



nº 425.321

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

por VEINTE años

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

COMMONWEALTH SCIENTIFIC AND INDUSTRIAL
RESEARCH ORGANIZATION

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

"METODO DE TRATAMIENTO DE MATERIALES, TA
LES COMO MATERIALES FIBROSOS Y SIMILARES"

=====

Inventores: Geoffrey Bruce Guise y Maxwell
 Alexander White

Prioridades: Solicitudes de patente en Australia
 nos. PB 3014/1973 y PB 4494/1973 de
 fechas 16 abril 1973 y 15 agosto
 1973, respectivamente.



1974

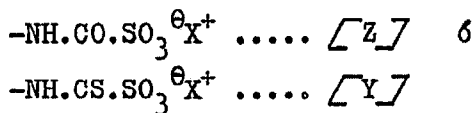
Int. Cl.ª: 506M

MEMORIA DESCRIPTIVA

La invención se refiere a la preparación de nuevas composiciones poliméricas y a su aplicación a materiales, particularmente materiales fibrosos. - - - - -

5. Según un aspecto de la invención se provee una composición que comprende: - - - - -

(1) por lo menos un sulfonato de (poli)carbamoilo o (poli)tiocarbamoilo que contiene por lo menos un radical de la fórmula:



10. en las cuales X⁺ representa un grupo catiónico que tiene una o más cargas positivas para mantener una neutralidad eléctrica en el sulfonato; y - - - - -

(2) por lo menos un polímero elegido de las siguientes clases: - - - - -

15. A. polímeros derivados de la polimerización de monómeros etilénicamente insaturados, y - - - - -

B. polímeros que tienen un esqueleto de átomos de carbono



1974

y por lo menos un enlace éster, amida, éter, uretano, urea, sulfuro, bisulfuro, tioamida, sulfona, carbonato o silicona. - - - - -

5. Las composiciones pueden contener, además, materiales no poliméricos, por ejemplo agua, surfactantes y sales y estos materiales se describirán en detalle posteriormente. - - - - -

10. Se ha hallado que tales composiciones proporcionan propiedades no conferidas ni por (1) ni por (2) sólo ni esperadas por una combinación de (1) y (2) y esto es básico para la invención. - - - - -

15. X^+ es preferentemente un catión de metal alcalino, metal alcalinotérreo, amonio, amonio substituido, fosfonio o sulfonio y es, más preferentemente el ion sodio, potasio o amonio o una mezcla de dos o más de los tres iones antes mencionados. - - - - -

20. Los sulfonatos de policarbamoilo y politiocarbamoilo se prefieren con respecto a los sulfonatos de monocarbamoilo y monotiocarbamoilo y se abrevian a continuación como PCS. Así, un PCS en la composición preparada según la invención tiene una de las siguientes estructuras generalizadas (III): - - - - -



en las cuales $n \geq 2$, - - - - -



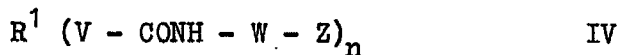
l + m ≥ 2, y - - - - -

R es un radical orgánico. - - - - -

Debe observarse que en la siguiente exposición, cuando se utiliza la unidad estructural Z, ésta puede estar total o parcialmente substituida por Y. - - - - -

5.

Los ejemplos preferidos de PCS, para los fines de la presente invención, tienen la estructura IV: - - - - -



en la cual R¹ es un radical orgánico - - - - -

10.

Z y n son como se han definido anteriormente, - -

Y puede substituir total o parcialmente a Z y S puede substituir total o parcialmente a O, - -

W es un radical orgánico bifuncional, - - - - -

15.

V es un radical bifuncional elegido de uno o más de los grupos -C-, -S-, -NH-, -NR"- en los cuales R" es un radical alquilo o arilo, preferentemente metilo, etilo, fenilo o bencilo. - - -

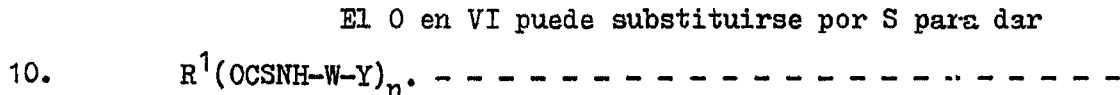
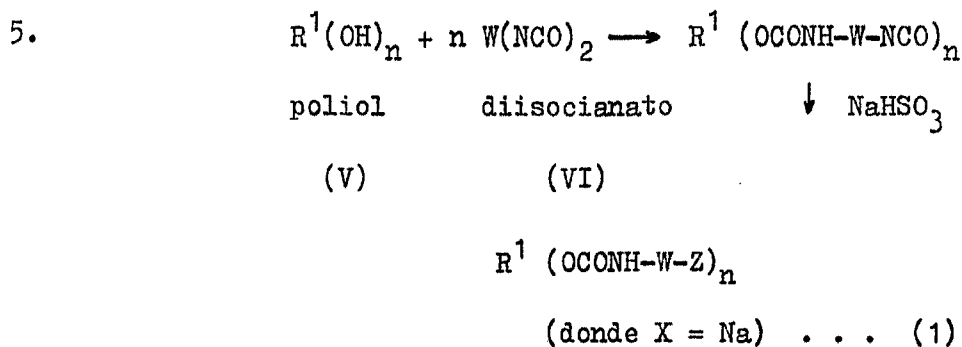
20.

El radical orgánico bifuncional W puede consistir en una cadena de átomos de carbono que pueden llevar substituyentes, contener enlaces insaturados, anillos aromáticos o heteroátomos tales como oxígeno o azufre. W puede también ser un anillo aromático, un sistema de anillos aromáticos,

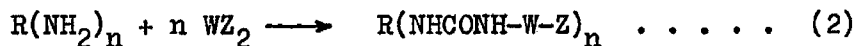


un anillo heteroaromático o un sistema de anillos heteroaromáticos. - - - - -

Las siguientes reacciones pueden proporcionar ejemplos de estructuras (IV): - - - - -



El OH en V puede substituirse por SH ó NH₂ ó, alternativamente, - - - - -



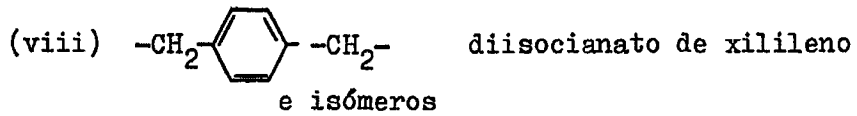
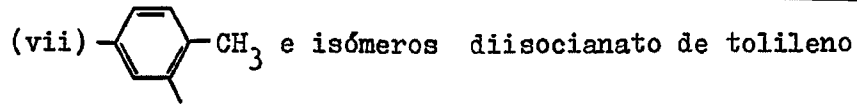
en que Z podría substituirse total o parcialmente por Y. - -

15. Debe observarse que las estructuras IV pueden obtenerse por otros métodos y que las anteriores reacciones se presentan sólo a título de ejemplo. - - - - -

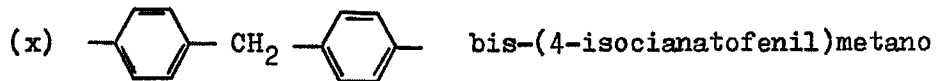
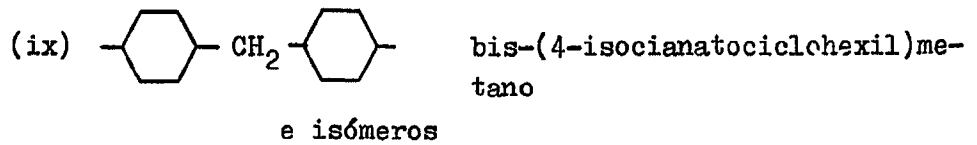
Los ejemplos más preferidos de la estructura (IV) tienen la estructura VII, es decir los PCS más preferidos pa



1974



5.



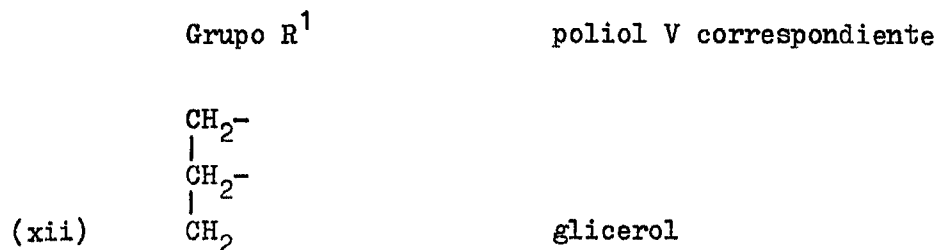
10.

Debe observarse que algunas de estas estructuras W son asimétricas y cualquiera de los extremos puede unirse al grupo NH de la estructura VII. - - - - -

15.

Los grupos R¹ adecuados para la estructura VII preparada según la presente invención se indican en la siguiente lista, junto con el poliol correspondiente (V) a partir del cual puede derivarse VII por medio de reacciones en la ecuación (1). - - - - -

20.





Los polioles correspondientes a las estructuras VIII son glicoles y trioles de óxido de polipropileno y óxido de polietileno. Los ejemplos preferidos de los polioles de la estructura VIII tienen pesos moleculares del orden de 300 - 500 y, más preferentemente, de 400 - 4000. - - - - -

5.

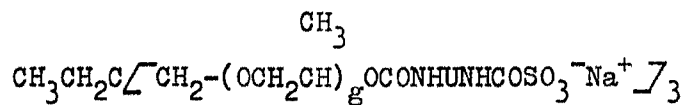
Otros ejemplos de polioles adecuados para la preparación de PCS de la estructura VII incluyen polioxitetraetilenglicoles, polioles de policaprolactona, polibutadieno acabado en hidroxilo, copolímeros de butanodieno-estireno o de butadieno-acrilonitrilo, aceite de castor y otros glicéridos de hidroxiaácidos, aceites de castor polimerizados, los productos de reacción de óxido de etileno u óxido de propileno y aceite de castor y similares. - - - - -

10.

Como ejemplos particulares de PCS se pueden mencionar: - - - - -

15.

(1A) Productos de la estructura



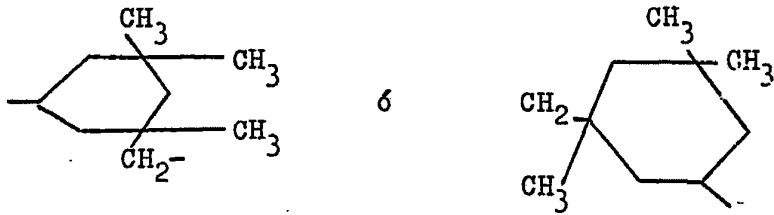
en la cual U = (CH₂)₆ en la cual g es de 1 a 40, en particular cuando g = 14-18. Tal producto puede derivarse de las sales poliisocianato y bisulfito correspondientes y, en la siguiente exposición, se mencionara con la abreviatura BAS. El producto registrado Synthappret LKF (fabricado por Bayer AG., Alemania) se considera similar al poliisocianato madre. Tal poliisocianato puede prepararse a partir del corres-

20.



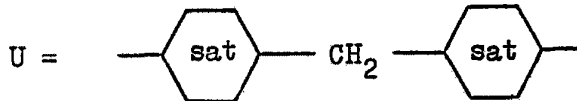
pondiente triol que se halla disponible comercialmente como Desmophen 3400 (Bayer AG., Alemania) y diisocianato de hexa metileno. - - - - -

(2A) como (1A) pero U es

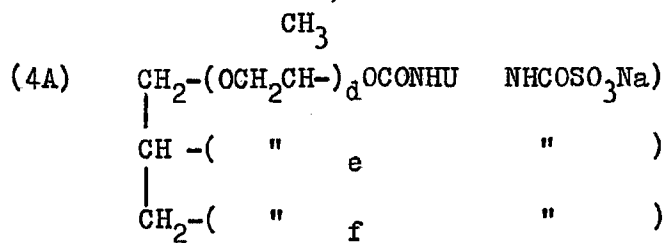


5. en particular cuando $g = 14$ a 18 que puede prepararse a partir de sales bisulfito y el poliisocianato derivado de Desmophen 3400 y de diisocianato de isofozona - - - - -

(3A) como (1A) pero



10. en particular cuando $g = 14$ a 18 que puede prepararse a partir de sales bisulfito y el poliisocianato derivado de Desmophen 3400 y bis(4-isocianatociclohexil)metano. - - - - -





1974

en particular d, e, f = 14 a 18 y U = -(CH₂)₆- que puede derivarse de sales bisulfito y el poliisocianato derivado de diisocianato de hexametileno y el triol de óxido de polipropileno comercial Voranol CP 3000 (Dow). - - - - -

5. (5A) como (4A) pero d, e y f son aproximadamente 1 y U = -(CH₂)₆- que pueden prepararse de manera similar a partir del producto comercial Voranol CP260. - - - - -

(6A) Como (4A) pero con U como en (2A) - - - - -

(7A) Como (4A) pero con U como en (3A) - - - - -

10. (8A) Productos de la estructura - - - - -



en donde U es como en (1A), (2A) ó (3A) - - - - -

15. Por ejemplo, el PCS preparado a partir de una sal bisulfito y el poliisocianato producido por la reacción de trimetilolpropano y diisocianato de hexametileno, diisocianato de isoforona o bis(4-isocianatociclohexil)metano. - - - - -

(9A) El producto de la estructura - - - - -



20. que puede prepararse a partir de las correspondientes sales triisocianato y bisulfito. Este triisocianato puede prepararse a partir de la reacción de 3 moles de diisocianato de hexametileno y un mol de agua y se vende comercialmente co-



mo Desmodur N (Bayer AG. Alemania). - - - - -

- Debe observarse además que el PCS preparado y utilizado según la presente invención puede ser de estructura uniforme o puede utilizarse una mezcla de PCS. Además tal
- 5. PCS puede contener productos con menos de dos grupos sulfonato de carbamoilo por molécula, por ejemplo sulfonatos de carbamoilo preparados a partir de monoisocianatos y sales bisulfito tales como isocianatos de alquilo con de dos a
 - 10. veinte átomos de carbono, isocianato de fenilo o isocianatos fenilsubstituidos. También pueden hallarse presentes sulfonatos de dicarbamoilo de bajo peso molecular, por ejemplo los derivados de los diisocianatos (VI) indicados anteriormente y de las sales de bisulfito, en particular diisocianato de hexametileno, diisocianato de isoforona y similares.
 - 15. - - - - -

- Los materiales poliméricos adecuados (2) preparados y utilizados según la presente invención pueden tener un esqueleto compuesto solamente de átomos de carbono. Tales polímeros pueden considerarse formalmente como derivados de
- 20. la polimerización de monómeros etilénicamente insaturados. Tales polimerizaciones son bien conocidas para los entendidos en la técnica de la química de los polímeros. Tales monómeros incluyen los siguientes, que pueden utilizarse solos o en combinación: etileno, propileno, los butilenos isoméricos, butadieno, isopreno, estireno, los ésteres y éteres de alcohol vinílico, ácido acrílico y metacrílico y sus
 - 25. sales, ésteres, amidas, nitrilos y cloruros de ácido, ácido



974

vinilsulfónico, vinilpiridina, haluros de vinilo, haluros de vinilideno, butadienos halogenados, pirolidona vinílica, ácido maleico, alcohol alílico y derivados ésteres y éteres y similares. - - - - -

5. Alternativamente, el esqueleto del polímero (2) puede contener además de átomos de carbono uno o más de los siguientes tipos de enlaces: éster, amida, éter, uretano, urea, sulfuro, disulfuro, tioamida, sulfona, carbonato, silicona (es decir enlaces $\begin{matrix} R \\ | \\ -O-Si- \\ | \\ R \end{matrix}$) o similares y puede ser así un poliéster, poliamida, etc. Tales polímeros de la Clase B son bien conocidos en la técnica anterior y la preparación es bien conocida para los entendidos en la técnica de la química de los polímeros. - - - - -
- 10.

15. Los polímeros (2) pueden utilizarse solos o en mezcla y pueden ser solubles o insolubles en agua. En el caso de los materiales insolubles en agua, estos son los preferibles en forma de emulsiones, dispersiones, látex o dispersiones de soluciones de tales polímeros en disolventes inmiscibles en agua. Tales dispersiones son por ello asociadas con agua en que se disuelve el PCS. - - - - -
- 20.

Es deseable pero no esencial que los polímeros (2) de la presente invención contenga uno o más grupos extraídos de las siguientes clases: - - - - -

25. (a) aminas primarias
(b) aminas secundarias
(c) alcoholes



- 5. (d) tioles
 - (e) tiofenoles
 - (f) fenoles
 - (g) ácidos carboxílicos
 - (h) epóxidos
 - (i) episulfuros
 - (j) aziridinas
 - (k) isocianatos bloqueados con grupos tales como fenoles, tioles, alcoholes, aminas, amidas, beta-dicetonas, oximas, beta-cetoésteres.
- 10.

Puede preverse la reacción química subsiguiente entre estos grupos y los grupos sulfonato de carbamoilo y sulfonato de tiocarbamoilo y tal reacción es deseable pero no esencial.-

15. Los polímeros (2) pueden ser también de origen natural, por ejemplo proteínas o polisacáridos incluyendo gelatina, colágeno, zeína, caseína, alginatos de almidón y similares. Tales polímeros naturales pueden modificarse adicionalmente por reacciones químicas sintéticas, por ejemplo carboximetilcelulosa. - - - - -

20. Los ejemplos preferidos de los polímeros (2) pueden extraerse de una o más de las siguientes clases: - - -

B1. polímeros o copolímeros acrílicos, preferentemente en forma de látex, dispersiones o emulsiones. - - - - -

25. B2. polímeros o copolímeros de cloruro de vinilo, cloropreno o cloruro de vinilideno, preferentemente en forma de látex, emulsiones o dispersiones. - - - - -



1974

- B3. látex de polímeros o copolímeros de estireno, butadieno o acrilonitrilo. - - - - -
- B4. látex de polímeros o copolímeros de acetato de vinilo. - - - - -
- 5. B5. látex de poliuretano. - - - - -
- B6. isocianatos bloqueados. - - - - -
- B7. resinas epoxi. - - - - -
- B8. siliconas. - - - - -

10. Los números de las clases 1 - 4 inclusive constituyen polímeros cuyos esqueletos son esencialmente átomos de carbono solos mientras que en las clases 5 - 7 se hallan presentes otros enlaces. - - - - -

15. Los polímeros o copolímeros acrílicos adecuados de la clase B1 pueden prepararse por métodos de polimerización en emulsión a partir de una mezcla monomérica que contiene por lo menos 20% de un éster de ácido acrílico o metacrílico y un alcohol alifático inferior. Tales ésteres acrílicos incluyen acrilatos y metacrilatos de metilo, etilo, propilo, n-iso- y sec-butilo y 2-etilhexilo. Además pueden

20. hallarse presentes los siguientes monómeros: ácido acrílico o metacrílico, acrilamida o metacrilamida (o sus derivados N-alquilo o N,N-dialquilo), acrilonitrilo, metacrilonitrilo, los derivados N-metilol o N,N-dimetilol de acrilamida o metacrilamida o las amidas de ácido metacrílico y acrílico con



1971

aminas primarias o los éteres correspondientes de las metilolamidas, mencionadas anteriormente, acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo, éter de alilglicidilo, anhídrido maleico, anhídrido itacónico, vinilisocianato, alilisocianato, vinilpiridina, dimetilaminoetilmacrilato y acrilato, ter-butilaminoetilmacrilato y vinil-2-cloroetiléter. - - - - -

5.

Hay disponibles comercialmente cierto número de tales productos que son bien conocidos para los entendidos en la técnica de la química de los polímeros e incluyen los siguientes productos comerciales: - - - - -

10.

Primals K3, K-14, K87
 HA-4, HA-8, HA-12, HA-16
 TR-520
 B-15
 AC-33, AC-61, AC-73
 E-358, E-485, E-740, E-751
 (Rohm and Haas)

15.

Valbonds 6001, 6004, 6020, 6021, 6022, 6025, 6053, 6063 y 6055 Valchem Australia Ltd.

20.

Polyco 2705, 2719 (Borden Chemical Co)
 Texicryl 13-001, 13-002, 13-003, 13-010
 13-100, 13-101, 13-102, 13-104
 13-200, 13-201, 13-202, 13-203
 13-205, 13-430, 13-439
 Scott Bader Ltd.

25.



- Acramins Lc, 3232, 3187, SLN (Bayer AG)
- GEN-Flo 704, (General Mills)
- Adhesivos de helazarina FA, UD, TS, NTA (BASF Ltd.)
- Vinacryl 63-307 (Vinyl Products Ltd.)
- 5. Nacrylic X4280 X-4260 (National Starch and Chem. Corp).
- Stan Chem 6006 6016 6016 6033 (Stanchem Inc.)
- Hycar 2600X172 2600X181 (B.F. Goodrich and Co.)

Los polímeros adecuados de la clase B2 se derivan de la polimerización de una mezcla que contiene, en peso, por lo menos 20% de uno o más de los siguientes monómeros:

10. cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno o neopreno. Además, pueden hallarse presentes los monómeros indicados anteriormente para la clase B1. Pueden también hallarse presentes los siguientes monómeros adicionales: bromuro de vinilo, yoduro de vinilo,

15. bromobutadieno y estirenos substituidos por halógeno. - - -

Cierto número de tales productos se hallan comercialmente disponibles, son bien conocidos para los entendidos en la técnica de la química de los polímeros e incluyen

20. los siguientes productos comerciales: - - - - -

- Primal HA-20, E-801, E-801N (Rohm and Haas)
- Monflex 4500, 4514, 4814 (Monsanto)
- Polidene 33-004, 33-005, 33-011, 33-012
- 33-014, 33-050, 33-061, 33-062, 33-062
- 25. (Scott Bader Ltd.)



- Neoprene Latex 400, 671 (du Pont)
- Polyco 2607, 2611, 2612, 2618, 2619, 2622, 2613
(Borden Chemical Inc.)
- Lutofan 200D, 300C (BASF)
- 5. Kurofan 191D, 231D (BASF)
- Dow Latex XD-7577 874.
- Daran X-805, 220, 225, 211, X301, (W.R. Grace
and Co.)
- Violan VL412, VL613 (ICI)
- 10. Vynachlor 2523, 2542, 2587, 3623, 3647,
78-5159, 78-5337, 7403, 7443 (National Starch
and Chemical).
- TE-3011 (Quinn and Co.).
- Geon 652, 575 x 43, 577, 576, 151, 354, 352,
15. 351, 450 x 167, 450 x 20, 450 x 23, 460 x 1, 552,
660 x 1, 660 x 2, 660 x 4, 590 x 6, 552. (B.F.
Goodrich)

Los siguientes ejemplos adicionales contienen pro
ductos derivados de monómeros que contienen fluor: Pentel
20. GH-28, F-21, F-24, G-19, D-20, G-26 (Pennwalt Corporation)
Zepel B y DR y 2829 (Du Pont). Textile Chemical FC 214, 208,
210, 218, 451, 309, 310, (3M Company), Viton Latex 31 (du
Pont). - - - - -

- 25. Los polímeros adecuados de la Clase B3 se derivan
de la polimerización de una mezcla que contiene, en peso,
por lo menos 20% de uno o más de los siguientes monómeros:
acrilonitrilo, estireno o butadieno. Además, pueden hallarse



presentes los monómeros indicados anteriormente para las clases 1 y 2. Cierta número de tales productos se hallan disponibles comercialmente y son bien conocidos para los entendidos en la técnica de la química de los polímeros e incluyen los siguientes productos comerciales: - - - - -

5:

Acralen BN (BASF)
Polyco 220NS, 2410, 2415, 2422, 2426, 2430 (Borden Chemical Co.)
Dow Latex 233, 464, 460 (Dow Chemical)

10. Hycar 1872 X6, 1552, 1562, 1571, 2601, 2671, 2600 X 84, 2600 x 106, 2570 x 1, 2570 x 5, 2530 x 2, 1871 x 1, 1877 x 8, 1870 x 3, 1870 x 4 (B.F. Goodrich Chemical Co.)

15. Los polímeros adecuados de la Clase B4 se derivan de la polimerización de una mezcla que contiene por lo menos 20% en peso de acetato de vinilo. Pueden también hallarse presentes los siguientes monómeros: propionato de vinilo y ésteres de ácido fumárico y maleico. En tales polímeros algunos de los grupos acetato pueden subsiguientemente hidrolizarse para formar residuos de alcohol vinílico. - - - - -

20.

Vinac AX - 10, AX - 11 (Ariproducts and Chemicals)
Airflex 120 (" ")
Polyco 678W, 804, 804PL, 199, 345, 1360 - 15, 529, 577G, 694, 953, 2185, 1361 - 413, 1404 - 30, 11714, 289, 561, 11755, 571, 2166, 505, 522.
25. (Borden Chemical Inc.)



- Resyn 1025, 78 - 3500, 78 - 5301, 78 - 5344,
(Nahonal Starch and Chemical)
- Kemres 1101/00, 1101/05, 1102/00, 1103/00, 1204,
1205, 1210, 1216, 1230.
5. (Kemres Chemicals Pty. Ltd.)
- Polymer 5001, 5004, 5011, 5012, 5022, 5024, 5024, 5026
(Stan Chem. Chemicals Inc.)
- Texicote 63 - 001, 03 - 004, 03 - 004
03 - 006, 03 - 007, 03 - 019
10. 03 - 020, 03 - 021, 03 - 030
03 - 050 (Scott Bader Ltd.)

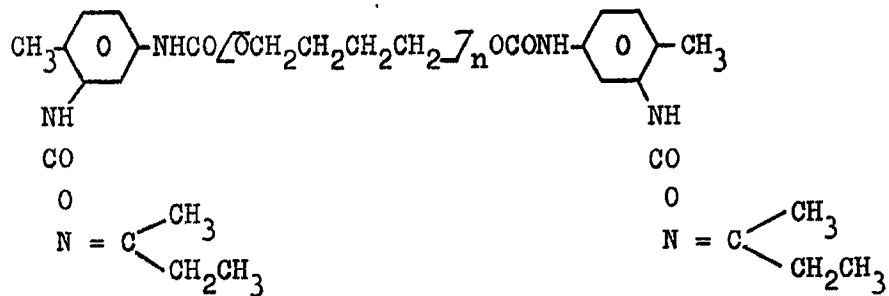
Los látex o dispersiones de poliuretano adecuados para la clase B5 de la presente invención contienen característicamente una pluralidad de enlaces uretano y, además, pueden contener enlaces éster o éter. Tales látex de poliuretano son producidos a partir de la reacción de diisocianatos y polioles, por ejemplo como se describe en las patentes australianas 62076/69, 424333, 17876/70, en la patente británica 1.078.202 y en las patentes alemanas 2.035.729, 2.2041.550, 2.035.172, 2.013.160, 2.030.571 y 2.034.479 y también como lo describen D. Dieterich y H. Reiff Angewandte Makromolekulare Chemie, 26, 85-106, 1972. Los ejemplos de látex de poliuretano disponibles comercialmente incluyen: - - - - -

- 25. Dunlop Resin J67, 664 787, (Dunlop Aust Ltd.)
- Desmocoll KA 8066 (Bayer AG Alemania)
- Impranil BLN y DLH (Bayer AG Alemania)
- Dispersión de poliuretano B (Bayer AG Alemania)



Los poliisocianatos bloqueados adecuados para el uso como clase B6 de la presente invención pueden derivarse formalmente de la reacción de un agente de bloqueo y de un poliisocianato. Tales isocianatos bloqueados, con el calentamiento, pueden reconstituir el isocianato original o, por calentamiento con reactivos nucleófilos, pueden producir los mismos productos que a partir de la reacción del mismo reactivo nucleófilo con los isocianatos madre. Los ejemplos de grupos de bloqueo son como anteriormente. Los poliisocianatos pueden ser cualesquiera de los indicados anteriormente, a partir de los cuales puede derivarse el PCS.

Un ejemplo particular y eficaz de tales polímeros que contienen isocianatos bloqueados, adecuados para los fines de la presente invención, son los productos Adiprene BL16 (du Pont) que tienen una estructura del siguiente tipo: - - - - -



Como resinas epoxi adecuadas para la clase B7 pueden mencionarse los éteres glicídlicos derivados de bisfenol-A y resinas novolac o epiclorhidrina, los ésteres glicídlicos de ácidos policarboxílicos y los éteres glicídlicos de polioles de polietileno u óxido de propileno o los



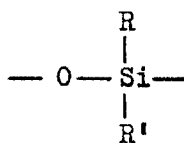
derivados de la epoxidación de polímeros etilénicamente insaturados. Como ejemplos particulares de tales epóxidos se puede mencionar la serie Epikote de la Shell Chemicals, los productos Araldite de CIBA-Geigy y la serie DER de Dow

5. Chemical Co. - - - - -

Otro tipo de polímero que contiene epoxi, adecuado para el uso en la presente, son los derivados de la reacción de prepolímeros que contienen isocianato con alcohol glicidílico para dar poliuretanos acabados en epoxi como lo describe Sello et al en Textile Research Journal, 1971, p. 556. También pueden utilizarse los correspondientes poliuretanos acabados en aziridina, como se describe en la patente norteamericana 3.542.505 y en la patente australiana

10. 63504/69. Otro tipo de polímero acabado en aziridina son los descritos en Textile Research Journal, 33, (1963) 953, que contienen, además, átomos de fluor. - - - - -

Son ejemplos de polímeros de silicona adecuados para el uso como clase B8 anterior los polisiloxanos que tienen la unidad repetitiva - - - - -



20. en la cual R y R' son radicales orgánicos, tales como metilo o etilo y similares. Tales radicales pueden también contener átomos de fluor. Tales cadenas polisiloxano pueden hallarse terminadas por grupos hidroxilo, halógeno, amino o



1974

5. tiol o tales cadenas pueden formar parte de copolímeros en bloque con bloques o polímeros de la clase A o de la clase B. Varios polímeros de este tipo han sido discutidos por Kleber, Textil-Praxis International 27 (1972) 449, y en la American Dyestuff Reporter, Octubre 9, 1967, p. 23. Ejemplos de tales siliconas son Dow 551, P-Silicone W5 (pfersee), Productos SM62, 2032, 2033, 2035 y SS4029 (General Electric).

10. A las composiciones preparadas y utilizadas según la presente invención se les pueden añadir varios agentes a fin de alterar las propiedades físicas de la composición o alterar las propiedades del material fibroso tratado. Tales agentes pueden ser solubles o insolubles en agua. Tales agentes pueden hallarse presentes como fase independiente o pueden hallarse disueltos en la disolución que contiene el PCS. En el caso de que el material polimérico (2) forme una fase independiente, por ejemplo como un látex o dispersión, tales agentes pueden disolverse en el látex o en las partículas de dispersión. - - - - -

15.

20. Además, pueden añadirse a las composiciones preparadas y utilizadas según la presente invención agentes conocidos para mejorar el curado del componente PCS. Tales agentes contienen preferentemente dos o más grupos tiol o amino. Como ejemplos particularmente eficaces de tales agentes pueden mencionarse etilendiamina, dietilentriamina y poliaminas de etilendiamina correspondientes y superiores, etanolamina 1,2-etanoditiol. El Quadrol (un producto de la Wyandotte Company, N,N,N',N'-tetraquis-(2-hidroxi)etilen

25.



diamina), 4,4'-diaminodifenilmetano, MOCA (un producto de la du Pont Company, con estructura 2,2'-dicloro-4,4'-diaminofenilmetano) y similares. - - - - -

5. Otra clase de tales agentes son los conocidos para catalizar las reacciones de isocianatos y sus derivados, por ejemplo aminas terciarias (en particular trietilendiamina) o compuestos organometálicos (por ejemplo octoesto estannoso, cloruro estánnico, dilaurato de dibutilestano, naftenato de plomo, naftenato estannoso, octoato de bismuto y similares). - - - - -
- 10.

15. También pueden añadirse, a las composiciones preparadas y utilizadas según la presente invención, agentes para mejorar el curado del otro componente polimérico de la clase B definida anteriormente. Tales agentes se utilizan comunmente para el curado de látex acrílicos blandos sobre productos textiles y son usualmente derivados de N-metilol, poli-N-metilol y N-metilolalquilatado de compuestos que contienen más de una amida (por ejemplo urea, biuret, ureas cíclicas) o grupos amino de tipo amida (tales como en la melamina) que se preparan por reacción con el compuesto madre con formaldehído o un aldehído superior y que pueden o no alquilarse subsiguientemente. Como ejemplos particulares de tales agentes se pueden mencionar los agentes de curado RK-8 (Rohm and Haas) y Cymels 300 y 301 (American Cyanamid).
- 20.

25. Los agentes adicionales incluyen sales, ácidos, bases, disolventes orgánicos, agentes para modificar el co-



- lor del material tratado (por ejemplo tintes, agentes de blanqueo fluorescente o pigmentos, agentes para modificar las propiedades de combustión -por ejemplo retardadores de la llama), agentes para modificar las propiedades de ensuciado, agentes para modificar la repelencia del aceite y/o del agua, agentes para modificar el pH de la composición (por ejemplo ácidos, bases, sales tampón), agentes superficialmente activos, agentes para modificar las propiedades de los materiales poliméricos derivados de la composición
5. (por ejemplo plastificantes, antioxidantes, tamices de ultravioletas, antiozónidos y similares), agentes para modificar la viscosidad (por ejemplo agentes espesantes). - - - -
- 10.

Como ejemplos particularmente útiles de antioxidantes comerciales pueden mencionarse los siguientes productos comerciales: Plastanox 2246 (American Cyanamid), Irganox 415 (CIBA-Geigy), Annullex PBA-15 (William Pearson), Producto 4020 (Bayer). - - - - -

15.

Tales agentes pueden incorporarse ya sea en uno o ambos compuestos (1) y (2) o pueden añadirse durante el mezclado de los compuestos (1) y (2) en la preparación de composiciones según la invención. - - - - -

20.

Las composiciones preparadas y utilizadas según la presente invención son particularmente adecuadas para el tratamiento de materiales fibrosos. Sin embargo, debe observarse que pueden utilizarse para otras aplicaciones. Los materiales fibrosos adecuados para el tratamiento con las com

25.



15 ABR 1974

posiciones preparadas y utilizadas según la presente invención pueden ser en forma de fibra libre, mecha de carda, cinta, hilo, tela, hojas (por ejemplo papeles), fieltros, prendas u otros. Las telas pueden constituirse por medios de tejido, tricotado o afieltrado o con una combinación de tales medios. Además, tales telas u hojas pueden pegarse por medio de resinas u otros medios a otras telas para formar estructuras multicapa. - - - - -

5.

Cualquiera de las fibras naturales o sintéticas que caen en las categorías siguientes son adecuadas para los fines de esta invención. - - - - -

10.

(a) Fibras naturales

Tales como lino, yute, cáñamo, algodón y lana y fibras naturales de origen inorgánico tales como amianto. -

15.

(b) Fibras formadas por la regeneración de materiales naturales

Tales como fibras de caseína, zeína, viscosa de rayón y alginato. - - - - -

(c) Fibras artificiales

20.

Preparadas a partir de materiales celulósicos modificados tales como acetato y triacetato de celulosa. - -

(d) Fibras artificiales de origen inorgánico

Tales como fibras de vidrio, de metal y de carbón.



(e) Fibras preparadas a partir de polímeros sintéticos

5. De las siguientes clases generales: fibras de poliamidas, poliésteres, poliacrílicos, acrílicos modificados, cloruros de polivinilo, poliolefinas, polietilenos, polivinilo y vinilideno y similares. - - - - -

Las mezclas que se utilizan, por ejemplo, por razones de economía o de comportamiento, de cualquiera de las anteriores clases en cualquier relación se consideran dentro del alcance de la invención. - - - - -

10. Las composiciones preparadas y utilizadas según la presente invención son particularmente adecuadas para el tratamiento de lana o de lana mezclada con otras fibras tales como poliéster. Tales fibras pueden haber sido sometidas a pretratamientos físicos o químicos. Por ejemplo, la
15. reacción de lana con halógeno, particularmente cloro, o con composiciones que liberan cloro (por ejemplo hipoclorito), agentes oxidantes (por ejemplo peróxido de hidrógeno, ácido permonosulfúrico, permanganato potásico) o agentes reductores (por ejemplo sales bisulfito, ditionito sódico o
20. ácido tioglicólico). - - - - -

25. La impregnación de materiales fibrosos con las composiciones preparadas según la presente invención puede realizarse por fulardeo, inmersión, pulverización, aplicación con cepillo, recubrimiento con cuchilla o paleta o similares o por combinaciones de tales métodos. Las telas se tratan de la forma más eficaz por fulardeo. Después de eli-



minar agua y otras substancias volátiles y también a fin de facilitar el curado de la mezcla polimérica, el material fibroso tratado puede someterse a un tratamiento de calentamiento. Tal calentamiento puede ser un contacto directo con

5. cuerpos calientes en forma de sólidos, líquidos o gases, por ejemplo aire caliente o vapor de agua o por unos medios radioactivos (calentamiento por microondas de infrarrojos o similares) o por una combinación de tales medios. - - - - -

Para los fines de la presente invención la cantidad de los componentes PCS y de los otros componentes poliméricos debe quedar preferentemente dentro de la gama de 0,1 a 50% en peso del material fibroso y, más preferentemente, la gama de 0,2 a 5,0%. Tales concentraciones dependen de la naturaleza del material fibroso, de la naturaleza exacta de

10. los componentes poliméricos (1) y (2) y del tipo y del grado de mejoras deseadas en el material fibroso, y se determinan óptimamente por experimentación. - - - - -

15.

Las composiciones preparadas según la presente invención han demostrado ser ventajosas en cierto número de aplicaciones. Los siguientes ejemplos se proporcionan para

20. ilustrar la invención pero no para limitarla. - - - - -

1. Para el tratamiento de materiales textiles, a fin de proporcionar mejoras en propiedades tales como la resistencia a la abrasión, la estabilidad dimensional, la resistencia a la formación de bolas ("pilling"), la resistencia al rozado, la recuperación de las arrugas, la resisten-

25.



5. cia a la tracción, el secado uniforme después del humedecido o del lavado y posibilidad de buen corte cuando se elimina substancialmente la tendencia de los materiales (especialmente los materiales tricotados) a arrollarse al ser cortados o a distorsionarse al ser cosidos. - - - - -

10. 2. Para el tratamiento de productos fabricados de papel para proporcionar, en particular, papeles de mayor resistencia a la desgarradura y al estallido y resistencia a la abrasión o para la formación de productos de papel de mejores propiedades, cuando se añade una composición preparada según la invención a la suspensión de fibras de celulosa. - - - - -

15. 3. Para el tratamiento de telas, que pueden ser en forma de hojas fibrosas, filamentos o combinaciones en capas, para dar telas no tejidas y unidas químicamente de mejores propiedades especialmente de mejor resistencia a la tracción. Las composiciones preparadas según la invención pueden también aplicarse a telas no tejidas unidas o aglomeradas mecánicamente con el fin de mejorar, en particular, su resistencia a la tracción y su resistencia a la abrasión. - - - - -

25. Por medio de la selección adecuada de los materiales de las clases (1) ó (2) pueden impartirse al material propiedades adicionales respecto a las anteriores, tales como resistencia a la llama, repelencia del agua y del aceite y resistencia al ensuciado. - - - - -



Las composiciones preparadas según la presente in
vención hallan ventaja o uso particular para impartir un al
to nivel de resistencia al encogido a materiales formados
total o parcialmente de fibras queratinosas. Tales composi-
5. ciones tienen una o más de las siguientes ventajas sobre
los tratamientos de resistencia al encogido de la técnica
anterior: - - - - -

(i) Aplicación a partir de sistemas acuosos en contra
posición a ciertos tratamientos de la técnica anterior (por
10. ejemplo los basados en el uso de poliisocianatos solos, por
ejemplo patentes británicas 1062564 y 1161748) en que es ne
cesario aplicarlos a partir de un disolvente no acuoso a
fin de impedir una reacción prematura con el agua. - - - -

(ii) La estabilidad de las composiciones preparadas se
15. gún la presente invención en contraposición con las composi
ciones de la técnica anterior que son inestables y que de-
ben utilizarse inmediatamente puesto que el curado tendrá
lugar a temperatura ambiente antes de la aplicación. Por
ejemplo, con polímeros que contienen grupos isocianato li-
20. bres, la aplicación de los baños acuosos sólo puede lograr-
se por emulsionado de los polímeros. Esto constituye una
etapa adicional del tratamiento pero, lo que es más impor-
tante, la emulsión preparada tiene sólo una vida relativa-
mente corta debido a que los grupos isocianato reaccionan
25. con el agua en la emulsión. Además, los grupos isocianato
libres pueden provocar problemas de manipulación debido a
la presencia de fragmentos volátiles de bajo peso molecular



que son tóxicos. - - - - -

5. (iii) El tratamiento de materiales queratinosos, en particular lana, sin necesitar pretratamientos perjudiciales tales como la cloración. En muchos métodos de dar resistencia al encogido por medio de polímeros de la técnica anterior tales pretratamientos son obligados, para obtener la resistencia al encogido; por ejemplo, los basados en polímeros a partir de la reacción de ciertas poliamidas con epíclorhidrina (C.A. Anderson et al, Textile Manufacturer Vol. 10. 95, No. 1133, p. 184, 1969). - - - - -

(iv) La producción de un tacto más suave en el material textil tratado resultante respecto a cuando se utiliza el PCS solo debido a las mejores propiedades mecánicas del conjunto polimérico. - - - - -

15. (v) La mayor duración del recubrimiento polimérico curado respecto a la subsiguiente termodegradación y fotodegradación. Las composiciones preparadas y utilizadas según la presente invención, particularmente cuando el PCS va acompañado de un copolímero acrílico (por ejemplo Primal 20. K3, Rohm and Haas), tienen mayor estabilidad térmica y a la luz que los tratamientos basados en PCS o el prepolímero madre acabado en isocianato solo. - - - - -

(vi) La capacidad de producir una mínima degradación térmica en materiales queratinosos y otras fibras térmicamente sensibles por la facilidad con que tiene lugar el cu- 25.



15

rado a 100°C. - - - - -

Por ejemplo, las dispersiones de poliuretano de la solicitud de patente australiana 62076/69, cuando se utilizan solas, para impartir resistencia al encogido a la lana, requieren una temperatura de 140°C para el curado. Sin embargo, cuando se utilizan en mezcla con PCS, el curado tiene lugar a 100°C. También algunos acrilatos reticulables (por ejemplo Primal K3, Rohm and Haas) requieren normalmente una temperatura de 130° para la curación cuando se utilizan solos, pero con PCS se curan fácilmente a 100°. - - - -

5.

10.

(vii) La capacidad de curación bajo condiciones neutras, en contraposición con ciertas composiciones (particularmente las derivadas de acrilatos reticulables) que requieren condiciones ácidas, ya sea por adición directa de ácido o de sales que producen una reacción ácida (por ejemplo sales amónicas tales como cloruro amónico) o sales que actúan como catalizadores ácidos (por ejemplo cloruro o fluorato de zinc). Se sabe que tales tratamientos ácidos son perjudiciales para los materiales queratinosos y, en general, requieren una etapa adicional de tratamiento para neutralizar tal acidez a fin de impedir la degradación subsiguiente del material queratinoso. - - - - -

15.

20.

(viii) La producción de pliegues estables en sí y la producción de efectos de planchado permanente si se combinan con un método de fijación de la técnica anterior y la producción en sí de efectos de planchado permanente. - - - - -

25.



Tal estabilización de la fijación es debida a las limitaciones impuestas por la película de polímero curado y al desprendimiento de bisulfito por parte del PCS, el cual bisulfito es un agente bien conocido de fijación de la lana, durante la reacción de curado. - - - - -

5.

(ix) La capacidad de fijar pigmentos para producir tintes sólidos al restregado. - - - - -

(x) La producción de efectos de fijación de curación retardados, es decir el material se trata pero no se cura cuando se halla en pieza y luego, después de confeccionar las prendas y de darles la forma deseada, se efectúa la curación lo cual estabiliza el material en la forma deseada. Para lograr tal proceso retardado de curación es esencial que no tenga lugar curación en la operación de secado, lo que sigue inevitablemente a las aplicaciones de disoluciones acuosas de las composiciones preparadas y utilizadas según la presente invención. Ello puede lograrse si el secado se realiza a temperaturas bajas, preferentemente inferiores a 80°C. - - - - -

10.

15.

20.

25.

Tales características ventajosas a partir del tratamiento de materiales queratinosos con composiciones preparadas y utilizadas según la presente invención pueden verse más fácilmente en combinación con los látex de PCS y acrílicos reticulables, por ejemplo una combinación de PCS y Primal K3. Este último, si se utiliza solo, incluso en presencia de agentes de curación de metilol, es incapaz de im-



AR74

partir resistencia al encogido a telas de estambre a menos que se precloren. Sin embargo, en combinaci3n con PCS, es posible impartir resistencia al encogido a telas de estambre y, en particular, a concentraciones en que no es suficiente el PCS si se utiliza solo para impartir resistencia al encogido. - - - - -

5.

Las composiciones preparadas y utilizadas segun la presente invenci3n, cuando se aplican a materiales queratinosos y se curan de la manera descrita anteriormente imparten simultaneamente en la unica operaci3n de tratamiento, sin necesidad de tratamientos adicionales, una combinaci3n de resistencia al encogido y una o m3s de las siguientes propiedades: - - - - -

10.

- (a) resistencia a la llama,
- (b) repelencia del agua y de la suciedad,
- (c) color por la fijaci3n de pigmentos,
- (d) mejor recuperaci3n de las arrugas,
- (e) estabilizaci3n de los pliegues, que puede ser en tal grado que las prendas as3 tratadas puedan considerarse planchadas permanentemente. - - - - -

15.

20.

Adem3s, tales propiedades son retenidas despu3s de las subsiguientes operaciones de lavado, particularmente cuando se lavan con m3quinas lavadoras dom3sticas. - - - - -

25.

Para obtener tales combinaciones de propiedades deseables por m3todos de la t3cnica anterior es o bien necesario



- sario recurrir a una serie de tratamientos sucesivos que pueden dañar el material queratinoso o alguno de tales tratamientos sucesivos puede no ser completamente compatible con alguno de los demás y puede hacer bajar la eficacia de los demás. Tal efecto ha sido observado por Fincher et al (Textile Research Journal, Vol. 43, Octubre 1973, p. 623-625) que indican que el tratamiento con composiciones poliméricas de resistencia al encogido de lana con retardantes químicos de la llama provoca una pérdida completa de la capacidad de retardado de la llama. Alternativamente, los métodos de la técnica anterior para producir tal combinación de efectos no pueden dar solidez al lavado repetido, por ejemplo y particularmente, bajo las condiciones severas de lavado que permiten utilizar la resistencia al encogido.
- 5.
- 10.
15. La combinación de resistencia a la llama y de resistencia al encogido puede verse en combinaciones de PCS, en particular BAS, con los polímeros etilénicos halogenados de la clase (1) descrita anteriormente, en particular Geon 652 (B.F. Goodrich). - - - - -
20. La combinación de la repelencia del agua o de la suciedad con la resistencia al encogido puede observarse con combinaciones de PCS, en particular BAS, con polímeros fluorados o con siliconas de la clase (2) o con combinaciones de tales compuestos fluorados y siliconas. Tales combinaciones, además, pueden demostrar una recuperación mejorada de las arrugas o resistencia a la llama. - - - - -
- 25.



Pueden también utilizarse combinaciones de tres componentes para lograr tres o más de las anteriores propiedades; por ejemplo el PCS en combinación con los polímeros clorados y polímeros de siliconas o fluorados, imparten simultáneamente resistencia al encogido, al agua y a la llama.

5. - - - - -

En la exposición anterior, se ha hecho observar la capacidad de los compuestos PCS y de otros compuestos, especialmente acrílicos, para estabilizar materiales queratinosos al encogido por lavado. Estas combinaciones actúan igualmente bien sobre materiales no queratinosos y tienen ventajas especiales sobre telas que contienen o que comprenden fibras celulósicas. Para mejorar la estabilidad didimensional y las propiedades de secado uniforme, tales telas son tratadas normalmente con una resina de urea-formaldehído metilada o una resina de urea dimetiloetileno o similar, un catalizador ácido tal como cloruro magnésico y varios aditivos para controlar la capacidad de costura, la resistencia a la desgarradura, el tacto, la migración de acabado y la resistencia a la abrasión. Pueden obtenerse efectos similares incluyendo tratamientos de curación retardada utilizando uno o varios productos de PCS en combinación con otros materiales poliméricos pero, sin embargo, sin las pérdidas de resistencia a la tracción y a la abrasión del componente celulósico que se hallan siempre cuando se utilizan catalizadores ácidos. El tratamiento según la invención puede permitir una elección más económica de com-

10.

15.

20.

25.



- ponentes de fibra al tiempo que se mantienen las mismas características de comportamiento. Por ejemplo, los materiales de planchado permanente están compuestos frecuentemente por 70% de fibras de poliéster y 30% de fibras de algodón o viscosa. El aumento del porcentaje de la fibra de celulosa, aunque proporciona una ventaja económica, reduce grandemente la resistencia a la abrasión y a la tracción del género resultante planchado permanentemente cuando se utilizan resinas convencionales de curado por ácidos. El uso de un material PCS y de otros materiales elegidos según la invención permite el uso de proporciones de mezcla más ventajosas sin provocar una pérdida de las propiedades físicas de la tela.
- 5.
- 10.

- Debe observarse que pueden realizarse muchas modificaciones en los procesos descritos anteriormente y que la totalidad de tales modificaciones se considera dentro del alcance de esta invención. Los siguientes ejemplos se proporcionan para ilustrar la presente invención pero no se dan con el fin de limitarla en forma alguna. - - - - -
- 15.

EJEMPLOS

20. Se realizaron ensayos de lavado durante 1 h en una máquina Cubex internacional de 50 litros con 12,5 litros de líquido de lavado y 1 kg de géneros, comprendiendo unas 20 muestras de ensayo y cuadrados de peso de poliéster. El líquido de lavado era una disolución a 40° de 0,2 g/l de Na_2HPO_4 , 0,1 g/l de NaH_2PO_4 y 0,05 g/l de Alkanate D (ICI). Las muestras se relajaron en una disolución que contenía
- 25.



0,05% de NaHCO₃ y 0,5% de lux durante 20 minutos, se midieron, se lavaron durante 1 h como antes, se midieron de nuevo y se calculó el encogido superficial; bajo estas condiciones sin tratamiento, el género A se encogió un 70%. - -

5. Resistencia a la llama

Un género de estambre tejido a la plana y no teñido, de 220 g/m², se ensayó según el Federal Test Method, Standard 191, Textile Test Method No. 5903. En este ensayo, una llama choca sobre una tira vertical de tela (5 cm x 30 cm) durante 12 segundos y, para superarlo, la llama debe extinguirse antes de 15 segundos con una longitud media que mada inferior o igual a 20 cm. - - - - -

Rigidez a la flexión (medida de la rigidez y del tacto de la tela)

15. Esta propiedad de los trozos de tela se midió según la B.S. 3356:1961. - - - - -

BAS

20. Se preparó utilizando el siguiente método: se agitó vigorosamente Synthappret LKF (1 kg) al tiempo que se añadía etanol absoluto (2 litros) y una disolución de metabisulfito sódico (110 g) en agua (1 litro), lo más rápidamente posible. Después de 5-10 minutos, la mezcla se aclaró y se añadió Plastinox 2246 (American Cyanamid) (10 g). La disolución clara resultante, infinitamente diluible en agua,



contenía aproximadamente BAS al 20% de sólidos. - - - - -

EJEMPLO 1

Una tela de estambre tejida a la plana (10 pasadas/cm, 10 cabos/cm, 153 g/m²) se fulardeó para dar la siguiente adición porcentual indicada en la Tabla 1 y se secó a 100°C durante 5 min, recibiendo entonces un ensayo de lavado. - - - - -

TABLA 1

	<u>Tratamiento</u>	<u>Encogido al lavado %</u>
10.	No tratada	70
	0,6% BAS	52
	2,4% Primal E485 (Rohm and Haas)	64
	2,4% Primal E485, 0,6% BAS	2
15.	3% Primal K3 (Rohm and Haas)	62
	2,4% Primal K3, 0,6% BAS	1
	3% Geon 652 (B.F. Goodrich)	62
	2,4% Geon 652, 0,6% BAS	0
20.	3% Dow 874	64
	2,4% Dow 874, 0,6% BAS	1
	3% Primal HA20 (Rohm and Haas)	63
	2,4% Primal HA20, 0,6% BAS	0
25.	3% Hycar 1872 X6 (B.F. Goodrich)	66
	2,4% Hycar, 0,6% BAS	0
	3% Oligan 500 (CIBA-Geigy)	53
	2,4% Oligan, 0,6% BAS	1
30.	3% PVA 205 (Poval Chemical)	68
	2,4% PVA 205, 0,6% BAS	18
	3% Látex de poliuretano J67 (Dunlop Australia)	68
	2,4% Látex de poliuretano J67 + 0,6% BAS	5
30.	3% Látex de poliuretano 664 (Dunlop Australia)	65
	2,4% Látex de poliuretano 664 + 0,6% BAS	3



TABLA 1 (Cont.)

	<u>Tratamiento</u>	<u>Encogido al lavado %</u>
5.	3% Dispersión de poliuretano V (Bayer)	65
	2,4% Dispersión de poliuretano V, 0,6% BAS	3
	3% Impranil DLN (Bayer)	65
	2,4% Impranil DLN, 0,6% BAS	5
	3% Impranil DLH (Bayer)	67
	2,4% Impranil DLH, 0,6% BAS	2
10.	3% Chemitex 1210 (Kemrez Chemicals)	70
	2,4% Chemitex 1210, 0,6% BAS	8
	3% Caseína	70
	2,4% Caseína, 0,6% BAS	22
15.	3% Gelatina	69
	2,4% Gelatina, 0,6% BAS	19

Ni las pequeñas concentraciones del BAS solo ni las grandes concentraciones del acrílico (E485 y Primal K3), vinilo (Geon 652, Primal HA20 y Dow 874), nitrilo (Hycar 1872X6) y látex de poliuretano (látex J67, látex 664, dispersión V e Inpranil DLN y DLH), ni la resinal politiol (Oligan 500) ni el alcohol vinílico (PVA 205), ni el acetato de vinilo (Chemitex 1210), ni los compuestos de caseína y gelatina solos fueron capaces de dar resistencia al encogido a la tela de estambre. Sin embargo, en todos los casos la combinación preparada y utilizada según la invención fue eficaz para reducir substancialmente el encogido por afieltrado. - - - - -

EJEMPLO 2

Una tela comercial estambrada gris, tejida a la



plana, de 254 g/m² se trató como se ha descrito en el Ejemplo 1 para dar los siguientes resultados. - - - - -

	<u>Tratamiento</u>	<u>Encogido al lavado</u>	<u>Rigidez a la flexión (urdimbre) (mg cm)</u>
5.	Tela no tratada	71	232
	3% E485, 0,1% C0630	64	261
	3% BAS	0	669
	2,4% BAS, 0,6% E485	0	541
10.	2,4% BAS	1	625
	1,8% BAS, 1,2% E485	1	506
	1,2% BAS, 1,8% E485	0	396
	0,6% BAS, 2,4% E485	2	387
	0,6% BAS	52	-
15.	0,45% BAS, 2,55% E485	3	368
	0,3% BAS, 2,7% E485	3	324

La relación de compuestos PCS y BAS puede variarse a voluntad para proporcionar variaciones del tacto de la tela al tiempo que se mantiene la resistencia al encogido.-

20. EJEMPLO 3

La invención puede utilizarse con ventaja para conferir tratamientos antibolas (antipilling) particularmente a prendas tricotadas a partir de lana o de lana mezclada con sintéticos. - - - - -

25. Por ejemplo, se trataron con 2,4% E485 y 0,6% BAS tres telas de lana tricotada con factores cubrientes variables pero producidas todas a partir del mismo hilo y con la misma máquina. Después del secado durante 5 min a 100°C las telas se sometieron a un ensayo de formación de bolas según se ha descrito en ASTM D1375 E "Random Pilling Tester" (ensa



15 ABR 1974

yador aleatorio de formación de bolas) con la excepción de que los resultados se registraron como número de bolas formadas en el anvés de la tela después de 30 min de ensayo. -

<u>Factor cubriente^a</u>	<u>1,42</u>	<u>1,26</u>	<u>0,98</u>
-------------------------------------	-------------	-------------	-------------

5.	<u>Número de bolas</u>		
	No tratada	16	35
Tratada	1	7	19

^a Factor cubriente definido como recíproco de la multiplicación de la raíz cuadrada del número del hilo tricotado y de la longitud del punto (pulgadas - 1 pulgada equivale aproximadamente a 25,4 mm). - - - - -

10.

EJEMPLO 4

La invención puede utilizarse con ventaja para conferir propiedades de secado uniforme o de planchado permanente a una tela. - - - - -

15.

Una tela para trajes, de estambre, tejida a la plana y disponible comercialmente, de 254 g/m², se trató con 2,4% de Primal K3 (Rohm and Haas) y 0,6% de BAS. La tela se secó durante 5 min a 90°C y se vaporizó en una máquina semidecatizadora durante 30 seg. - - - - -

20.

La tela se lavó entonces según la norma N 72 del International Wool Secretariat, es decir: - - - - -

3 lavados consecutivos en una máquina Cubex de 50 litros



que contenía 15 litros de agua tamponada a pH 6,8 a 40°C y que contenía 0,5% de jabón. Al final de cada hora de ensayo de lavado, las telas se sacaron de la máquina, se escurrieron manualmente y se secaron colgándolas verticalmente en una cabina de secado. - - - - -

Los efectos ventajosos de las telas tratadas según la invención pueden verse de la siguiente tabla: - - -

Valoración* del planchado duradero AATCC

	<u>Tiempo de ensayo (h)</u>	<u>0</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>
10.	No tratada	5	2,6	1,4	1,0
	Tratada	5	4,5	4,2	4,5

* Las telas se valoraron según el método de ensayo AATCC 124 - 1967. Una valoración de 5 significa substancialmente un trozo de tela perfectamente plano. - - - - -

15. EJEMPLO 5

Se trataron muestras con los polímeros que se indican posteriormente, utilizando tela de estambre de lana tejida a la plana de 220 g/m² para los experimentos de inflamabilidad y 170 g/m² para los experimentos de encogido.-

	<u>Tratamiento</u>	<u>Encogido</u>	<u>Ensayo de quemado</u>
20.	(a) Ninguno	68	Falla
	(b) 7% Geon 652 (Goodrich)	60	Pasa
	(c) 7% Geon 652, 1% de BAS	2	Pasa
	(d) 1% BAS	5	Falla
25.	(e) 10% Polidene-33-004 (Scott Bader) 1% BAS	1	Pasa



La combinación del compuesto PCS, BAS y los látex clorados Geon 652 y Polidene 33-004 permite obtener simultáneamente resistencia al encogido y a la llama. - - - - -

EJEMPLO 6

- 5. La invención puede utilizarse con ventaja para reducir la temperatura de aireación de dispersiones de poliuretano. Se fulardearon muestras de tela de lana de 170 g/m² con las composiciones descritas a continuación, secadas durante 5 min bajo las condiciones indicadas y luego ensayadas para el encogido por lavado. - - - - -
- 10.

	<u>Tratamiento</u>	<u>Temperatura</u>	<u>Encogido</u>
	(a) 3% dispersión de poliuretano PU 787 (Dunlop)	95°C	27%
	(b) Como anteriormente	110°C	15%
15.	(c) Como anteriormente	125°C	2,3%
	(d) 2,4% PU 787, 0,6% BAS	95°C	1,8%
	(e) 0,6% BAS	95°C, 110°C, 125°C	50-55%

- 20. La adición de una pequeña cantidad de BAS a una dispersión de poliuretano, capaz de dar resistencia al encogido a la lana si se cura a alta temperatura, reduce substancialmente la temperatura de curado. - - - - -

EJEMPLO 7

Se trataron muestras de un material para camisas, ligero, de poliéster/algodón (65%/35%), con 1,6% de Primal.



nutos a 120°C. - - - - -

Una serie de observadores juzgó que la tela tenía un tacto poco distinto del control. - - - - -

5. Se determinó la propensión al enganchado de las telas tratada y no tratada utilizando la ICI Mace Testing Unit (Textile Journal of Australia, 46, Febrero 1971, p. 24). La valoración de enganchado era de 4 para la tela tratada y de 2-3 para el control no tratado. La valoración se basa en una escala de 1 a 5, siendo tanto mejor el comportamiento cuanto más alto es el valor. - - - - -
- 10.

15. Un ensayo de encogido en agua hirviente (BS 2959) produjo un encogido superficial de 6,7% en la tela no tratada y de 2,0% en las telas tratadas. Secando después del ensayo de agua hirviente, las telas se ensayaron por lo que se refiere a las propiedades de secado uniforme (AATCC Test Method 124:1969). La tela no tratada tenía un valor de secado uniforme de 4 mientras que la tela tratada tenía el valor máximo de 5. Un valor de 5 indica un aspecto perfectamente plano. - - - - -

20. El tratamiento según la invención produjo un tacto excelente junto con buenas propiedades de antienganchado y de secado uniforme. - - - - -

EJEMPLO 9

Una muestra de una tela para camisas, de algodón,



ligera, se trató con 8% de reactivo nitrogenoso cíclico (Valrez H-17, Valchem), 0,75% de nitrato de zinc y 0,75% de cloruro magnésico (A). La tela tratada se secó a 110°C y se curó entonces a 160°C durante 10 minutos. - - - - -

5. Una muestra de la misma tela se trató con 2% de Primal K3 y 1% de BAS y se secó durante 5 min a 120°C (B).-

La combinación de los ángulos de recuperación de trama y de urdimbre (medida según B.S. 3086:1959) era de 256° para el tratamiento B y 248° para el tratamiento A.

10. La tela no tratada tenía un ángulo combinado de recuperación de 208°. Un ángulo combinado de recuperación de 360° indica una recuperación completa del arrugado. - - - - -

Las valoraciones de planchado duradero (AATCC Test Method 124:1969) después de un ensayo de lavado en Cubex de 1 hora fueron de 3,4 - 4,0 para ambas telas A y B. - - - - -

- 15.

La resistencia a la tracción de la tela A era de 60-65% del control no tratado mientras que la resistencia de la tela B no resultó afectada. La resistencia a la tracción se ensayó según el método ASTM IR de D168204. - - - - -

- 20.

El tratamiento (B) de tela de algodón, según la invención, dió un buen secado uniforme y una buena recuperación de las arrugas pero sin la pérdida de resistencia a la tracción que se observa por medio del ejemplo de un tratamiento convencional (A). - - - - -



EJEMPLO 10

Un género ligero de jersey simple y todo de lana y una tela de tapicería pesada, toda de lana, se trataron según las composiciones que se indican a continuación, se

5. secaron durante 5 minutos a 120°C y se ensayaron por lo que se refiere a la resistencia a la abrasión, utilizando un aparato normalizado Martindale Abrasion Tester. - - - - -

		<u>Resistencia a la abrasión*</u>	
		<u>Jersey simple</u>	<u>Tela de tapicería</u>
10.	(a) Control	15.000	31.000
	(b) 2,4% Primal K3, 0,6% BAS	21.000	40.000
15.	(c) como (b) más una emulsión en cera de polietileno al 1% (Valsorf 3049, Valchem)	26.000	48.000

* Número de fricciones requeridas para provocar un orificio por abrasión en la tela. - - - - -

EJEMPLO 11

Se fulardearon muestras de tela de lana de 170

20. g/m^2 con las composiciones indicadas posteriormente, se secan durante 5 min a 120°C y luego se ensayaron por lo que se refiere a la solidez del acabado a la exposición a la luz. Las muestras se ensayaron por lo que se refiere a la resistencia al encogido después de la exposición a la luz

25. del sol durante los tiempos indicados por la descoloración según la Society of Dyers and Colorists Blue Scale Reference



15. ABR. 1974

Standards (BS1006:1961). Como norma arbitraria de solidez a la luz se eligió la Blue Scale Standard a la que la pieza de ensayo se encoge con el lavado en un 5 a 10% de superficie. Cuanto mayor es el número mejor es la solidez a la luz.

5. Una solidez de norma 6 se considera aceptable. - - - - -

	<u>Tratamiento</u>	<u>Norma de solidez</u>
	1. 3% BAS	5
	2. 3% BAS, 0,03% Annullex PBA-15 [⊛]	6 - 7
	3. 2,4% Primal K3, 0,6% BAS	7
10.	4. 2,4% Acralen AS, ⊛ 0,6% BAS	6 - 7
	5. Como 3 más 0,03% Annullex PBA-15	7 - 8
	6. Como 4 más 0,03% Plastanox 2246 ⊛	7 - 8

⊛ Annullex PBA-15, WM. Pearson, Hull, antioxidante fenólico impedido.

15. ~~⊛~~ Acralen AS, Bayer, copolímero acrílico.

~~⊛~~ Plastanox 2246, American Cyanamid, antioxidante fenólico impedido.

20. Los tratamientos (3 y 4) según la invención ofrecen iguales o superiores aumentos de solidez a la luz que la incorporación de antioxidantes. La coaplicación de un an



tioxidante con los tratamientos según la invención mejora
adicionalmente la solidez a la luz. - - - - -

EJEMPLO 12

5. Un trozo de un material de jersey simple para ropa interior y todo lana, en estado no descrudado, se trató por fulardeo para producir 2,3% de Primal K3, 0,7% de BAS y 1% de bicarbonato sódico en peso del material. Después de secar durante cinco minutos a 105°C, el material se descru-
10. dó con un detergente sintético de la manera usual. Sin la adición de una etapa intermedia de secado el material se tiñó en un aspe con un tono marino utilizando tintes reactivos. Se realizó un tratamiento similar de descrudado y teñido sobre un material no tratado. - - - - -

15. Durante el teñido el material no tratado se encogió superficialmente en el 18% y existía una considerable formación de pelo junto con falta de claridad de los puntos. El material tratado según la invención se encogió sólo superficialmente en un 3% y mantuvo el aspecto superficial del material original. - - - - -

20. Después del teñido el material tratado con BAS y Primal K3 se sometió a un ensayo de lavado en Cubex. Después de una hora, se halló que el encogido superficial era de 3%. - - - - -



N O T A

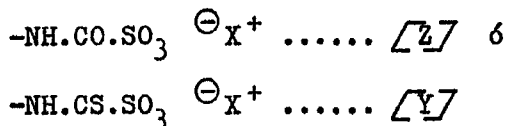
Se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las siguientes: - - -

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

5. 1.- Método de tratamiento de materiales, tales como materiales fibrosos y similares, caracterizado porque comprende tratar el material con una composición que incluye: -

(1) por lo menos un sulfonato de (poli)carbamoilo o (poli)tiocarbamoilo que contiene por lo menos un radical de la fórmula: - - - - -

10.



en la cual X⁺ representa un grupo catiónico con una o más cargas positivas para mantener la neutralidad eléctrica en el sulfonato; y - - - - -

15. (2) por lo menos un polímero elegido de las clases siguientes: - - - - -

A. polímeros derivados de la polimerización de monómeros etilénicamente insaturados, y - - - - -

B. polímeros que tienen un esqueleto de átomos de carbono y por lo menos un enlace éster, amida, éter, uretano, urea, sulfuro, bisulfuro, tioamida, sulfona, carbonato

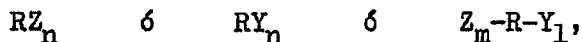
20. *[Handwritten signature]*



o silicona; - - - - -

y calentar el material tratado para eliminar cualesquiera sustancias volátiles presentes y para ayudar al curado de la composición. - - - - -

- 5. 2.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque (1) es por lo menos un sulfonato de (poli)carbamoilo o (poli)tiocarbamoilo de la fórmula: - - - - -



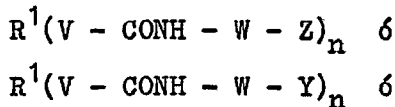
en las cuales R es un radical orgánico, - - - - -

Y y Z son ambos como en la reivindicación 1, - - -

- 10. n es por lo menos 2, y - - - - -

l + m es por lo menos 2. - - - - -

- 3.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque (1) es por lo menos un sulfonato de (poli)carbamoilo o (poli)tiocarbamoilo de la fórmula: - - - - -



- 15. un compuesto similar en el cual S substituye total o parcialmente O, en que R¹ es un radical orgánico,

V es un radical bivalente elegido de uno o más de los grupos -O-, -S-, -NH- y -NR", en la cual R" es un radical alquilo o arilo,

pe



W es un radical orgánico bivalente, - - - -

Y y Z son ambos como en la reivindicación 1,

y - - - - -

n es por lo menos 2. - - - - -

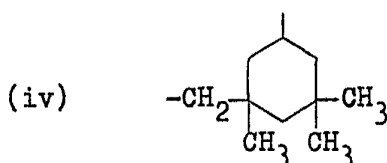
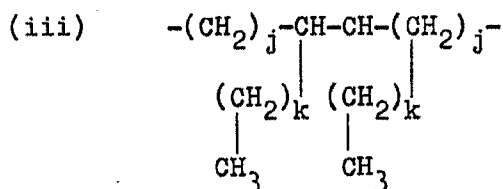
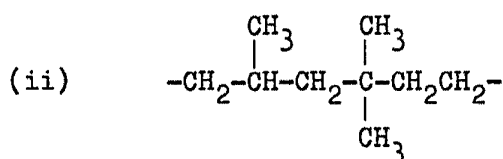
5. 4.- Método según la reivindicación 3, caracterizado porque V es el grupo -O-. - - - - -

5.- Método según la reivindicación 3 ó 4, caracterizado porque n es de 2 a 4. - - - - -

10. 6.- Método según la reivindicación 3, 4 ó 5, caracterizado porque W es un radical elegido entre las siguientes estructuras (i) a (xi): - - - - -



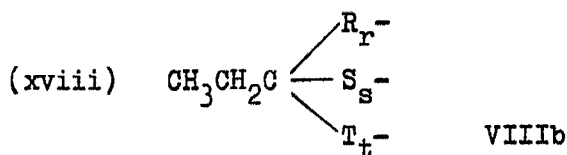
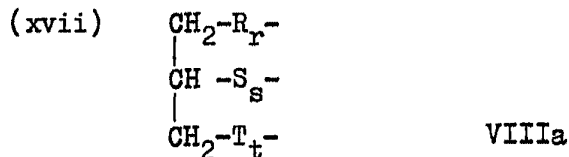
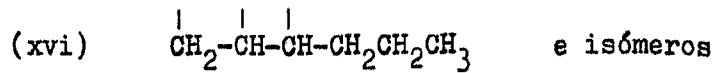
siendo, más preferentemente, $k = 4 \text{ ó } 6$



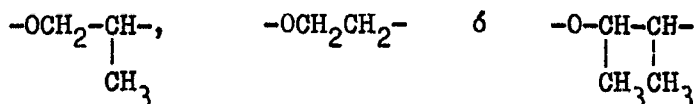
pey



15 ABR.



en las cuales los grupos R, S y T pueden contener grupos extraídos de una o más de las siguientes unidades repetitivas fijadas entre sí en cualquier orden o dirección: -

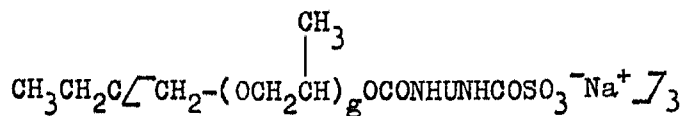


en las cuales r, s y t son todos entre 1 y 50. - - - - -

5.

8.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque (1) es un sulfonato de (poli)carbamoilo o (poli)tiocarbamoilo elegido de las siguientes estructuras (1A) a (9A): - - - - -

(1A) Compuestos de la estructura - - - - -



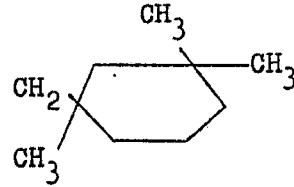
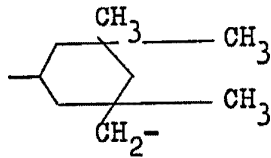
10.

en la cual U = (CH₂)₆ en la cual g es de 1 a 40, en particu-



lar cuando $g = 14-18$; - - - - -

(2A) como (1A) pero U es

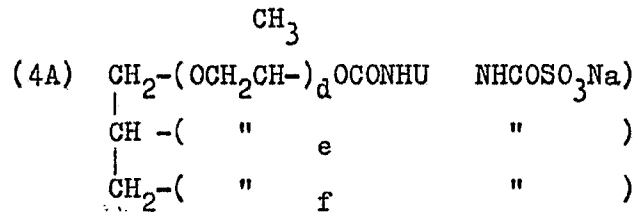


en particular cuando $g = 14$ a 18 ; - - - - -

(3A) como (1A) pero



5. en particular cuando $g = 14$ a 18 ; - - - - -



en particular $d, e, f = 14$ a 18 y $U = -(\text{CH}_2)_6-$; - - - - -

(5A) como (4A) pero d, e y f son aproximadamente 1 y $U = -(\text{CH}_2)_6-$; - - - - -

(6A) como (4A) pero con U como en (2A); - - - - -

10. (7A) como (4A) pero con U como en (3A); - - - - -

(8A) compuestos de la estructura - - - - -

Handwritten signature or initials.



en donde U es como en (1A), (2A) ó (3A). - - - - -

(9A) compuestos de la estructura - - - - -



5. 9.- Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se halla presente más de un sulfonato de (poli)carbamoilo o (poli)tiocarbamoilo. -

10. 10.- Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque (2) es por lo menos un polímero de la clase A elegido de los polímeros derivados de etileno, propileno, los butilenos isoméricos, butadieno, isopreno, estireno, los ésteres y éteres de alcohol vinílico, ácido acrílico y metacrílico y sus sales, ésteres, amidas, nitrilos y cloruros de ácido, ácido vinilsulfónico, vinilpiridina, haluros de vinilo, haluros de vinilideno, butadienos halogenados, vinilpirrolidona, ácido maleico, alcohol alílico y ésteres y éteres derivados. - - - - -

15. 11.- Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque (2) es por lo menos un polímero que contiene uno o más grupos elegidos de las clases siguientes: - - - - -

20. (a) aminas primarias,
(b) aminas secundarias,



- (c) alcoholes,
- (d) tioles,
- (e) tiofenoles,
- (f) fenoles,
- 5. (g) ácidos carboxílicos,
- (h) epóxidos,
- (i) episulfuros,
- (j) aziridinas y
- (k) isocianatos bloqueados. - - - - -

10. 12.- Método según la reivindicación 11, caracterizado porque el grupo o cada grupo es capaz de reaccionar con el radical o los radicales sulfonato de (poli)carbamoilo o (poli)tiocarbamoilo de (1). - - - - -

15. 13.- Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque (2) es por lo menos un polímero de origen natural. - - - - -

14.- Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque (2) es por lo menos un polímero elegido de las siguientes clases: - - - - -

20. B1. polímeros o copolímeros acrílicos preferentemente en forma de látex, dispersiones o emulsiones; - - - - -

B2. polímeros o copolímeros de cloruro de vinilo, cloropreno o cloruro de vinilideno, preferentemente en forma de látex, emulsiones o disper-

25.



siones; - - - - -

B3. látex de polímeros o copolímeros de estireno,
butadieno o acrilonitrilo; - - - - -

5. B4. látex de polímeros o copolímeros de acetato de
vinilo; - - - - -

B5. látex de poliuretano; - - - - -

B6. isocianatos bloqueados; - - - - -

B7. resinas epoxi; - - - - -

B8. siliconas. - - - - -

10. 15.- Método según la reivindicación 14, caracteri-
zado porque el polímero de la clase B1 es en forma de un lá-
tex o dispersión y se deriva de por lo menos 20% en peso de
un éster de ácido acrílico o metacrílico con un alcohol ali-
fático inferior que contiene de 1 a 10 átomos de carbono. -

15. 16.- Método según la reivindicación 14, caracteri-
zado porque el polímero de la clase B2 es en forma de un lá-
tex o dispersión y se deriva de por lo menos 20% en peso de
cloruro de vinilideno. - - - - -

20. 17.- Método según la reivindicación 14, caracteri-
zado porque el polímero de la clase B3 es en forma de un lá-
tex o dispersión y se deriva de por lo menos 20% en peso de
acrilonitrilo o butadieno. - - - - -

pey



18.- Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se provee además un agente de curado para (1) ó (2). - - - - -

5. 19.- Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el material es un material fibroso. - - - - -

20.- Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el material fibroso es lana o una mezcla de lana. - - - - -

10. 21.- Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el material se trata con de 0,1 a 50% en peso de la composición, basado en el peso del material. - - - - -

15. 22.- Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el porcentaje en peso es del orden de 0,2 a 5. - - - - -

23.- "METODO DE TRATAMIENTO DE MATERIALES, TALES COMO MATERIALES FIBROSOS Y SIMILARES". - - - - -

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

MADRID, 15 ABR. 1974
P.A. M. CURELL SUÑOL

maf.