sión acuosa del polieno y el polimercaptano, separadamen -  
te o en mezcla, hasta que una proporción importante del  
polieno y el polimercaptano esté depositada sobre las fi -  
bras. Tal tratamiento puede aplicarse antes o después de  
la tinción o simultáneamente con ésta, valiéndose de un  
colorante aniónico que se agote sobre la lana. El agota -  
miento puede efectuarse con pH del orden de 2 a 10, y es -  
pecialmente de 4 a 8, y con cualquier temperatura desde  
10. la del ambiente (o sea 20° C) hasta 100° C, pero general -  
mente no más de 50° C, y queda completado normalmente al  
cabo de 1 a 2 horas.

15. Si se necesita un tratamiento contra el encogi -  
miento, de ordinario es más conveniente aplicar el polieno  
y el polimercaptano a la tela, aunque, como ya se ha ex -  
puesto antes, se los puede aplicar a peinados y también a  
cinta de carda o a filamento.

20. La tela puede ser alisada antes o después del  
tratamiento con el polieno y el polimercaptano y de este mo -  
do, la tela, además de conservar prácticamente sus dimen -  
siones originales, retendrá también su aspecto liso y pla -  
no durante el uso y después del lavado. Como es lógico, el  
alisamiento puede no ser necesario, ni siquiera deseable,  
con ciertos tipos de paño. El alisamiento se realiza nor -  
malmente tratando la tela con vapor, ya sea a presión so -  
breatmosférica, ya sea a la presión atmosférica, en presen -  
cia de humedad y de un agente fijador y mientras se mantie -  
ne la tela en estado liso; también puede efectuarse apli -  
cando un agente reductor y un agente hinchador y manteniend



do la tela en estado plano durante el lavado con exceso de reactivos. En otro método, se impregna el material con un agente hinchador (por ejemplo, urea) y un carbonato de alcanolamina (por ejemplo, carbonato de dietanolamina), se

5. seca y luego se semidecatiza. Si se desea, la tela puede fijarse en presencia del polieno y el polimercaptano, con lo cual se realizan simultáneamente los tratamientos de fijación y de resistencia al encogimiento.

Si se desea un efecto de planchado duradero, se

10. le puede lograr de diversas maneras.

Un método consiste en tratar el material con el polieno y el polimercaptano, confeccionar con el material prendas o piezas de indumentaria e insertar en éstas pliegues, utilizando agentes reductores, bases o vapor recalentado

15. como agentes de fijación y efectuando el curado antes o después de insertar los pliegues. Un método preferido consiste en tratar la pieza de indumentaria confeccionada, a la que se han impartido ya los fruncidos o plisados, con el polieno y el polimercaptano disueltos en un disolvente orgánico;

20. en este método es mejor la aplicación a partir de un disolvente orgánico, pues el tratamiento con composiciones acuosas tiende a producir la desaparición de pliegues ya formados en la tela. Otro método para producir fruncidos o plisados de planchado duradero consiste en impregnar la tela

25. con el polieno y el polimercaptano en la zona donde debe establecerse un pliegue, realizar el pliegue y mantener la tela en esta posición mientras se aplican calor y presión.

Un método para alisar y hacer inarrugables las

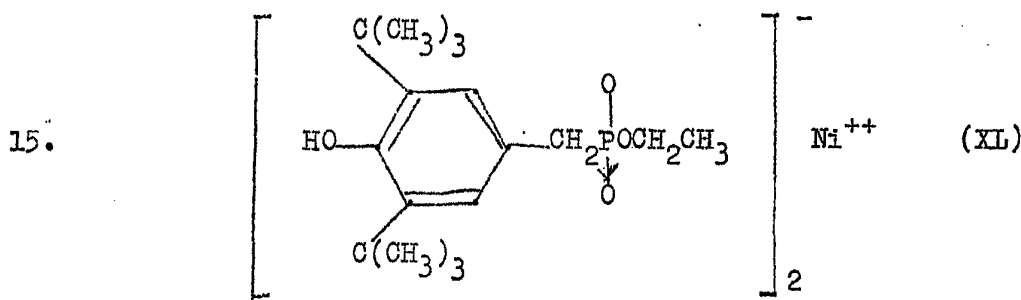


- telas queratinosas consiste en tratar la tela con un agente de fijación y alisarla por calentamiento mientras está húmeda, impregnarla con el polieno y el polimercaptano a partir de un medio acuoso o de varios medios acuosos, se-  
5. car la tela y curar el polieno por medio del polimercaptano. Por último, se confeccionan con la tela las prendas y se establecen en éstas los plisados o fruncidos, si se desea, por vaporización en presencia de un agente fijador, como el sesquisulfito de monoetanolamina.
10. Las telas, y en especial los géneros de punto de lana cardada, pueden enfurtirse por volteo en un disolvente para la limpieza en seco que contenga el polieno y el polimercaptano más una cantidad regulada de agua.
- Los polienos y polimercaptanos utilizados en el  
15. procedimiento de este invento pueden emplearse en asociación con agentes antimaculantes, antiestáticos, bacterioces-  
táticos, antiputrefacientes, ignífugos y humectantes, repelentes del agua (como la cera de parafina) y agentes aclaradores fluorescentes.
20. Si el efecto antiencogible o de planchado duradero se deteriora con la exposición prolongada a la luz del material queratinoso tratado, lo que podría ocurrir, particularmente si el polieno y/o el polimercaptano contuviesen cadenas poli-(oxialquilénicas), es deseable incorporar un  
25. estabilizador antiactínico. Los estabilizadores apropiados incluyen los compuestos que tienen a lo menos un grupo de hidroxilo fenólico y a lo menos un grupo alquílico o alcoxílico de 1 a 8 átomos de carbono en el mismo anillo bencénico, y especialmente los compuestos que tienen de 1 a 4



anillos bencénicos, uno de los cuales, a lo menos, lleva un grupo de hidroxilo fenólico en posición orto respecto a un grupo alquílico o alcoxílico de dicha índole. Ejemplos espe

5. cíficos de estabilizadores apropiados son, entre otros, el 1,1-bis-(3,5-di-tercibutil-2-hidroxifenil)-butano, el 1,1-bis-(3-tercibutil-4-hidroxifenil)-butano, el bis-(3-tercibutil)-2-hidroxi-5-etilfenil)-metano, el 1,1-bis-(2-tercibutil-4-hidroxi-6-metilfenil)-butano, el sulfuro de bis-(3-tercibutil-4-hidroxi-6-metilfenilo), el 3-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)-propionato de octadecilo, el tetrakis-(3-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)-propionato) de pentaeritritilo y los complejos de níquel de la fórmula
- 10.



20. De ordinario se emplea alrededor de 0,1 a 5 % en peso del estabilizador, calculado respecto al peso del polieno que contiene poli-(oxialquileno) y/o el polimercaptano.

25. Los ejemplos que siguen ilustran el invento, A menos que se advierta otra cosa, las partes y los porcentajes se entienden en peso y las temperaturas están expresadas en grados centígrados.

En esta descripción de la preparación de ciertos polienos y polimercaptanos :

"Poliol I" denota un aducto de glicerol-óxido de pro-



propileno de peso molecular medio 4.000.

"Poliol II", "Poliol III", "Poliol IV", "Poliol V" y "Poliol XIII" son aductos semejantes de peso molecular medio 4.800, 700, 3.000, 600 y 1.000, respectivamente.

5. "Poliol VI" es un aducto de glicerol y óxido de propileno, redondeado con óxido de etileno y que tiene un peso molecular medio de 5.000.

"Poliol VII" es un aducto de hexan-1, 2, 6-triol y óxido de propileno, de peso molecular medio 1.500.

10. "Poliol VIII" es un aducto de pentaeritritol y óxido de propileno, de peso molecular medio 4.000.

"Poliol IX" es un aducto de 1, 1, 1-trimetilolpropano y óxido de propileno, de peso molecular medio 4.040.

15. "Poliol X" es un aducto de butan-1,4-diol con tetrahidrofurano, de peso molecular medio 1.000.

"Poliol XI" es un aducto de etilendiamina con óxido de propileno, de peso molecular medio 500.

"Poliol XII" es semejante al "Poliol VIII" y tiene un peso molecular de 650.

20. "Poliol XIV", "Poliol XV", "Poliol XVII" y "Poliol XX" son poli-(oxipropilen)-glicoles de peso molecular medio 425, 750, 1.000 y 2.000 respectivamente.

"Poliol XVI", "Poliol XVII" y "Poliol XIX" son poli(Oxietilen)-glicoles de peso molecular medio 600, 400 y 300, respectivamente.

#### Polimercaptano A.

Se calentó en reflujo y con agitación, en atmósfera de nitrógeno, una mezcla de 800 g (0,2 mol-g) de polioliol I, 55,2 g (0,6 mol-g) de ácido tioglicólico, 5 g de



ácido toluen-para-sulfónico y 350 cc de tolueno. El agua formada durante la reacción (10,8 cc, 0,6 mol-g) se eliminó en forma de su azeótropo con tolueno. Luego se enfrió la mezcla, se la lavó con agua y se separó la fase orgánica.

5. Eliminando de ésta el disolvente en vacío, quedaron 693 g (94 % del rendimiento teórico) del tris-(tioglicolato) deseado ("Polimercaptano A"), que tiene un contenido de tiol de 0,59 equivalentes/kg.

Polimercaptano B.

10. Este es un éter poli-(2-hidroxi-3-mercaptopropílico) preparado a partir de poliol II, epíclorohidrina y sulfohidrato sódico (patente norteamericana 3.258.495). Tiene un contenido de tiol de 0,32 equivalentes/kg.

Polimercaptano C.

15. Se preparó de la misma manera que el polimercaptano A, pero utilizando 0,4 mol-g de ácido tioglicólico. El polimercaptano C es pues el bis-(tioglicolato) del poliol I trihídrico.

Polimercaptanos D a L.

20. Se prepararon de manera semejante a la del polimercaptano A por esterificación completa con ácido tioglicólico de los polioles III a XI, respectivamente. En el caso de los politioles G a L, se utilizó el percloroetileno en lugar del tolueno; y en el caso del politiol L, no se utilizó catalizador.
- 25.

Polimercaptano M.

Es el tris-(2-mercaptopropionato) del poliol I hecho de la misma manera que el polimercaptano A.

Polimercaptano N.



- Se calentó en reflujo, en atmósfera de nitrógeno, una mezcla de 1,1,1-trimetilolpropano (26,8 g) polioxipropilenglicol de peso molecular medio 425 (170 g), ácido adípico (58,4 g), ácido tioglicólico (55,2 g), ácido toluenpara-sulfónico (3 g) y percloroetileno (350 cc). El agua formada durante la reacción (25 cc) se eliminó en forma de su azeótropo con percloroetileno. Se enfrió la mezcla, se la lavó con agua, se separó la fase orgánica y se evaporó el disolvente, lo que dejó el polimercaptano N (278,9 g), que tiene un contenido de tiol de 1,88 equivalentes/kg.

Los otros ésteres reseñados en la Tabla I se prepararon de manera semejante .

TABLA I

15.	Polimercaptano	Substancia	Componentes	Relación molar	Contenido de tiol (equivalentes/kg)
	O	glicerol ácido adípico butan-1,4-diol ácido tioglicólico		1 4 4 3	2,35
20.	P	ácido linoleico trimerizado + poliol XIV ácido tioglicólico		1 3 3	1,09
	Q	poliol IV ácido mercaptosuccínico n-pentanol		1 3 3	0,83
25.	R	poliol IV ácido adípico 2-mercaptoetanol		1 3 3	0,62
	S	Poliol XVII ácido mercapto succínico ácido tioglicólico		3 2 2	1,15



TABLA I (Cont.)

Polimer- captano	Substancia	Componentes	Relación molar	Contenido de tiol (equiva- lentes/kg)
5.	T	hexan-1, 2, 6-triol ácido linoleico dimerizado ++ hexan-1,6-diol ácido tioglicólico	1 5 4 2,5	0,94
	U	ácido linoleico trimerizado butan-1,4-diol ácido tioglicólico	1 3 3	1,64
10.	V	poliol III ácido adípico butan-1,4-diol ácido tioglicólico	1 3 3 3	1,78
15.	W	hexan-1, 2, 6-triol ácido linoleico dimerizado poliol XIV ácido tioglicólico	1 2 2 3	0,99
	X	glicerol ácido adípico poliol XVIII ácido tioglicólico	1 2 2 3	2.07
20.	Y	1,1,1-trimetilolpropano ácido succínico alcoholes diprimarios mixtos +++ ácido tioglicólico	1 4 4 3	0,82
	Z	ácido linoleico trimerizado butan-1,4-diol ácido 3-mercaptopropiónico	1 3 3	2.11
25.	A <sub>1</sub>	1,1,1-trimetilolpropano ácido adípico poliol XIV ácido 3-mercaptopropiónico	1 2 2 3	1,95
	B <sub>1</sub>	1,1,1-trimetilolpropano ácido adípico 2,2-bis-(p-hidroxipropoxi)-fenil)- propano ácido tioglicólico	1 2 2 3	1,63



TABLA I (Cont.)

Polimer- captano	Substancia	Componentes	Relación molar	Contenido de tiol (equiva- lentes/kg)
5.	G <sub>1</sub>	glicerol ácido adípico poliol XIV ácido tioglicólico	1 4 4 3	1,10
10.	D <sub>1</sub>	Poliol III ácido adípico 2,2-bis-(p-hidroxipropoxi)- fenil)-propano ácido tioglicólico	1 3 3 3	1,36
	E <sub>1</sub>	ácido linoleico trimerizado poliol XIX ácido tioglicólico	1 3 3	0,85
15.	F <sub>1</sub>	poliol IV anhídrido succínico 2-mercaptoetanol	1 3 3	0,48
	G <sub>1</sub>	poliol XII ácido linoleico dimerizado 2-mercaptoetanol	1 4 4	
20.	H <sub>1</sub>	glicerol anhídrido ftálico butan-1,4-diol ácido tioglicólico	1 4 4 3	
	J <sub>1</sub>	poliol XX ácido mercaptosuccínico	11 10	0,40
25.	K <sub>1</sub>	poliol XIV ácido mercaptosuccínico	11 10	1,65
	L <sub>1</sub>	butan-1,4-diol ácido mercaptosuccínico	6 5	3,98
	M <sub>1</sub>	alcoholes diprimarios mixtos ácidos mercaptosuccínico ácido tioglicólico	2 1 2	1,79



TABLA I (Cont.)

Polimercaptano	Substancia	Componentes	Relación molar	Contenido de tiol (equivalentes/kg)
5. N <sub>1</sub>	poliol XIV	ácido mercaptosuccínico	11	0,93
		ácido adípico	6	
		ácido acético	4	
			2	

+) - El ácido linoleico trimerizado, que tiene un peso molecular medio de 800 aproximadamente y un contenido de carboxilo de 3,4 equivalentes/kg aproximadamente, se obtuvo de la Unilever-Emery N.V., Gouda, Holanda, con la designación de "Trimer acid Empol 1043".

15. ++) - El ácido linoleico dimerizado, obtenido de la misma fuente con la designación de "Dimer acid Empol 1022", tenía un peso molecular medio de 570 aproximadamente y un contenido de carboxilo de 3,4 equivalentes/kg aproximadamente.

20. ++++) - Los alcoholes diprimarios mixtos tenían un peso molecular medio de 700 aproximadamente y un índice de hidroxilo de 155-165. Se preparan por hidrogenación catalítica de ésteres metílicos de ácidos grasos aromático-alifáticos de cadena larga que son aductos de Diels-Alder del estireno con ácidos insaturados etilénicamente (tales como el ácido linoleico).

25. Estos alcoholes se obtuvieron, con la designación de "Comerginol 65", de la Bibby Chemicals Ltd., Liverpool, Inglaterra.

Polimercaptano O<sub>1</sub>.

Se preparó de la misma manera que el polimercaptano A, pero a partir del poliol V.

Polimercaptano P<sub>1</sub>.

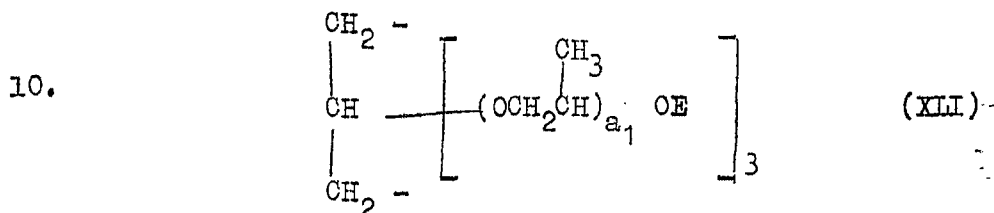


Es el bis-(tioglicolato) del poliol XIV.

Los poliésteres utilizados se prepararon de la manera siguiente :

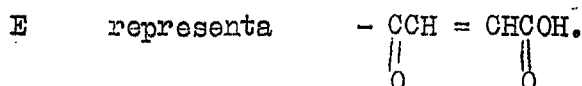
Polioléfina A.

5. Se agitó a 120° por 100 minutos una mezcla de poliol I (200 g), anhídrido maleico (14,7 g) y N-bencildimetilamina (2 g). El producto, polioléfina A, tiene esencialmente la fórmula



donde

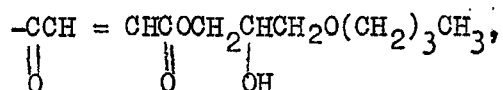
15.  $a_1$  es un número entero por un valor medio de 22,3 y



Poleoléfina B.

20. A 536,5 g de la polioléfina A, hecha de la manera que se ha expuesto antes, se añadió a 120° y agitando éter n-butyl-glicídílico de un contenido de epóxido de 7,1 equivalentes/kg (49 g, o sea en proporción 0,9 molar) y se prosiguió la agitación a 120° por 100 minutos, al cabo de cuyo tiempo el contenido de epóxido del producto había descendido hasta 0.
- 25.

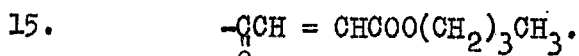
La poleoléfina B corresponde fundamentalmente a la fórmula XLI en la que R representa





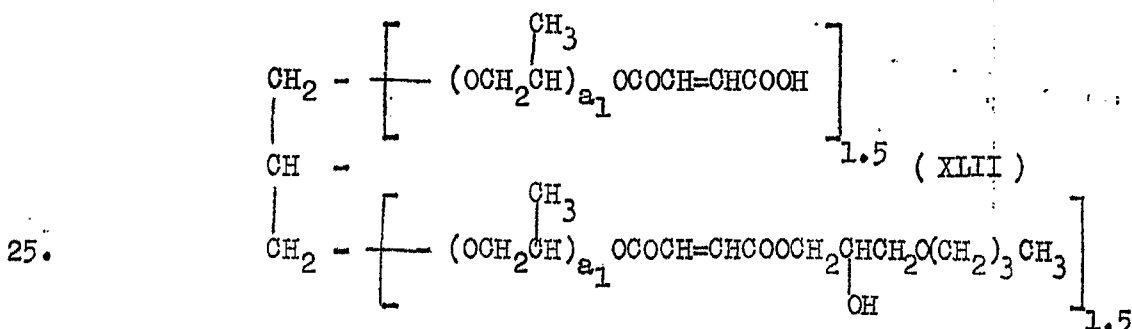
pero contiene, por molécula media, 0,1 mol de poliolefina A.  
Poliolefina C.

5. Se agitó a 120° durante 90 minutos una mezcla de poliol I (1 kg), anhídrido maleico (73 g) y trietilamina (10 g). A esta mezcla se añadieron luego tolueno (200 cc), n-butanol (100 cc) y monohidrato de ácido toluen-para-sulfónico (27 g) y se calentó el conjunto en reflujo mientras se eliminaba azeotrópicamente el agua formada. Cuando se hubieron recogido 14 cc de agua, se interrumpió el reflujo y se añadió más tolueno. Luego se lavó la solución tres veces con agua, se la secó sobre sulfato de magnesio, se la filtró y se eliminó el disolvente por evaporación bajo presión reducida, lo que dejó el producto deseado, que corresponde fundamentalmente<sup>a</sup> la fórmula XLI en que E representa



Poliolefina D.

20. Se preparó como la poliolefina B, pero utilizando 26,5 g (o sea proporción 0,5 molar) de éter n-butyl-glicídilico. La poliolefina D puede representarse pues por la fórmula media



donde

$a_1$  es un número entero por valor medio de 22.3

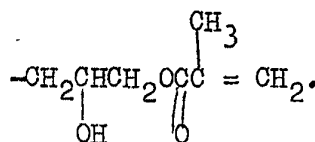


Poliiolefina E.

5. Se agitaron a 120° durante 3 horas el éter triglicídico del poliol I (que tiene un contenido de epóxido de 0,58 equivalentes/kg) (200 g), ácido metacrílico (10 g), trietilamina (2 g) e hidroquinona (0,2 g). Al cabo de dicho tiempo, el contenido de epóxido de la mezcla había descendido hasta 0.

La poliiolefina E corresponde fundamentalmente a la fórmula XII en que E representa

10.



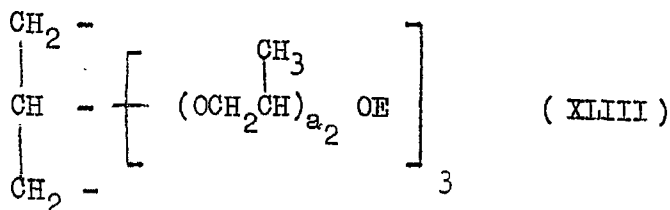
Poliiolefina F.

15. Se agitaron a 80° por 2 horas y luego a 120° por tres horas el éter triglicídico del poliol III (que tiene un contenido de epóxido de 2,7 equivalentes/kg) (500 g), ácido metacrílico (116 g), trietilamina (6 g) e hidroquinona (0,5 g). Al cabo de dicho tiempo el contenido de epóxido de la mezcla había descendido hasta 0.

20.

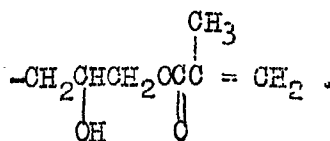
La poliiolefina F corresponde fundamentalmente a la fórmula

25.



donde

$a_2$  es un número entero por valor medio de 3,5 y E representa

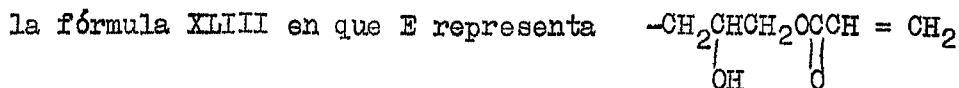


Poliiolefina G.-

5. A una solución agitada de poliol I (200 g) y trietilamina (22 g) en acetona seca (200 g) se añadió cloruro de acrilóilo recién destilado (20 g). Se agitó la mezcla a la temperatura del ambiente por una hora y luego se calentó en reflujo durante 5 horas. A continuación se la filtró, se añadió para-metoxifenol (0,2 g) para inhibir la polimerización y se evaporó el disolvente bajo presión reducida. La poliiolefina G. corresponde fundamentalmente a la fórmula XII en que E representa
10. 
$$-\text{O}-\underset{\text{O}}{\underset{||}{\text{C}}}-\text{H}=\text{CH}_2$$

Poliiolefina H.-

15. Se agitaron conjuntamente a 80° ácido acrílico (39 g), trietilamina (2,4 g) e hidroquinona (0,2 g), mientras se añadía en el curso de 75 minutos el éter triglicídico del poliol III (200 g). Se agitó la mezcla a 80° por una hora más y luego por tres horas a 120°, y al cabo de dicho tiempo el contenido de epóxido del producto había descendido a 0.
20. La poliiolefina H corresponde fundamentalmente a la fórmula XIII en que E representa



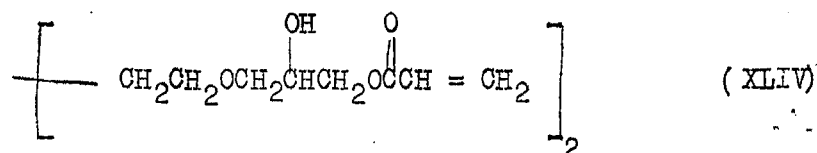
25. Poliiolefina I.-

Se calentaron a 120°, con agitación, éter diglicídico de butan-1,4-diol, de un contenido de epóxido de 7,8 equivalentes/kg (100 g), 1 g de trietilamina y 0,1 g



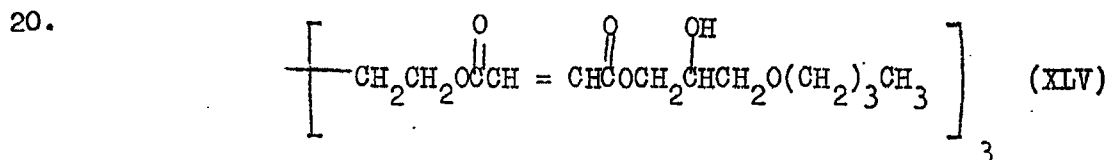
de hidroquinona y se añadieron en el curso de una hora 56,2 g de ácido acrílico. Se mantuvo la mezcla a 120° por dos horas más, con lo que el contenido de epóxido del producto resultó nulo.

5. La poliolefina I corresponde fundamentalmente a la fórmula



10. Poliolefina J.-

Se mezclaron butan-1,4-diol (180 g), anhídrido maleico (392 g) y trietilamina (10 g), con lo cual la temperatura de la mezcla subió rápidamente hasta 95° a causa de una reacción exotérmica. La mezcla se solidificó al ser enfriada hasta 80°. A continuación se añadió éter n-butyl-glicídico, de un contenido de epóxido de 7,1 equivalentes/kg (500 g), y se calentó la mezcla a 120° por 100 minutos. El residuo, poliolefina J, corresponde fundamentalmente a la fórmula

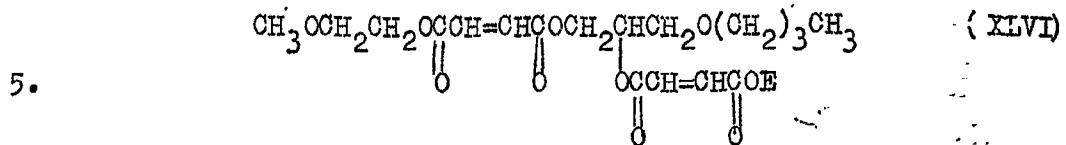


- Poliolefina K.-

25. Se calentaron conjuntamente a 120° por 100 minutos éter monometílico de etilenglicol (76 g), 98 g de anhídrido maleico y 3 g de N-bencildimetilamina, se añadió luego éter n-butyl-glicídico (141 g) y se prosiguió el calentamiento a 120° por dos horas más. Después de enfriar la mezcla hasta 60°, se añadieron 98 g de anhídrido maleico y



se continuó calentando a 120° por dos horas todavía. El producto, poliolefina K, corresponde fundamentalmente a la fórmula



donde E representa -H.

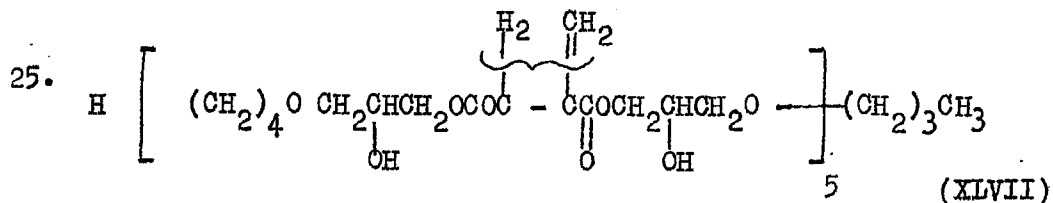
Poliolefina I.-

10. Se obtiene calentando 208 g de la poliolefina K con 70 g de éter n-butyl-glicidílico a 120° durante 100 minutos. Corresponde fundamentalmente a la fórmula XLVI en que E representa  $-\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ .

$$\begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ -\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3 \end{array}$$

Poliolefina M.-

15. Se mezclaron y calentaron a 120° éter diglicidílico de butan-1,4-diol, de un contenido de epóxido de 7,4 equivalentes/kg (108 g), ácido itacónico (65 g), éter n-butyl-glicidílico (28,1 g), N-bencildimetilamina (2 g) e hidroquinona (0,2 g), con lo que se inició una reacción exotérmica que hizo subir la temperatura de la mezcla hasta 250°. Se enfrió el producto rápidamente hasta 120° y se le calentó a esta temperatura por una hora. La poliolefina M corresponde fundamentalmente a la fórmula

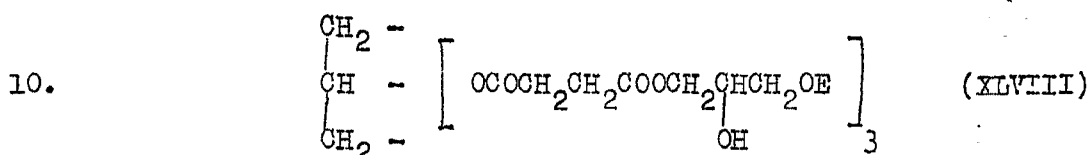


Poliolefina N.-

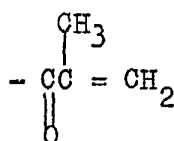
Se calentaron a 120° por una hora glicerol (92 g)



anhídrido succínico (300 g) y N-bencildimetilamina (4 g), se mezclaron luego metacrilato de glicidilo (426 g), N-bencildimetilamina (4 g) e hidroquinona (0,8 g) y se añadió esta mezcla a la mezcla anterior en el curso de 50 minutos, mientras se mantenía la temperatura a 120°. Por último, se prosiguió el calentamiento a esta temperatura por 70 minutos más. La poliolefina N corresponde fundamentalmente a la fórmula

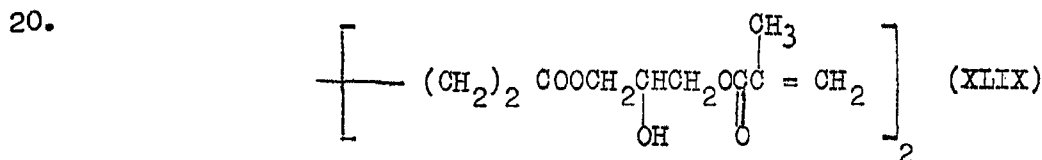


donde E representa



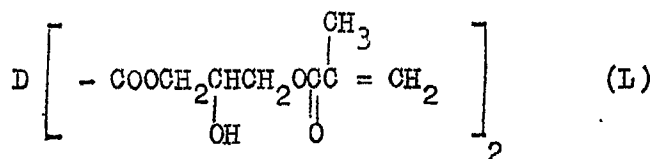
15. Poliolefina O.-

Se calentaron a 120° durante 2 ½ horas ácido adipico (30 g), metacrilato de glicidilo (58,2 g), trietilamina (1 g) e hidroquinona (0,1 g). El producto, poliolefina O, corresponde fundamentalmente a la fórmula



Poliolefina P.-

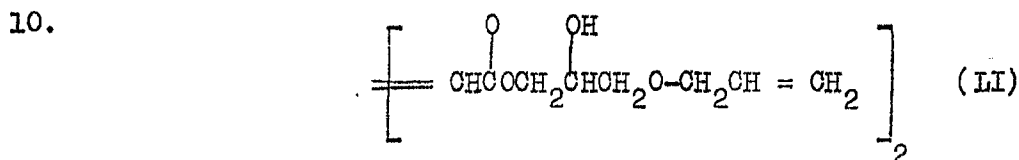
25. Se prepara de la misma manera que la poliolefina O, a partir de 570 g de "Dimer acid Empol 1022" y 284 g de metacrilato de glicidilo, utilizando 8,5 g de trietilamina y 1 g de hidroquinona y calentando por 1 ¾ horas. Corresponde fundamentalmente a la fórmula



donde D es el radical  $\text{C}_{34}\text{H}_{62}$  del ácido linoleico dimerizado después de desdoblar ambos grupos carboxílicos.

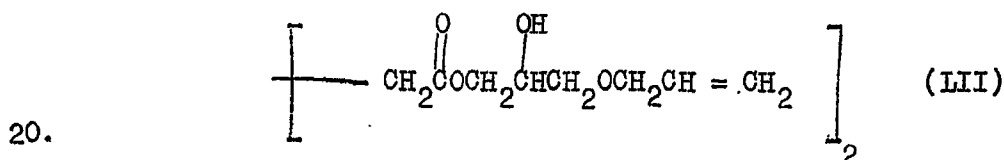
5. Poliiolefina Q.-

Se prepara calentando 116 g de ácido maleico, 228 g de éter alil-glicídico, 3 g de tretilamina y 0,3 g de hidroquinona a 120° durante 1½ horas. Corresponde fundamentalmente a la fórmula



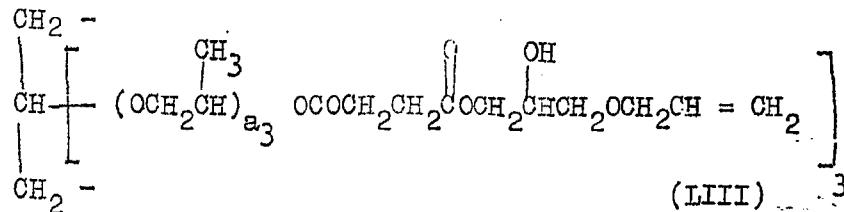
Poliiolefina R.-

15. Se prepara calentando a 120° durante 2 horas 59g de ácido succínico, 114 g de éter alil-glicídico y 1,73 g de N-bencildimetilamina. Corresponde fundamentalmente a la fórmula



Poliiolefina S.-

25. Se calienta a 120° por dos horas poliioleol XIII (333 g), anhídrido succínico (100 g) y N-bencildimetilamina (4,3 g). Luego se enfría hasta 60° mientras se añaden éter alil-glicídico (114 g) y N-bencildimetilamina (1 g), y se calienta la mezcla a 120° por dos horas más. La poliiolefina S corresponde fundamentalmente a la fórmula



5. donde  $a_3$  es un número entero por un valor medio de 5,2.

Polioléfina T.-

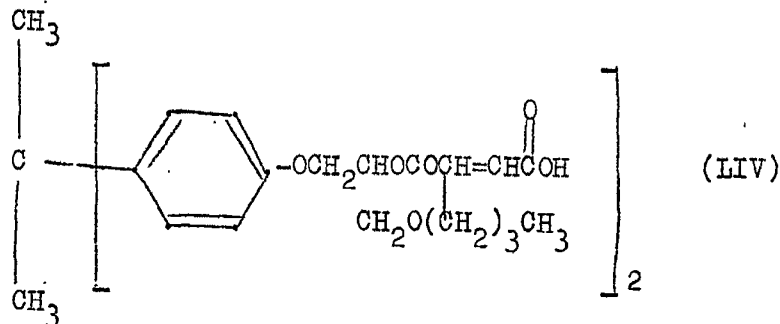
Se prepara de manera semejante a partir de glicerol (92 g), anhídrido succínico (300 g) y N-bencildimetilamina (4 g) y luego 342 g de éter alil-glicídílico y 3 g de N-bencildimetilamina. Corresponde fundamentalmente a la fórmula XLVIII en que E representa  $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ .

10.

Polioléfina U.-

Se calientan a  $120^\circ$  durante una hora 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano (114 g), éter n-butil-glicídílico (130 g) y N-bencildimetilamina (2 g) y luego se enfría la mezcla hasta  $70^\circ$ . Se añade anhídrido maleico (98 g) y se prosigue el calentamiento a  $120^\circ$  por 100 minutos. La polioléfina U corresponde fundamentalmente a la fórmula

15.



20.

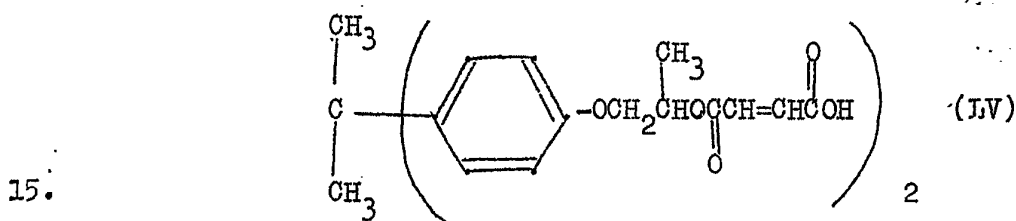
25.

Polioléfina V.-

Se calienta a temperatura de reflujo ( $61^\circ$ ) con óxido de propileno (30,5 g) 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano (114 g). Se añade una solución acuosa al 40% de sosa

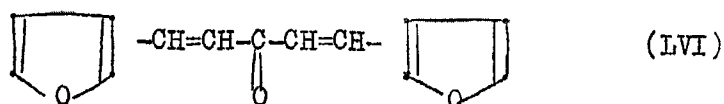


5. cáustica (0,57 g) y se deja proseguir la reacción por 50 minutos, en cuyo tiempo la temperatura asciende hasta 66°. Se añade más solución de sosa cáustica al 40% (0,57 g) y se calienta la mezcla en reflujo por dos horas todavía, con lo cual la temperatura asciende hasta 100°. Se añade óxido de propileno (30,5 g) y se continua el reflujo por 4 horas todavía, en cuyo tiempo la temperatura sube hasta 140°. Se enfría la solución hasta 100°, se añaden anhídrido maleico (98 g) y N-bencildimetilamina (2,75 g) y se calienta la
10. mezcla a 120° por 100 minutos. La poliolefina V corresponde fundamentalmente a la fórmula



Poliolefina W.-

20. Se enfría hasta 3° solución acuosa al 4% de sosa cáustica (50 cc). Se mezclan furfuraldehído (97 g) y acetona (29 g) y se añade la mezcla despacio, en el curso de una hora y mientras se mantiene la temperatura a 10-16°. Se mantiene todavía esta temperatura por 1½ horas más y luego se deja reposar la mezcla por una noche, lo que hace que se deposite un sólido cristalino de color amarillo.
25. Se separa este sólido por filtración, se le lava con ácido acético diluido (al 2%) y luego con agua destilada hasta pH neutro y por último se le seca en estufa de vacío, a 35°. La poliolefina W corresponde fundamentalmente a la fórmula



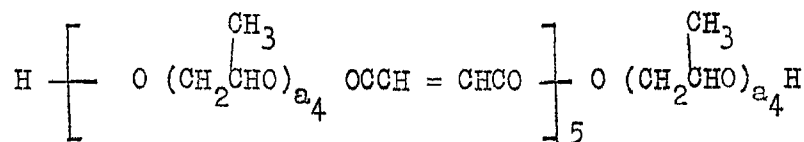
5. Poliiolefina X.-

Es el ortoftalato de dialilo.

Poliiolefina Y.-

Se agitan conjuntamente y se calientan en reflujo (170°) por una hora poliol XV (300 g) anhídrido maleico (32,66 g) y xileno (66,7 g). Se enfría la solución hasta 150°, se añaden 3,33 g de ácido toluen-para-sulfónico y se vuelve a calentar en reflujo, mientras el agua liberada en la esterificación se excluye por destilación azeotrópica utilizando un colector de Dean y Stark. Se somete la mezcla a reflujo por 3½ horas, con lo que se recogen 6 cc de agua, se enfría la solución hasta 50°, se la neutraliza con solución acuosa de bicarbonato potásico, se eliminan por destilación el agua y el xileno y se filtra el residuo.

La poliiolefina Y corresponde fundamentalmente a la fórmula



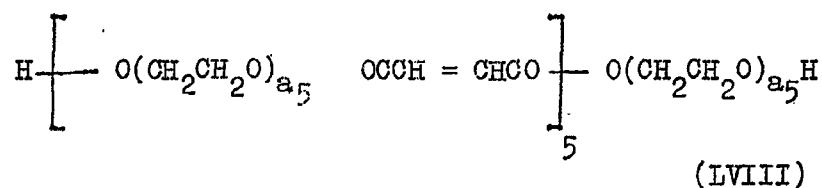
donde

(LVII)

25.  $a_4$  es un número entero por valor medio de 12,6.

Poliiolefina Z.-

La poliiolefina Z se hace de manera semejante a la de la poliiolefina Y, a partir de poliol XVI (240 g). La poliiolefina Z corresponde fundamentalmente a la fórmula



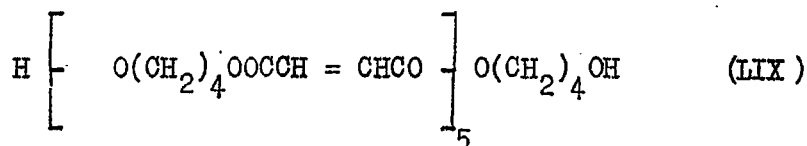
donde

$a_5$  es un número entero por valor medio de 13,2.

5. Poliiolefina A<sub>1</sub>.-

Se calientan conjuntamente, con agitación y en reflujo, butan-1,4-diol (108 g), anhídrido maleico (98 g) y xileno (135 g), por dos horas. El agua formada durante la reacción se excluye mediante destilación azeotrópica utilizando un colector de Dean y Stark. Se añade ácido toluenpara-sulfónico (2 g) y se prosigue el calentamiento en reflujo por dos horas más. El producto se aísla del modo que se ha descrito para la poliiolefina Y.

15. La poliiolefina A<sub>1</sub> corresponde fundamental a la fórmula



Poliiolefina B<sub>1</sub>.-

20. La poliiolefina B<sub>1</sub> se prepara de manera semejante a la de la poliiolefina S, a partir de polirol V (200 g).

La poliiolefina B<sub>1</sub> corresponde fundamentalmente a la fórmula LIII en que  $a_3$  es un número entero por valor medio de 2,9.

25. Poliiolefina C<sub>1</sub>.-

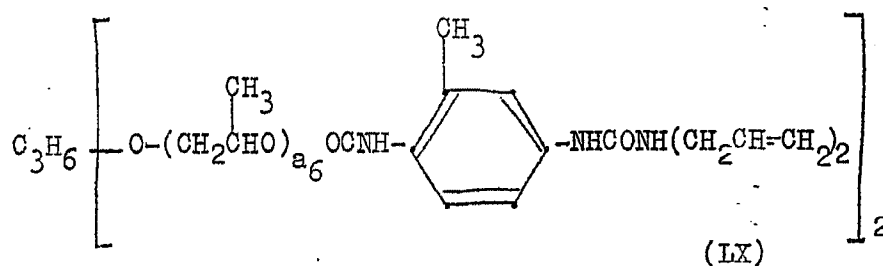
Se calienta a 110° por una hora polirol XV (375 g), en vacío de 3,5 mm para excluir el agua y otro material de punto de ebullición bajo. Se deshace con nitrógeno el vacío, se añade diisocianato de tolueno (174 g) y se calienta la mezcla a 120°, bajo nitrógeno, por 4½ horas. A con-



continuación se enfría la solución hasta 80° y se le añade dialilamina (97 g); se inicia una reacción exotérmica y la temperatura de la mezcla sube hasta 120°. Manteniendo la mezcla a esta temperatura por una hora todavía, se completa la reacción. La poliolefina C<sub>1</sub> es un alofanato y corresponde fundamentalmente a la fórmula

5.

10.



donde a<sub>6</sub> es un número entero por un valor medio de 5,8.

Poliolefina D<sub>1</sub>.-

La poliolefina D<sub>1</sub> es el isocianurato de trialilo.

15.

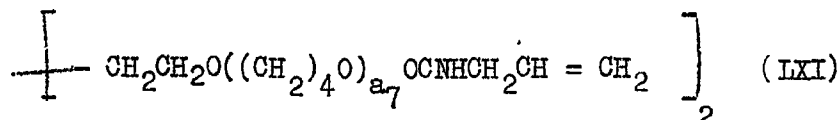
Poliolefina E<sub>1</sub>.-

Se mezcla polirol X (255 g) con dilaurato de dibutil-estaño (0,15 g) y se calienta la mezcla a 110° y en vacío de 2,5 mm de Hg, durante una hora, para eliminar todos los vestigios de agua. Luego se enfría la mezcla hasta 60°, se deshace el vacío con nitrógeno gaseoso seco y se añade a gotas isocianato de alilo (41,5 g) procediendo de modo que la temperatura se mantenga a 60°. Terminada la adición, se mantiene la solución a 60° por tres horas más. El exceso de isocianato de alilo se excluye calentando el producto en vacío de 3,5 mm de Hg y a 110° por una hora.

20.

25.

El residuo, poliolefina E<sub>1</sub>, corresponde fundamentalmente a la fórmula





donde  $a_7$  es un número entero por un valor medio de 6,3.

Poliiolefina F<sub>1</sub>.-

5. La poliiolefina F<sub>1</sub> se prepara a partir de un prepolímero de diisocianato disponible en el comercio, que tiene un contenido de isocianato de 4,10 %.

10. Al prepolímero de isocianato (151 g) se añade alcohol alílico seco (12,9 g). Se agita la mezcla a 100° y bajo nitrógeno por 17 horas y luego se elimina el exceso de alcohol alílico por calentamiento de la mezcla en vacío de 2,5 mm de Hg y a 100° por 8 horas.

Poliiolefina G<sub>1</sub>.-

La poliiolefina G<sub>1</sub> es la dialilamina.

Se emplearon varios agentes humectantes, a saber:

15. "Agente humectante I": es un aducto de para-nonilfenol (1 mol) y óxido de etileno (9 moles).

"Agente humectante II": es un aducto de aminas alifáticas primarias de C<sub>16</sub> y C<sub>18</sub> mezcladas (1 mol) y óxido de etileno (70 moles).

20. "Agente humectante III"; es un aducto de para-octilfenol (1 mol) y óxido de etileno (8 moles).

"Agente humectante IV": es semejante al agente humectante II, pero contiene únicamente 8 moles de óxido de etileno por mol de las aminas mixtas.

25. "Agente humectante V": es la sal sódica de un aducto de para-nonilfenol y óxido de etileno (1,5 moles) esterificado con ácido sulfúrico.

Los métodos para el lavado de las muestras del material queratinoso tratado fueron :

Método A.-



En este método, el encogimiento por relajación y el encogimiento por afieltramiento se miden por separado.

- En una lavadora "Cubex" se diluye hasta 25 litros con agua destilada una mezcla que comprende 147 g de dihidrato de dihidrofosfato sódico, 200 g de hidrofosfato disódico y 12,5 g del agente humectante I. Se calienta esta solución hasta 40° y se le añaden las muestras del material queratínoso (sin exceder de 500 g) y suficiente algodón como lastre para llevar el peso de la carga hasta 1 kg. Se hace girar durante 15 segundos el contenido de la lavadora Cubex, se deja reposar por 15 minutos y se vuelve a girar por 5 minutos todavía; luego se escurren las muestras, se enjuagan con agua destilada a 40° y se centrifugan en una secadora centrífuga. El encogimiento por relajación es el cambio porcentual de la extensión de las muestras, calculado a base de los cambios en las dimensiones lineales.

- A continuación, se vuelven a colocar las muestras en la lavadora, junto con algodón fresco de lastre suficiente para llevar la carga hasta 1 kg, y se añaden 147 g de dihidrato de dihidrofosfato sódico y 200 g de hidrofosfato disódico, diluido con agua destilada hasta 25 litros. Se hace girar el contenido a 40° durante 30 minutos, en lugar de 5 minutos, y se calcula el encogimiento por afieltramiento, igualmente a base del cambio de las dimensiones lineales en el estado relajado.

#### Método B.-

Este método es semejante al método A, salvo que el segundo baño de lavado comprende 88,2 g de dihidrato de dihidrofosfato sódico y 120 g de hidrofosfato disódico, diluidos



5. del polimercaptano, 2,5 partes del agente humectante I, 47,5 partes de agua y, optativamente, 0,1 a 0,5 partes de carboximetilcelulosa. Las emulsiones de las poliolefinas se prepararon igualmente a partir de 50 partes de la poliolefinas, 5 partes del agente humectante II, 45 partes de agua y, optativamente, 0,1 a 0,5 partes de carboximetilcelulosa.

#### EJEMPLO 1

10. La tela utilizada fué una franela de lana que pesaba alrededor de 170 g por metro cuadrado; el pH de su extracto acuoso era de 7,1. Unas muestras de la franela se fulardearon hasta una absorción de 300% con una solución de percloroetileno (experimentos 1, 2, 11, 13 a 17 y 19) que contenía los componentes reseñados en la tabla II. Las
15. cantidades del politiol, el polieno y el catalizador están expresadas como porcentaje de peso de la muestra de franela. Los experimentos 3, 5, 7 y 9 y los experimentos 4, 6, 8, 10, 12, 18, 20 y 21 se realizaron de la misma manera, con la salvedad de que los componentes se aplicaron, respec
20. tivamente, a partir de soluciones en tricloroetileno y a partir de emulsiones acuosas al 50%. Luego se secaron las muestras en una estufa con circulación de aire; a 65° y durante 15 minutos, y se guardaron a la temperatura y la humedad del ambiente.
25. A intervalos de 1 a 22 días después de haber impregnado las muestras, se lavaron éstas según el método D y se secaron.

La tela no tratada se encogió en extensión en un promedio de 22,9 %. Los resultados obtenidos con las mues-



tras tratadas están expuestas en la tabla II:

TABLA II

Expe- rimen- to Nº	Polimer- captano, %	Poliolé- fina, %	Cataliza- dor, %	Encogimiento super- ficial (%) al cabo de días			
				1	2	8	22
5. 1	- -	B 3,0	DETA 0,15	19,9	18,1		20,8
2	- -	B 3,0	PPDA <sup>2</sup> 1,5	21,7	22,6	22,2	
3	A 1,5	A 1,5	DETA 0,06	4,4	4,0		
4 <sup>4</sup>	A 1,5	A 1,5	DETA 0,06	5,4	4,5		4,0
10. 5	N 0,75	A 2,25	DETA 0,06	6,4			
6 <sup>4</sup>	N 0,75	A 2,25	DETA 0,06	6,4			
7	Q 1,3	A 1,7	DETA 0,06	5,4			
8 <sup>4</sup>	Q 1,3	A 1,7	DETA 0,06	6,9			
9	S 1,3	A 1,7	DETA 0,06	4,9	5,9		
15. 10 <sup>4</sup>	S 1,3	A 1,7	DETA 0,06	6,4			
11	D 1,5	B 1,5	DETA 0,06	6,5	4,9	5,5	4,0
12 <sup>4</sup>	D 0,4	B 3,0	DETA 0,12	6,9	8,8	8,8	7,4
13	O <sub>1</sub> 1,0	B 3,0	DETA 0,12	3,5	4,0	4,0	3,5
14 <sup>3</sup>	D 0,6	C 3,0	DETA 0,06			11,7	7,9
20. 15	D 0,4	D 3,0	DETA 0,24			9,2	
16	D 0,4	E 3,0	DETA 0,12		10,2		6,5
17 <sup>3</sup>	D 1,7	F 1,3	DETA 0,06		6,5	6,0	
18 <sup>3</sup>	D 1,5	F 1,5	DETA 0,12	8,3			8,8
19	D 1,7	G 1,3	DETA 0,06	5,4	4,5	3,5	3,5
25. 20 <sup>4</sup>	D 1,5	G 3,0	DETA 0,12	10,2		9,3	
21 <sup>3</sup>	D 1,5	H 1,5	DETA 0,12	9,8			10,2

DETA<sup>1</sup> denota dietilentriamina

PPDA<sup>2</sup> denota una poli-(oxipropilen)-diamina de peso mo-  
lecular medio 2000



- 3 Curado por calentamiento suplementario a 150° durante 5 minutos.
- 4 Curado por vaporización suplementaria con una plancha durante 2½ minutos

5. En lugar de los polimercaptanos A, D, N, Q, S y Q<sub>1</sub> pueden usarse los ésteres y poliésteres C, E a M, O, P, R, T a N<sub>1</sub> y el éster B.

#### EJEMPLO II

- Se preparó un baño que contenía 60 g de la emulsión acuosa al 50% del politiol A, 60 g de la emulsión acuosa al 50% de la poliolefina A y 880 g de agua. Con este baño (que tenía un pH de 5 aproximadamente) se fulardeó tela de lana tricotada, que se exprimió de modo que la recogida fuera del 70%, y luego se secó por dos minutos a 120°. La tela, con la cual pudieron luego confeccionarse prendas de la manera ordinaria, satisfizo los requisitos para la lavabilidad en máquina de la norma 71 de la IWS. Resultados semejantes pudieron obtenerse con diferentes recogidas (50 a 120%), mediante secado en otras condiciones (por ejemplo, a 130° por 1 minuto o a 110° por 4 minutos), pero preferentemente a 80° o más, o bien utilizando tan poco como 30 g o tanto como 80 g de cada emulsión por kilogramo de baño.

#### EJEMPLO III

- Se repitió el Ejemplo II con un baño que contenía como catalizador de 0,2 g a 2 g de carbonato sódico anhidro, bicarbonato sódico, hidro-ortofosfato disódico o monoetanolamina y cuyo índice de pH, según el catalizador añadido, llegaba hasta el 10%. Se obtuvieron efectos tan buenos como en el Ejemplo II. Sin embargo, empleando amoníaco como ca-



talizador, el efecto de resistencia al encogimiento, aunque pronunciado, no resultó tan bueno.

#### EJEMPLO IV

Se preparó un baño tal como el descrito en el

5. Ejemplo II, pero que contenía 2 g por litro de ácido acético y cuyo pH era de 4 aproximadamente. Se compusieron otros baños que contenían mezclas de dihidrofosfato monosódico y monohidrofosfato disódico tales que el pH de los diversos

10. baños se hallaba entre 2 y 6. La tela de lana tricotada tratada con los baños que se han descrito en el Ejemplo II satisficieron también aquí los requisitos de la norma 71 de la IWS para la resistencia al encogimiento.

#### EJEMPLO V

Se impregnó un material de pullover tricotado

15. (50 kg) con un baño que contenía 25 partes de politiol A, 25 partes de poliolefina A y 950 partes de percloroetileno y se ajustó la recogida al 100% pasando el material por el mangle, centrifugándolo o exprimiéndolo. Luego se dejó en una corriente de aire caliente a 80°, durante 5 minutos, el

20. material impregnado. El material tratado, que fué lavado inmediatamente, satisfizo los requisitos de la norma 71 de la IWS respecto a la resistencia al encogimiento.

#### EJEMPLO VI

Se fulardeó tela de lana, hasta el 80% de recogida, con un baño que comprendía 60 partes de la emulsión acuosa al 50% del politiol C, 50 partes de la emulsión acuosa al 50% de la poliolefina A, 5 partes de carbonato sódico anhidro, 2 partes del agente humectante III y 883 partes de agua. Después de curar la tela por calentamiento a 160°



por un minuto, se comprobó que satisfacía los requisitos de la norma 71 de la IWS.

#### EJEMPLO VII

5. Este ejemplo describe la aplicación por agotamiento.

10. En un aparato para teñir madejas, se tiñeron de la manera convencional 100 kg de hilo de lana con un colorante rápido y luego se enjuagó el hilo y se le depositó en 3000 litros de agua a 20-30°. A esto se añadieron 3 kg de ácido acético al 80% y 400 g del agente humectante IV, Se hizo circular el baño durante 10 minutos y luego se añadieron 4 kg de la emulsión acuosa al 50% de la poliolerina A y 4 kg de la emulsión acuosa al 50% de politiol A. La mezcla se volvió límpida y los agentes se depositaron sobre la lana por completo en 15 minutos. Después de 15 minutos más, se retiró el baño, se drenó la lana y se la secó. Su efecto de resistencia al encogimiento satisfizo los requisitos de la norma 7b de la IWS.

#### EJEMPLO VIII

20. Se impregnó con un baño que comprendía 25 partes de una solución acuosa al 60% de sesquisulfato de monoetanolamina, 20 partes de monoetanolamina, 50 partes de urea y 905 partes de agua, hasta que la recogida fue del 50%, un estambre de lana al 100%, teñido. Se enrolló luego la tela y se la trató en una autoclave con vapor saturado, a 25. 102° y durante cinco minutos, y a continuación se la secó a 90°.

La tela, alisada de la manera anterior, se impregnó luego, hasta el 60% de recogida, con un baño que te



5. nía pH 6 y estaba constituido por 60 partes de la emulsión acuosa al 60% del politiciol A, 50 partes de la emulsión acuosa al 50% de la poliolefina A, 1,7 partes de dihidrofosfato monosódico, 2,4 partes de hidrofosfato disódico y 885,9 partes de agua. A continuación se secó la tela a 120° y durante 2 minutos sobre ramas tensoras. Su superficie se mantuvo lisa y la tela satisfizo los requisitos de resistencia al encogimiento de la norma 72 de la IWS.

10. Para el alisado pudo usarse con resultados satisfactorios, en lugar del baño que se ha descrito, uno que contuviera tan poco como 10 partes, o tanto como 60 partes, de sesquisulfito de monoetanolamina o el mismo peso de metabisulfito sódico. La monoetanolamina podía omitirse o incrementarse hasta 30 partes y la urea podía también omitirse o incrementarse hasta 100 partes, mientras se ajustara la cantidad de agua según necesidad para llevar el peso del baño, en cada caso, hasta 1000 partes.

#### EJEMPLO IX

20. Se fulardeó sobre una franela teñida un baño que comprendía 60 partes de la emulsión al 50% del politiciol A, 50 partes de la emulsión al 50% de la poliolefina B, 5 partes de bicarbonato sódico y 885 partes de agua, se ajustó la recogida al 80% y se calentó la franela a 110° por tres minutos. Esta franela satisfizo los requisitos de resistencia al encogimiento de la norma 7b de IWS.

#### EJEMPLO X

25. Se impregnó tela de lana, hasta el 70% de recogida, con un baño que tenía un índice de pH en el intervalo de 4 a 6 y que comprendía 50 partes de la emulsión acuosa



al 50% de la poliolefina A, 10 partes de la emulsión acuosa al 50% del politiol D, 2 partes del agente humectante III, 5 partes de dihidrofosfato sódico y 933 partes de agua. Luego se secó la tela por calentamiento a 110° durante 4 minutos, se la guardó durante 12 horas, se la decatizó por 5 minutos a 102° y se la secó por centrifugación durante 2 minutos. La tela así tratada satisface los requisitos de la norma 71 de la IWS.

5.

EJEMPLO XI

La franela de lana utilizada fué semejante a la utilizada en el Ejemplo I, pero el pH de su extracto acuoso era de 3,1 y su índice de encogimiento por relajación, de 6,3%. Se la impregnó con una solución en tricloroetileno (experimentos 22 a 25) que contenía los componentes que se reseñan en la Tabla III y se la trató del modo que se ha descrito en Ej.I. Los resultados obtenidos figuran también en la Tabla III.

10.

15.

TABLA III

Expe- rimen- to Nº	Polimer- captano		Poliole- fina		Cataliza- dor		Encogimiento superficial (%) al cabo de días		
		%		%		%	1	2	8
22	A	2,48	I	0,52	DETA	0,06	5,9	5,4	
23	A	2,28	J	0,71	-	-	5,9		
24	A	2,73	W	0,23	DETA	0,06	11,2	7,8	6,4

20.

25.

En lugar de la poliolefina I, J ó W, pueden usarse las poliolefinas K a V.

EJEMPLO XII

Este ejemplo demuestra como se tiñe y se imparte



resistencia al encogimiento en una sola operación.

5. Se repitió el procedimiento descrito en el Ejemplo VII, pero omitiendo la etapa de teñido, hasta el punto en que el baño se hubo vuelto límpido a causa del agotamiento del polimercaptano sobre la lana. Se añadieron al baño 500 g de azul rápido de alizarina BE, se calentó el baño a 80° durante 20 minutos y se le mantuvo a esta temperatura por 30 minutos. Luego se enjuagó el hilo con agua fría y se le secó.

10. La lana, que quedó teñida de azul, satisfizo los requisitos de la norma 7B de la IWS.

#### EJEMPLO XIII

15. Se empleó una franela semejante a la del Ejemplo I, salvo que el pH de su extracto acuoso era de 9,4. Se fulardeó la franela, hasta una recogida de 300%, con una solución de tricloroetileno, de manera que quedaran en la lana las cantidades de poliolefina de polietiol y de catalizador que se indican en la Tabla IV. Luego se secaron en una estufa con circulación de aire, a 80° y durante 15 minutos,

20. las telas tratadas, para que recobraran sus dimensiones originales; las que contenían un catalizador de ácido toluen-para-sulfónico o de peróxido se calentaron durante 5 minutos más, a 145°. Luego se lavaron las muestras, junto con una muestra no tratada, como testigo, siguiendo el método

25. B y se tomó nota de su encogimiento por afieltramiento.





TABLA IV

	Polimercap tano %		Poliolé fina %		Cataliza dor %		Encogimiento extensional por afieltramiento %
	5.	S	1,48	Y	1,52	DETA	0,06
	S	1,63	Z	1,37	DETA	0,06	2,6
	O <sub>1</sub>	0,69	Y	2,31	DETA	0,06	4,6
	O <sub>1</sub>	0,81	Z	2,19	DETA	0,06	4,3
10.	O <sub>1</sub>	1,76	A <sub>1</sub>	1,24	(BzO) <sub>2</sub> <sup>5</sup>	0,1	4,2
	O <sub>1</sub>	1,76	A <sub>1</sub>	1,24	IPPDC <sup>6</sup>	0,5	3,7
	O <sub>1</sub>	1,27	B <sub>1</sub>	1,76	PTSA <sup>7</sup>	0,3	2,4
	O <sub>1</sub>	1,43	C <sub>1</sub>	1,57	PTSA	0,3	0,0
	O <sub>1</sub>	2,34	D <sub>1</sub>	0,66	PTSA	0,3	1,9
15.	O <sub>1</sub>	1,0	E <sub>1</sub>	2,0	PTSA	0,3	2,7
	O <sub>1</sub>	0,85	F <sub>1</sub>	2,15	PTSA	0,3	0,0
	O <sub>1</sub>	2,57	G <sub>1</sub>	0,43	PTSA	0,3	1,2
	O <sub>1</sub>	1,04	S	1,96	PTSA	0,3	1,7
20.	no tra- tado	-	-	-	-	-	18,8

5 (BzO)<sub>2</sub> denota peróxido de benzoilo

6 IPPDC denota una solución al 20% de peroxibicarbonato de diisopropilo en isopropanol

7 PTSA denota ácido toluen-para-sulfónico.

25. En otros experimentos, la franela de lana utilizada dió un extracto acuoso de pH 5,5 y su encogimiento por relajación fué de 13,2%. Se la fulardeó, hasta una recogida de 300%, con una solución de tricloroetileno de modo que quedaran sobre la lana las cantidades de poliolefina, poli



tiol y catalizador que se indican en la tabla V. La franela tratada se secó en una estufa de circulación de aire, a 80° y por 15 minutos, y luego se la calentó por 5 minutos a 150°.

5. Las muestras resultantes se sometieron a un proceso de relajación según el método A y se determinó su encogimiento por relajación; a continuación se la clavó por tres veces según el método D, sin el secado intermedio por volteo. Por último, se midieron las dimensiones de las muestras húmedas y se calcularon los encogimientos por afeiltra-
10. miento valiéndose de la fórmula

$$\% \text{ de encogimiento por afeiltra} = \frac{\text{zona relajada} - \text{zona afeiltrada}}{\text{zona relajada}} \times 100$$

TABLA V

15.	Polimer captano %	Poli-olefina %	Catalizador %		Encogimiento por relaja - ción	Encogimiento por afeiltramiento
	A 2,7	X 0,27	(BzO) <sub>2</sub>	0,1	2,5	5,0
	A 2,7	X 0,27	IPPDC	0,1	9,4	4,6
	no tra - tado	-	-	-	13,2	17,7

20.

EJEMPLO XIV

Una tela mixta de lana/poliacrilonitro 70:30, que pesaba 380 g por metro cuadrado, se trató, hasta una recogida de 300%, con una solución tricloroetilénica que contenía 0,5 % del polimercaptano A, 0,5 % de la poliolefina A y 0,04 % de dietilentriamina.

25.

Se secó la tela, para que recobrase sus dimensiones originales, a 80° durante 15 minutos y luego esta muestra y una muestra no tratada se lavaron dos veces por el



método D y se determinó su encogimiento extensional por afieltramiento. El material tratado presentó un encogimiento extensional por afieltramiento de 4,0 %, frente a la cifra de 15,1 % que dió el material no tratado.

5.

#### EJEMPLO XV

Se fulardeó franela de lana, hasta una recogida de 70%, con un baño que comprendía 31,4 g de una emulsión acuosa al 50% de la poliolefina C<sub>1</sub>, 28,6 g de una emulsión acuosa al 50 % de polimercaptano O<sub>1</sub>, 3 g de ácido toluen-para-sulfónico y 637 g de agua. Luego se la secó por 15 minutos a 80° y se la curó por calentamiento a 145° durante 5 minutos. Las muestras lavadas según el método B presentaron un encogimiento extensional por afieltramiento de 1,3%, mientras que la tela no tratada presentó un encogimiento extensional por afieltramiento de 29,9 %.

10.  
15.

#### EJEMPLO XVI

Se impregnó una tela de lana, hasta el 100% de recogida, con una solución acuosa que contenía 50 g por litro de sulfito de monoetanolamina y 5 g por litro de monoetanolamina y luego se la secó. Este tratamiento sirvió para impartir mejores propiedades de alisamiento. Para hacer la tela resistente al encogimiento, se la fulardeó luego, hasta una recogida de 80%, con una composición que comprendía 62,5 partes de una emulsión acuosa al 50 % de la poliolefina A (hecha agitando vigorosamente 40 partes de la poliolefina A con 10 partes de solución N de hidróxido sódico y 50 partes de agua), 70 partes de una emulsión acuosa al 40% del polimercaptano A, 20 partes de sulfito sódico anhidro y 847,5 partes de agua. Se calentó la tela a 120° por cin-

20.

25.



co minutos y se midieron luego las propiedades de alisamiento y de resistencia al encogimiento. La tela satisfizo los requisitos de la norma 72 de la IWS. En los pantalones y las faldas que se hicieron con esta tela pudieron insertarse fruncidos permanentes mediante rociadura de la tela con la mezcla anterior de monoetanolamina y sulfito de monoetanolamina en la zona que había de fruncirse, antes del planchado.

#### EJEMPLO XVII

10. Al teñir en tina de aspadera género tejido o de punto existe siempre el riesgo de que se formen marcas de la cuerda, que son casi imposibles de eliminar; además, el material puede quedar afieltrado. Si se sigue el procedimiento que se describe a continuación, y que es aplicable  
15. no solamente a la lana pura, sino también a las mezclas de ésta con celulosa o con fibras sintéticas, se superan tales dificultades.

Se impregnó hasta el 70% de recogida, en una mezcla que comprendía 50 partes de una emulsión acuosa al 50%  
20. de la poliiolefina A, 70 partes de una emulsión acuosa al 40% del polimercaptano A, 20 partes de sulfito sódico anhidro y 860 partes de agua, un género de punto de doble urdimbre, de lana pura, que luego se secó por dos minutos a 140°. A continuación se tiñó el género en tina de aspadera,  
25. en condiciones ligeramente ácidas y utilizando un colorante reactivo o un colorante complejo metálico 1:2, y se le secó. El género no se afieltró (satisfizo los requisitos de la norma 72 de la IWS) y resultó desprovisto de marcas de la cuerda.



EJEMPLO XVIII

Se fulardeó hasta el 80 % de recogida una mecha gruesa de lana con un baño que comprendía 70 g de una emulsión acuosa al 40% del polimercaptano A, 62 g de una emulsión acuosa al 40% de la poliolefina A, 20 g de sulfito sódico ( $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) y 848 g de agua y se la secó a 80°. De la mecha gruesa tratada se hizo un género textil, el cual satisfizo los requisitos de la norma 71 de la IWS.

EJEMPLO XIX

10. Se trató continuamente mecha gruesa de lana en una alisadora de cinco barcas, empleando :

Baño I 30 g de dicloroisocianurato sódico  
2 g de ácido acético al 80 %  
agua hasta 1 litro

15. temperatura: 20 - 30°  
tiempo de sumersión: 15 segundos  
recogida: 70 %

Baño II 10 g de hidrosulfito sódico o tiosulfato sódico ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )  
agua hasta 1 litro

20. temperatura: 20-40°  
tiempo de sumersión: 15 segundos  
recogida: 70 %

Baño III agua de enjuague  
temperatura: 40°

25. Baño IV 70 g de emulsión acuosa al 40% de polimercaptano A  
60 g de emulsión acuosa al 40% de poliolefina A



- agua hasta 1 litro  
temperatura: 30°  
tiempo de sumersión : 15 segundos  
recogida: 70 %
5. Baño V 20 g de sulfito sódico  
agua hasta 1 litro  
temperatura : 30 °  
tiempo de sumersión: 15 segundos  
recogida: 70 %
10. Se exprimió la mecha gruesa y se la secó. Una prenda de género de punto hecha de la mecha gruesa tratada satisfizo los requisitos de la norma 72 de la IWS.
- EJEMPLO XX
- Se repitió el procedimiento del Ejemplo XIX con
15. los baños siguientes :
- Baño I 30 g de hidroperoxosulfato potásico  
(KHSO<sub>5</sub>)  
agua hasta 1 litro  
temperatura: 50°
20. tiempo de sumersión: 30 segundos  
recogida: 80 %
- Baño II 30 g de hidrosulfito sódico  
agua hasta 1 litro  
temperatura: 50°
25. tiempo de sumersión: 30 segundos  
recogida: 80 %
- Baño III 10 g de carbonato sódico anhidro  
agua hasta 1 litro  
temperatura: 30°



- tiempo de sumersión: 30 segundos  
recogida: 80 %
- Baño IV agua de enjuague  
temperatura: 40°
5. expresión hasta el 60% de recogida.
- Baño V 70 g de emulsión acuosa al 40% del polimercaptano A  
62 g de emulsión acuosa al 40 % de la poliolefina A
10. 20 g de sulfito sódico  
agua hasta 1 litro  
temperatura: 40 °  
tiempo de sumersión: 30 segundos  
recogida: 80 %
15. Al final se exprimió la mecha gruesa, se la secó con aire caliente a 80° y se hizo con ella una tela tricotada, esta tela satisfizo los requisitos de la norma 72 de la IWS.

#### EJEMPLO XXI

20. Se tiñó en forma de madejas, en una máquina de teñir circulatoria y utilizando un colorante de reactivo, hilo para calceta a mano (100 kg).

25. Se reemplazó luego el baño tintóreo por una composición acuosa (3000 litros) que contenía 5 kg de emulsión acuosa al 40% del polimercaptano A, 4,2 kg de emulsión acuosa al 40% de la poliolefina A, 2 kg de sulfito sódico y 5 kg de ácido acético acuoso al 80% y se llevó este baño hasta la ebullición en 40 minutos. Durante este tiempo, el polimercaptano y la poliolefina se agotaron por completo



sobre la lana. Después de enfriar el hilo por enjuague y de secarlo, se hicieron con él prendas de género de punto con un factor de cobertura de 1. Las prendas satisficieron los requisitos de la norma 41 de la IWS.

5.

#### EJEMPLO XXII

Se fulardeó hasta el 80% de la recogida, con un baño que comprendía 60 g de emulsión acuosa al 40% del polimercaptano A, 60 g de una emulsión al 40% de la poliolfina A, 300 g de urea, 30 g del agente humectante V, 10 g de un colorante ("Cibacron Scarlet RP") y 540 g de agua, una tela de estambre de lana. La tela impregnada se enrolló y se empacó en una hoja de polietileno. Después de guardarla a la temperatura del ambiente por 48 horas, se la secó calentándola a 120° durante dos minutos, se la lavó, se la centrifugó y se la volvió a secar. La tela quedó teñida de un escarlata uniforme, con fijeza del color, y satisfizo los requisitos de la norma 71 de la IWS. En lugar del colorante escarlata, pueden usarse otros colorantes aptos para la lana, en especial colorantes reactivos.

20.

#### EJEMPLO XXIII

En un aparato para teñir hilo se humectaron en 3000 litros de agua a 40° 100 kg de hilo de lana. A continuación se añadieron 5 kg de una emulsión acuosa al 40% del polimercaptano A, 4,2 kg de una emulsión acuosa al 40% de la poliolfina A, 2 kg de bisulfito sódico, 3 kg de ácido acético acuoso al 80% y 2 kg de un colorante (rojo brillante Cibalan BL), se llevó todo ello hasta la ebullición en el curso de 60 minutos y se le mantuvo a dicha temperatura por 60 minutos más.

25.



Por último, se centrifugó el hilo y se le secó. Un género de punto hecho con el hilo tratado se tiñó de un rojo sólido y resultó ajustado a los requisitos de la norma 71 de la IWS.

5.

REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de la patente inglesa nº 40646/72 depositada el 1 de septiembre de 1972.

10.

1.- Un procedimiento para el acabado del material queratinoso caracterizado por :

1) tratarse el material con un polietileno que tenga, por molécula media, a lo menos dos enlaces dobles etilénicos, cada uno en posición beta respecto a un átomo de oxígeno, de nitrógeno o de azufre;

15.

2) curarse el polieno sobre el material por reacción con un polimercaptano que contenga, por molécula media, a lo menos dos grupos mercaptánicos, y que presente las características siguientes :

20.

a) la suma de sus grupos mercaptánicos y de dichos enlaces dobles etilénicos en el polieno sea mayor de 4, y preferentemente sea de 5 a 8;

b) contener en la molécula

25.

I) o bien el radical de un alcohol polihídrico después de la eliminación de sus grupos de hidroxilo alcohólicos, o bien el radical poliácílico de un ácido policarboxílico;

II) ligadas a dicho radical por átomos de oxígeno etéreo o de oxígeno estéreo, a lo me -



5. nos dos cadenas, cada una de las cuales contiene, o bien el radical de un alcohol dihidrico después de la eliminación de sus dos grupos hidroxílicos, o bien el radical diacílico de un ácido dicarboxílico;
10. III) ligado por átomos de oxígeno etéreo o de oxígeno estéreo a dichos radicales de alcohol dihidrico o de ácido dicarboxílico, o bien un radical acílico de un ácido mercaptocarboxílico alifático, o bien un radical de un alcohol mercaptánico alifático después de eliminación de un grupo hidroxílico, siendo el peso combinado del polieno y el polimercaptano de 0,5 a 15% en peso respecto al material queratinoso tratado.
15. 2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que la suma de los grupos mercaptánicos en el polimercaptano y de los citados enlaces dobles etilénicos en el polieno importa de 5 a 8.
20. 3.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado en que la cantidad de polimercaptano es tal que suministre de 0,8 a 1,2 grupos mercaptánicos por enlace doble etilénico del polieno.
25. 4.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado en que la tela tratada se calienta a temperatura del orden de 35° a 180° C.
- 5.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado en que el polimercaptano y el polieno se aplican a partir de un disolvente or-

pe



gánico.

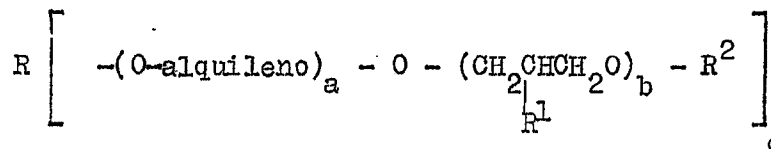
5. 6.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado en que el polimer - captano y el polieno se aplican a partir de una emulsión acuosa, por agotamiento.

7.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado en que el polieno tiene un peso molecular del orden de 250 a 10.000.

10. 8.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado en que el polieno contiene a lo menos dos enlaces dobles etilénicos, cada uno en posición alfa respecto a un grupo carboniloalílico.

9.- Un procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado en que el polieno tiene la fórmula

15.



donde

20. a es 0 ó un número entero positivo por valor tal que el peso molecular medio del polieno no exceda de 10,000;

b es 0 ó 1;

c es un número entero por valor de 1;

25. R denota el radical que queda después de eli - minar c grupos OH de un compuesto que tenga a lo menos c grupos de hidroxilo alcohólicos o fenólicos o bien denota el radical acílico que queda después de eliminar c grupos OH de un compuesto que tenga a lo menos c grupos COOH;



cada grupo de "alquileo" contiene una cadena de dos átomos de carbono a lo menos, y 6 átomos de carbono a lo sumo, entre átomos de oxígeno consecutivos;

5.  $R^1$  representa un grupo de la fórmula  $-OH$  o  $-OOCR^3$ ;
10.  $R^2$  representa  $-H$ , un grupo acílico o el radical que queda de un alcohol después de eliminar un grupo  $-OH$ , con la salvedad de que  $R$  y  $R^2$  no representan ambos acilo si  $a$  y  $b$  denotan ambos 0 y de que  $R^2$  no representa  $-H$  si  $b$  es 1; y
15.  $R^3$  representa  $-H$  o un grupo de hidrocarburo monovalente, el cual puede llevar substituyentes carboxílicos o alcoxicarbonílicos, existiendo un total de dos enlaces etilénicos a lo menos en posición alfa respecto a los grupos carboniloxílicos en el grupo  $R$  y/o en los c grupos  $R^2$  y/o en los bc grupos  $R^3$ , si están presentes.
- 20.

10.- Un procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado en que c es dos o tres.

11.- Un procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado en que  $R^2$  denota un grupo de la fórmula



donde

$R^4$  denota  $-H$ ,  $-Cl$ ,  $-Br$ , o  $-alquilo$  de  $C_{1-4}$ , mientras que



$R^5$  denota -H, -COOH o un grupo de la fórmula

$$-\text{COO}(\text{CH}_2\underset{\text{R}^1}{\text{CH}}\text{CH}_2\text{O})_b - \text{R}^6$$

en el que

5.  $R^1$  y  $b$  tienen el mismo significado que se les asigna en la reivindicación 9,

mientras que

10.  $R^6$  denota -H, un grupo de hidrocarburo alquílico, arílico, aralquílico o alquénílico o un grupo de acilo alifático, aromático o aralifático, tal que el grupo  $R^5$  no contenga más de 24 átomos de carbono.

15. 12.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, caracterizado en que  $R^3$  representa un grupo que contiene de 2 a 16 átomos de carbono y lleva, o bien un grupo -COOH, o bien un grupo alcoxicarbonílico provisto de 1 a 13 átomos de carbono.

20. 13.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 12, caracterizado en que R representa un radical alifático que contiene hasta 60 átomos de carbono.

14.- Un procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado en que el polieno tiene la fórmula

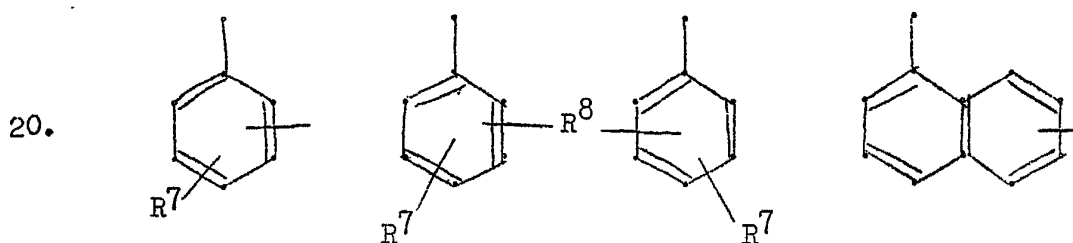
25.  $R \left[ -(\text{O-alquileo})_a - \text{O} - \left( \text{CH}_2\underset{\text{R}^1}{\text{CH}}\text{CH}_2\text{O} \right)_b - \text{R}^2 \right]_c$

donde

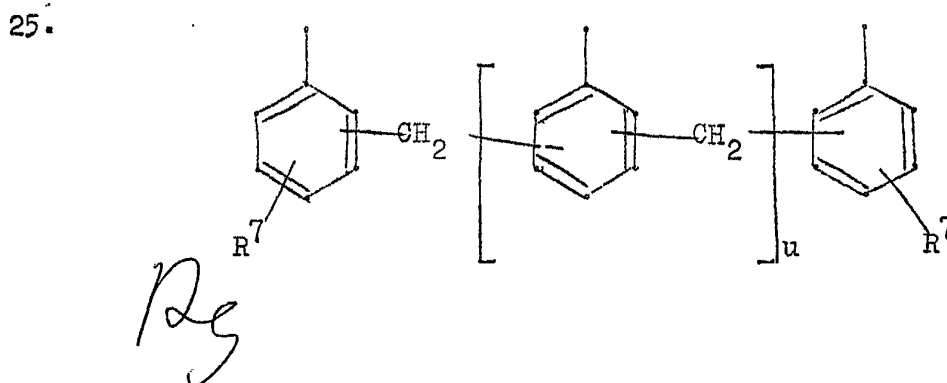
R denota el radical que queda después de separar  $c$  grupos OH de un compuesto que tenga a



- lo menos c grupos de hidroxilo fenólicos;
- a y b tienen el significado que se les asigna en la reivindicación 9;
- a tiene el significado que se le asigna en las reivindicaciones 9 ó 10;
5. "alquilenos" tiene el significado que se le asigna en las reivindicaciones 9 u 11;
- $R^1$  tiene el significado que se le asigna en la reivindicación 9;
10.  $R^2$  tiene el significado que se le asigna en cualquiera de las reivindicaciones 9, 12 y 13;
- y
- $R^3$  tiene el significado que se le asigna en cualquiera de las reivindicaciones 9 y 12.
15. 15.- Un procedimiento según la reivindicación 14, caracterizado en que R representa un radical de la fórmula



6





donde

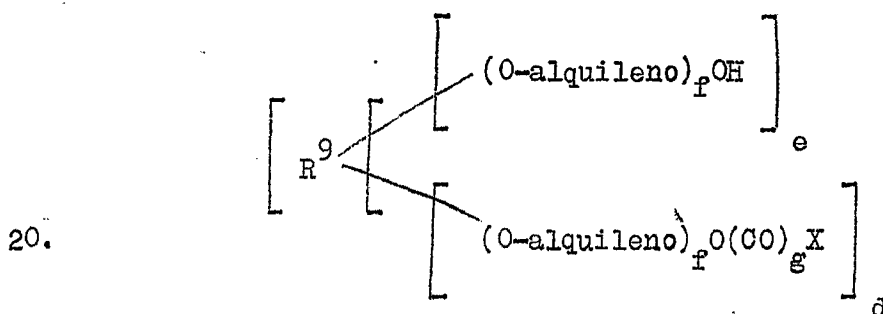
R<sup>7</sup> denota -H, -Cl, -Br, o un grupo alquílico o alquénflico de 1 a 9 átomos de carbono;

5. R<sup>8</sup> denota un enlace de carbono-carbono, un grupo de hidrocarburo alquilénico de 1 a 4 átomos de carbono o un átomo de oxígeno etéreo;  
y

u es un número entero por valor de 1 a 4.

10. 16.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, caracterizado en que el polimercaptano tiene un peso molecular medio de 400 a lo menos y 10.000 a lo sumo.

15. 17.- Un procedimiento según la reivindicación 16, caracterizado en que el polimercaptano tiene la fórmula general



donde

"alquileno" tiene el significado que se le asigna en la reivindicación 9;

25. d es un número entero por valor de 2 a 6;

e es 0 ó un número entero positivo tal que (d + e) equivale a 6 a lo sumo;

f es un número entero positivo y puede tener valores diferentes en cada una de las d y e

*Rg*



cadenas;

$g$  es 0 ó 1;

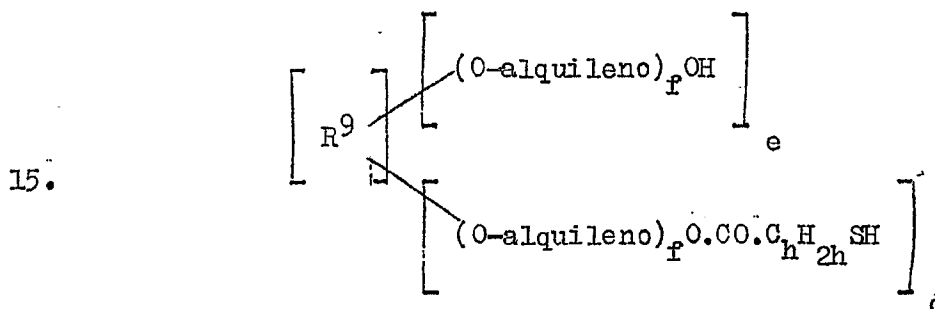
$R^g$  representa el radical de un alcohol poli-  
hídrico después de desdoblar ( $d + e$ )

5. grupos de hidroxilo alcohólicos;

y

$X$  representa un radical alifático que con-  
tiene a lo menos un grupo mercaptánico.

10. 18.- Un procedimiento según la reivindicación  
17, caracterizado en que el polimercaptano tiene también  
la fórmula



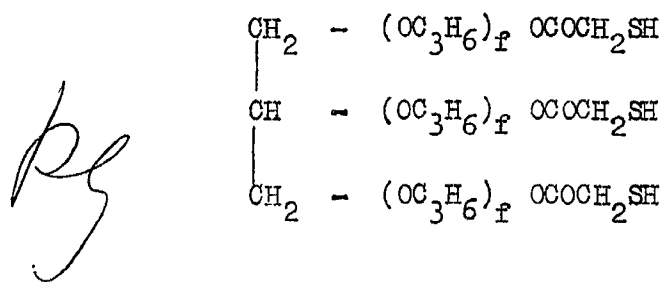
donde

20.  $R^g$ ,  $d$ ,  $e$  y  $f$  tienen el significado que se les  
asigna en la reivindicación 17;

"alquileno" tiene el significado que se le asigna en la  
reivindicación 9; y

$h$  es un número entero por valor de 1 a 24.

25. 19.- Un procedimiento según la reivindicación  
18, caracterizado en que el polimercaptano tiene la fór-  
mula



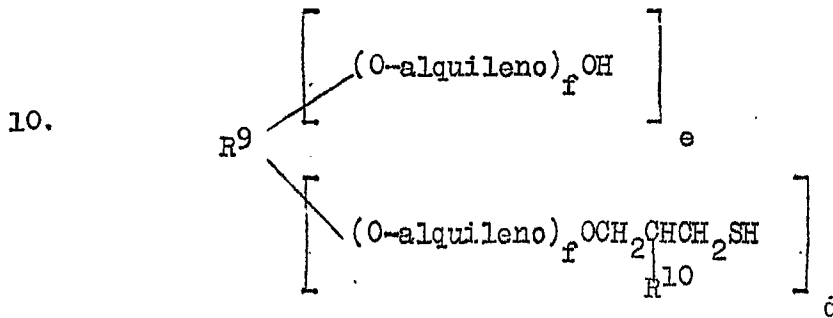


donde

f tiene el significado que se le asigna en la reivindicación 17,

y presenta un peso molecular del orden de 700 a 6000.

- 5. 20.- Un procedimiento según la reivindicación 17, caracterizado en que el polimercaptano tiene la fórmula



donde

- 15.  $R^{10}$  denota  $-OH$  o  $-(O\text{-alquileo})_n OH$ ;  
 $R^9$ , d, e y f tienen el significado que se les asigna en la reivindicación 17;

"alquileo" tiene el significado que se le asigna en la reivindicación 9;

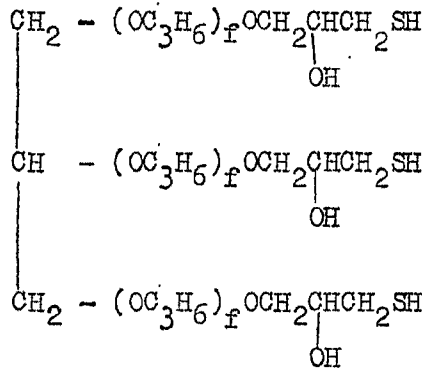
- 20. y  
n es un número entero por valor de 1 a lo menos y puede tener valores diferentes en cada una de las d cadenas.

- 25. 21.- Un procedimiento según la reivindicación 20, caracterizado en que el polimercaptano tiene también la fórmula

*kg*



5.

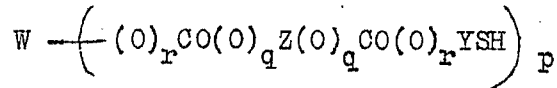


donde

10. f tiene el significado que se le asigna en la reivindicación 17,

y su peso molecular es de 700 a lo menos y de 6000 a lo sumo.

15. 22.- Un procedimiento según la reivindicación 16, caracterizado en que el polimercaptano es un poliéster de la fórmula media



donde

20. q y r son 0 ó 1, pero no son iguales;  
p es un número entero positivo por valor de 6 a lo sumo;

Z representa un radical orgánico bivalente, ligado por un átomo de carbono o varios átomos de carbono respectivos a las unidades -O- o -CO- indicadas;

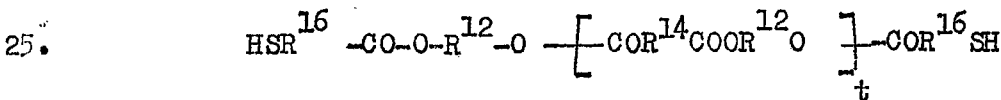
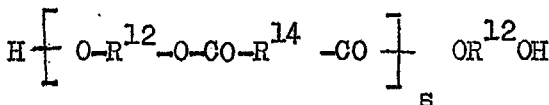
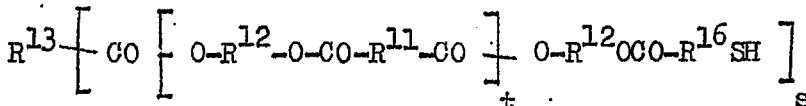
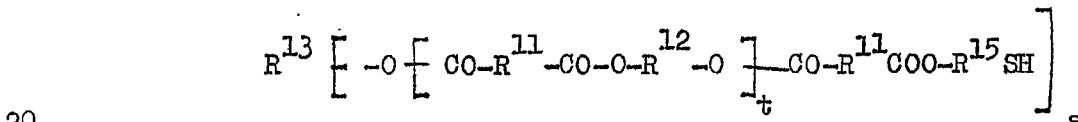
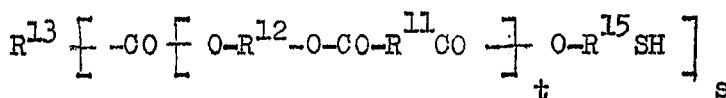
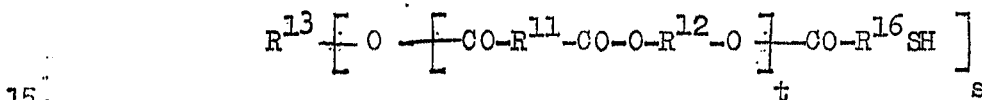
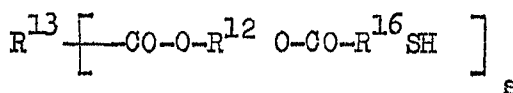
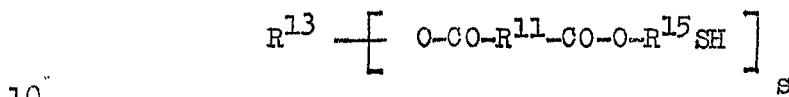
25. Y representa un radical orgánico bivalente, ligado por un átomo de carbono o varios átomos de carbono respectivos al grupo -SH indicado y a las unidades -O- o -CO- indicadas; y

*Re*



5. W representa un radical orgánico, que debe contener a lo menos un grupo -SH cuando p es 1, ligado por un átomo de carbono o varios átomos de carbono respectivos a las unidades -O- o -CO- indicadas.

23.- Un procedimiento según la reivindicación 22, caracterizado en que el polimercaptano tiene también fundamentalmente una de las fórmulas



donde

$R^{11}$  denota el radical de un ácido dicarboxílico alifático, cicloalifático o aromático después de eliminar los dos grupos -COOH;

*Rg*



5.  $R^{12}$  denota el radical de un diol alifático, aralifático o cicloalifático después de eliminar los dos grupos hidroxílicos;
- $R^{13}$  denota un radical orgánico que contiene a lo menos dos átomos de carbono y está ligado directamente por átomos de carbono respectivos a las cadenas de éster con terminación mercaptánica indicadas;
10.  $R^{14}$  denota el radical de un ácido dicarboxílico alifático, cicloalifático, o aromático que contiene un grupo mercaptánico, después de desdoblar los grupos  $-COOH$ ;
- $t$  es un número entero por valor de 1 a lo menos;
15.  $s$  es un número entero por valor de 2 a lo menos;
- $R^{15}SH$  denota el radical de un alcohol monomercapto-monohídrico después de desdoblar un grupo de hidroxilo alcohólico; y
20.  $R^{16}SH$  denota el radical de un ácido monomercapto-monocarboxílico después de desdoblar un grupo carboxílico.

24.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13 y 16 a 23, caracterizado en que el polieno y el polimercaptano se emplean en presencia de una base de Bronsted como catalizador.

25.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 23, caracterizado en que el polieno y el polimercaptano se emplean en presencia de un ácido de

pe



Bronsted o de un catalizador de radicales libres.

26.- Un procedimiento para el acabado del material queratinoso.

5. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 82 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 31 de agosto de 1973.

p.a. JAIME ISERN

p. p.

Firmado: FELIPE PRIETO

MTA.