

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

MNL



ESPAÑA

18 ES	11 NUMERO	19 A 1
	21	
	22 FECHA DE PRESENTACION	
		17-11-1.977

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
14465/76	17-11-76	Suiza

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C086	

54 TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE UN POLIURETANO SOLUBLE O DISPERSIBLE EN AGUA.

71 SOLICITANTE (S)
SANDOZ A.G.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
CH-4002 - BASLE Suiza

72 INVENTOR (ES)
Dr. Jose Canela y Hans Gerber, ambos de nacionalidad suiza, los cuales han cedido sus derechos a la entidad solicitante.

73 TITULAR (ES)
El mismo solicitante.

74 REPRESENTANTE
D. BERNARDO UNGRIA GOLBURU

Caso 150-3943

PERFECCIONAMIENTOS EN O RELACIONADOS CON COMPUESTOS

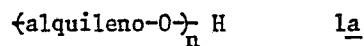
ORGANICOS

5 En el acabado en mojado de materias textiles sintéticas o semisintéticas mediante los procedimientos modernos, en especial al trabajar en barca de torniquete o en aparatos de tinte jet, se presenta el inconveniente de la formación de pliegues en la materia. Tal formación de pliegues puede causar, por ejemplo, tinturas no uniformes.

10 Se ha descubierto ahora que se puede disminuir considerablemente o incluso evitar la tendencia a la formación de pliegues y dobleces de la materia, si se efectúa el acabado en mojado en presencia de ciertos poliuretanos solubles o dispersibles en agua y que mejoran el deslizamiento entre fibra/fibra; dichos poliuretanos pueden denominarse agentes deslizantes o lubricantes.

15 La presente invención se refiere, por lo tanto, a los citados agentes deslizantes y a la utilización de los mismos en el ennoblecimiento en mojado de materias textiles; la invención se refiere, en particular, a un procedimiento de acabado de materias textiles sintéticas o semisintéticas, caracterizado porque se utiliza un baño que contiene un poliuretano, siendo este poliuretano un producto obtenido mediante reacción

20 - de un compuesto o de una mezcla de compuestos 1, siendo el compuesto 1 o cada compuesto 1 un derivado del amoníaco; de una poliamina; de urea; de una poliamida; de una aminoamida; de un aminoalcohol; o bien de un poliol que contiene hasta 10 átomos de carbono y hasta 6 grupos hidroxilo por molécula; y en los cuales por lo menos tres de los átomos de hidrógeno activos presentes en los restos amino, hidroxilo y/o amido están reemplazados por grupos idénticos o diferentes de fórmula la



5 en la que cada grupo alquileo, independientemente los unos de los otros, significa un grupo alquileo(C₂-C₄) de cadena recta o ramificada, sin substituir o estando substituido por un grupo fenilo,
y n significa un número entero de 1 a 100,

10 - y de un compuesto o de una mezcla de compuestos 2, siendo el compuesto 2 o cada compuesto 2 un poliisocianato hidrocarbonado en una relación molar entre el (los) compuesto(s) 1 y el (los) compuesto(s) 2 de $\sum p : \sum r$, p significa los moles del compuesto 1 o de cada compuesto 1, y r significa los moles del compuesto 2 o de cada compuesto 2 reaccionado,

15 $\sum p$ y $\sum r$ están elegidos de modo que $\sum (p.q) \div \sum (r.m) = 1,5$ a 21 y $\sum p \leq \sum (r.m)$, q significa el número de grupos de fórmula 1a por molécula del compuesto 1 o de cada compuesto 1, y m significa el número de grupos isocianato por molécula del compuesto 2 o de cada compuesto 2;

20 los poliuretanos de la invención son solubles o dispersibles en agua a un grado de 1 g/litro, como mínimo, a 20°C; una solución o dispersión acuosa de por lo menos 1 g/litro de estos poliuretanos, a 20°C, presenta una viscosidad no superior a 100 cP.

25 De este modo, las cantidades relativas de los componentes de reacción requeridas para la producción del poliuretano a utilizar en el procedimiento de la presente invención, se elijan de modo tal que el número total de moléculas del compuesto 1 o de los compuestos 1 no exceda el número total de grupos -NCO en el compuesto 2 o en los compuestos 2, y que en el poliuretano resultante de la reacción, la relación entre los grupos hidroxilo libres (presentes en los grupos de fórmula 1a) y los grupos uretano sea de 0,5:1 a 20:1, de preferencia entre 0,5:1 y 10:1. Ventajosamente, la relación entre el número de grupos hidroxilo libres y el número de grupos -NCO es

30

tanto más alta cuanto más elevados son los pesos moleculares de los productos de partida polifuncionales utilizados.

5 Por la expresión "dispersibilidad en agua de 1 g/litro, como mínimo, a 20°C", tal como arriba utilizada, se entiende que una dispersión acuosa de por lo menos 1 g/litro de estos poliuretanos permanece estable después de un tiempo de reposo de 12 horas, como mínimo, a 20°C, es decir, no se forma ningún depósito del producto dispersado.

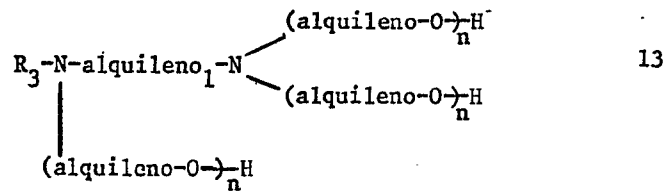
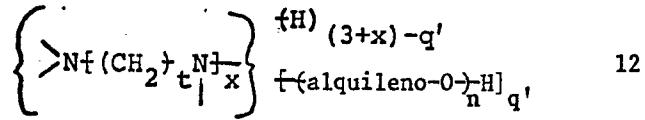
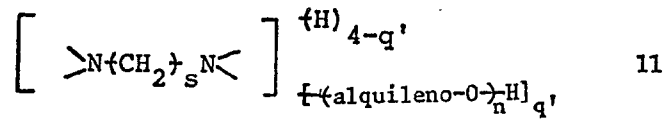
10 De preferencia, los poliuretanos son solubles en agua y presentan, a 20°C, una hidrosolubilidad de 10 g/litro, como mínimo, en particular de 25 g/litro, como mínimo.

Los poliuretanos utilizados en el procedimiento de la presente invención, se caracterizan por su punto de solidificación que, de preferencia, no rebasa 150°C.

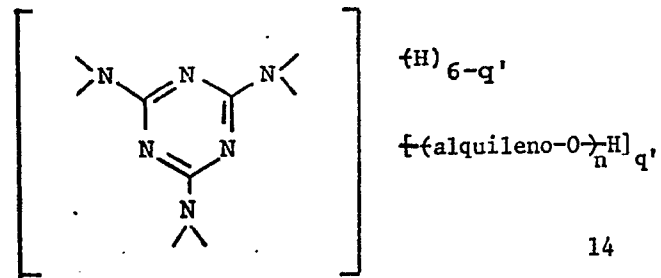
15 Los poliuretanos de la invención contienen todavía una proporción débil de grupos isocianato libres, esta proporción no debe, sin embargo, exceder el 1% del número de grupos isocianato inicialmente presentes en el o en los compuestos 2.

20 De preferencia, en los compuestos 1 se hallan presentes por lo menos tantas unidades alquilenoxi cuanto es el número de los átomos de hidrógeno activos de los restos amino, hidroxí y/o amido en el amoníaco, la poliamina, la urea, la poliamida, la aminoamida, el aminoalcohol o el poliol inicialmente utilizados.

25 Cuando el compuesto 1 es una poliamina polioxi-alquilada, se trata ventajosamente de una poliamina que contiene de 2 a 6 átomos de nitrógeno por molécula; de preferencia, se trata de uno o de varios compuestos elegidos entre las poliaminas alifáticas polioxi-alquiladas que corresponden a las fórmulas 11, 12 y 13,



y de la melamina polioxialquilada de fórmula 14,



- 5 en las que s significa un número entero de 2 a 6,
 cada t significa, independientemente la una
 de la otra, un número entero 2 ó 3,
 x significa un número entero 2, 3 ó 4,
 R₃ significa alquilo(C₁-C₃₀) o alquenoil-
 (C₃-C₂₀),
 10 alquileo₁ significa (CH₂)₂, (CH₂)₃ o (CH₂)₄,
 q' significa un número entero de 3, como
 mínimo, siendo sus valores máximos 4,
 (3+x) y 6 para los compuestos de las
 fórmulas 11, 12 y 14, respectivamente,

y cada grupo alquileo, independientemente los unos de los otros,

y cada n, independientemente las unas de las otras,

5 son tales como definidos más arriba.

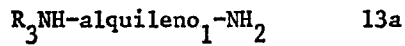
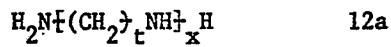
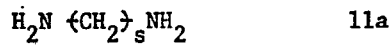
En la fórmula 11, el símbolo s significa de preferencia 2 ó 3.

10 El alquileo₁ en la fórmula 13 es, de preferencia $\langle \text{CH}_2 \rangle_2$ o $\langle \text{CH}_2 \rangle_3$. La R₃ en esta fórmula, independientemente de cualquier significación preferida para alquileo₁, significa, de preferencia, un grupo alquilo o alquenoilo que contiene 8 átomos de carbono, como mínimo, de mayor preferencia un grupo alquilo (C₈-C₂₄) o alquenoilo (C₈-C₂₀). En particular, R₃ significa laurilo, miristilo, palmitilo, estearilo, araquidilo, behenilo u oleilo.

15 Las poliaminas polioxialquiladas preferidas son aquéllas de las fórmulas 11, 12 y 13.

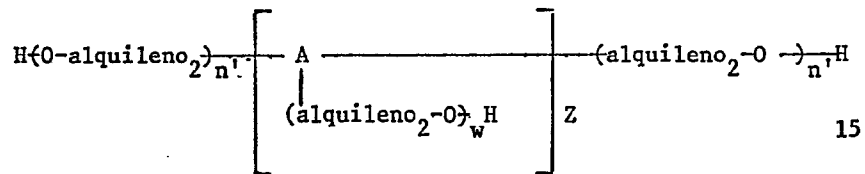
20 Cuando el compuesto 1 es una poliamida polioxialquilada, ésta se deriva de preferencia de una poliamida de un peso molecular medio comprendido entre 500-30.000, o sea de una poliamida de elevado peso molecular. Tales poliamidas pueden ser alifáticas, aromáticas o aralifáticas, siendo que cada unidad alifática contiene preferentemente de 1 a 36 átomos de carbono, en especial de 4 a 12 átomos de carbono; cada unidad aromática contiene preferentemente de 6 a 10 átomos de carbono y se deriva del benceno o del naftaleno; y cada
25 unidad aralifática contiene preferentemente de 7 a 25 átomos de carbono, las unidades aromáticas en ella contenidas se derivan del benceno y/o del naftaleno. La poliamida polioxialquilada se deriva, de preferencia, de un nylon soluble en alcohol, habitualmente utilizado, cuya temperatura de solidificación está comprendida entre 50 y 160°C; de mayor preferencia, tal poliamida polioxialquilada se deriva de nylons solubles en alcohol que, por su parte, se derivan de ácidos grasos (C₁₀-C₂₀) sin saturar, dimerizados y de diaminas o triaminas. Las di- o triaminas utilizadas para la producción de estas poliamidas se eligen, de preferencia, entre los compuestos de las

fórmulas 11a, 12a y 13a



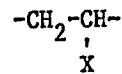
en las que s, cada t, independientemente las unas de las de las otras, x, R₃ y alquilen₁ tienen las significaciones definidas más arriba.

5 En general, las poliamidas polioxilalquiladas a partir de las cuales se producen los poliuretanos utilizados en el procedimiento de la presente invención corresponden a la fórmula 15,



10 en la que A significa una unidad de repetición de una poliamida alifática, aromática o aralifática, el resto (alquilen₁-O)_wH estando fijado sobre el átomo de nitrógeno del resto -CON- o -CONH contenidos en las unidades de repetición,

15 cada alquilen₂ significa, independientemente los unos de los otros, un grupo divalente de fórmula,



en la que X significa hidrógeno, metilo, etilo o fenilo,

cada n' significa, independientemente las unas de las otras, un número entero de 3 a 30,
 cada w significa, independientemente las unas de las otras, cero, o un número entero de 3 a 30,

5

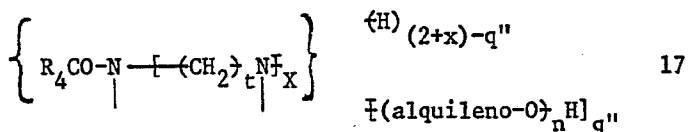
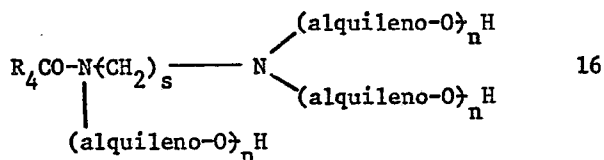
ya z significa un número entero de 5 a 1000, siendo las unidades de repetición A idénticas entre sí o bien diferentes.

10

De los compuestos de fórmula 15, se prefieren aquéllos en los que cada resto alquilenos₂ es etileno-1,2 o propileno-1,2.

15

Cuando el compuesto 1 es una aminoamida polioxialquilada, se trata, de preferencia, del producto de la reacción de ácidos monocarboxílicos alifáticos o de sus derivados funcionales, tales como los cloruros, los bromuros y los anhídridos de ácidos y los ésteres, con una o varias poliaminas de las fórmulas 11a y 12a definidas anteriormente. Tales aminoamidas polioxialquiladas corresponden, de preferencia, a las fórmulas 16 y 17,



en las que R₄ significa alquilo(C₁-C₂₃) o alquénilo(C₂-C₁₉),

20

s, cada t, independientemente las unas de las otras, x, y cada alquilenos, así como cada n, independientemente las unas de las otras, tienen las significaciones arriba definidas,

y q'' significa un número entero de 3, como mínimo, siendo el valor máximo de q'' $(2+x)$.

5 En ambas fórmulas 16 y 17, R_4CO significa de preferencia alcanoil(C_8-C_{24}), de mayor preferencia alcanoil($C_{12}-C_{22}$), o alquenoil(C_8-C_{20}). De mayor preferencia, R_4CO se deriva del ácido láurico, mirístico, palmítico, esteárico, arábico, behénico, oleico, linoleico o linolénico. El símbolo s en la fórmula 16 significa de preferencia 2 ó 3.

10 Cuando el compuesto 1 es un aminoalcohol polioxilalquilado, se trata de preferencia de un derivado polioxilalquilado de una alcanolamina que contiene un solo grupo amino y 1 a 3 grupos hidroxilo por molécula, de preferencia un grupo que contiene de 4 a 6 átomos de carbono por molécula. Como ejemplos de aminoalcoholes polioxilalquilados particularmente preferidos pueden citarse los derivados
15 polioxilalquilados del 2-amino-2-hidroximetil-1,3-propano-diol, del 2-amino-2-metil-1,3-propano-diol, del 2-amino-2-etil-1,3-propano-diol y del 2-amino-2-hidroximetil-propano.

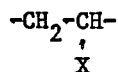
20 Cuando el compuesto 1 es un poliol polioxilalquilado, se trata de preferencia de un derivado polioxilalquilado de un poliol alifático que contiene de 3 a 10 átomos de carbono y de 3 a 6 grupos hidroxilo por molécula. Como polioles polioxilalquilados particularmente preferidos pueden darse a título de ejemplo los derivados polioxilalquilados del glicerol, del 1,1,1-trimetilolpropano, del
25 1,2,4-trihidroxibutano, del pentaeritritol, del sorbitol, del manitol y del tetrametilol-ciclohexanol.

30 Por lo general, el compuesto 1 no contiene, de preferencia, ningunos radicales aromáticos o alifáticos insaturados, emanados de los productos de partida antes de la polioxilalquilación.

El compuesto 1 es, de preferencia, un derivado polioxilalquilado del amoníaco, de una poliamida, o bien de cualquiera de los restantes productos de partida que contienen átomos de hidrógeno activos, y en los que 3 a 7, en particular 3 a 5, de mayor preferencia 3, de los átomos de hidrógeno activos están

reemplazados por uno o varios grupos de fórmula 1a, según definida más arriba. De mayor preferencia, el compuesto 1 es un derivado polioxialquilado del amoníaco; de una poliamida; de una poliamina; de una aminoamida; de un aminoalcohol o de un poliol, en los que 3 a 7, en particular 3 a 5, de mayor preferencia 3, de los átomos de hidrógeno activos están reemplazados por uno o varios grupos de fórmula 1a. El compuesto 1 es, de mayor preferencia, un derivado polioxialquilado del amoníaco.

El grupo alquileo en la fórmula 1a es de preferencia un grupo alquileo₂, es decir, un grupo divalente de fórmula

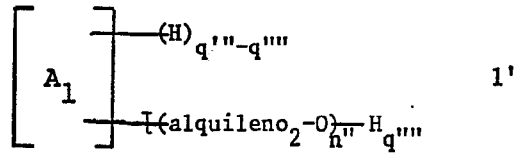


en la que X significa hidrógeno, metilo, etilo o fenilo, o, de mayor preferencia, un grupo etileno-1,2 o propileno-1,2, o sea, un grupo de la fórmula arriba indicada, en la que X significa hidrógeno o metilo.

En todos los compuestos 1 con excepción de los derivados polioxialquilados del amoníaco y de una poliamida, se prefiere que 3 a 7, en especial 3 a 5, de mayor preferencia 3, de los átomos de hidrógeno activos contenidos en los productos de partida destinados a la producción de los derivados polioxialquilados estén reemplazados por uno o varios grupos de fórmula 1a, según definida más arriba.

El símbolo n significa, de preferencia, un número entero de 3 a 50, de mayor preferencia un número entero de 3 a 30, excepto en el caso en que el compuesto 1 es un derivado polialcoxilado del amoníaco, caso en que el símbolo n significa preferentemente 3 a 100. Cuando el producto de partida destinado a la preparación del compuesto 1 contiene, aparte de los átomos de hidrógeno activos, dos o varios átomos de nitrógeno, el símbolo n significa, de preferencia, 3 a 20. Se prefiere que el compuesto 1 sea tal que una solución acuosa al 5% del mismo tenga un pH de 4 a 12, en particular un pH de 6 a 8.

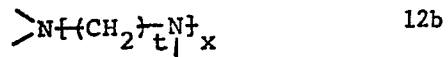
Como grupo preferido de compuestos de fórmula 1 destinados para utilización en el procedimiento de la presente invención, puede citarse él que se constituye de compuestos de fórmula 1',



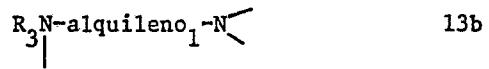
5 en la que A₁ significa nitrógeno,
un radical 11b,



un radical 12b,

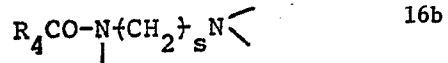


un radical 13b,

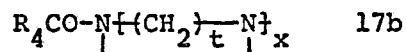


10 un radical de una poliamida alifática,
aromática o aralifática que contiene 5 a
1000 unidades de repetición, derivándose
dicho radical a partir de la poliamida
mediante eliminación de los átomos de
hidrógeno de los grupos -CONH₂ y -CONH-,

un radical 16b,



15 un radical 17b,



5 un radical de una alcanolamina que contiene un solo grupo amino, 1 a 3 grupos hidroxilo y 4 a 6 átomos de carbono por molécula, derivándose dicho radical a partir de la alcanolamina mediante eliminación de los átomos de hidrógeno del grupo amino y del grupo o grupos hidroxilo,

10 o bien un radical de un poliol alifático que contiene 3 a 10 átomos de carbono y 3 a 6 grupos hidroxilo por molécula, derivándose dicho radical a partir del poliol mediante eliminación de los átomos de hidrógeno de los grupos hidroxilo,

15 el símbolo s, cada t, independientemente las unas de las otras, x, R₃, alquileo₁, R₄ y cada alquileo₂, independientemente los unos de los otros, tienen las significaciones definidas más arriba,

20 cada n", independientemente las unas de las otras, significa, en el caso de que A₁ es nitrógeno, un número entero de 3 a 100, o bien, cuando A₁ es cualquiera de los demás radicales indicados, el símbolo n" significa un número entero de 3 a 30,

25 q"" significa la valencia máxima para cada radical representado por A₁, significando 3 cuando A₁ es nitrógeno, 4 cuando A₁ es un radical 11b, (3+x) cuando A₁ es un radical 12b, 3 cuando A₁ es un radical 13b, 7 a 1002 cuando A₁ es un radical de una poliamida que contiene de 5 a 1000 unidades de repetición, respectivamente,

5 q''' significa 3, 4 ó 5 cuando A₁ es un radical de una alcanolamina que contiene 1, 2 ó 3 grupos hidroxilo por molécula, respectivamente, o bien 3, 4, 5 ó 6 cuando A₁ es un radical de un poliol alifático que contiene 3, 4, 5 ó 6 grupos hidroxilo, respectivamente,

10 y q'''' significa un número entero de 3 a q''', con el requisito de que cuando A₁ es un radical de una poliamida, la cadena polimérica de la poliamida polioxialquilada termine en ambos finales con un grupo $-(\text{alquilen}_2\text{-O})_n\text{H}q''''$, siendo las unidades de repetición iguales entre sí o diferentes.

15 En los compuestos de fórmula 1', cada grupo $\text{alquilen}_2\text{O}$ significa, de preferencia e independientemente los unos de los otros, un grupo etileno-1,2 o propileno-1,2. El símbolo n'', cuando A₁ contiene 2 o más átomos de nitrógeno, significa de preferencia 3 a 20. Salvo cuando A₁ es un radical de una poliamida, el símbolo q'''' significa de preferencia 3 a 5 (cuando los valores 4 ó 5 son posibles).

20 Un grupo preferido de compuestos de fórmula 1' incluye los compuestos de fórmula 15, según definida más arriba, que corresponden con los compuestos de fórmula 1', en la que A₁ significa un radical de una poliamida que contiene de 5 a 1000 unidades de repetición.

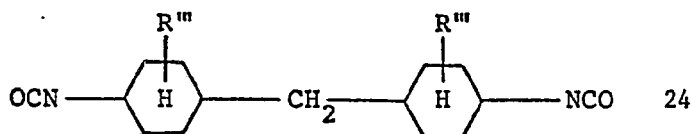
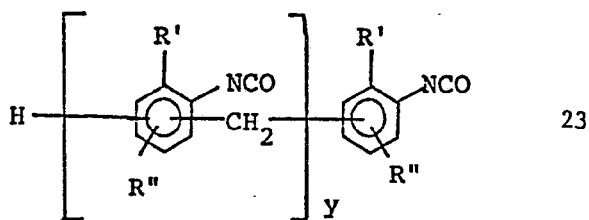
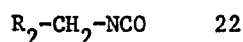
25 De los compuestos de fórmula 1' se prefieren aquéllos, en los que A₁ significa nitrógeno o un radical de una poliamida, de una alcanolamina o de un poliol alifático; particularmente preferidos son los compuestos de fórmula 1', en los que A₁ significa nitrógeno.

30 De preferencia, 35 mol %, como mínimo, en particular 50 mol %, como mínimo, de mayor preferencia todos, de los restos $\text{alquilen}_2\text{O}$ o alquilen_2 en los compuestos 1 y en las fórmulas 15 y 1' significan grupos etileno.

Cualesquier poliisocianatos hidrocarbonados pueden utilizarse como compuesto(s) 2 para la producción de los poliuretanos empleados en el procedimiento de la presente invención, en especial los poliisocianatos hidrocarbonados habitualmente utilizados como materia de partida para la preparación de poliuretanos. El resto hidrocarbonado puede ser alifático, aromático o aralifático; cualquier grupo alifático es de cadena recta o ramificada, y es saturado o sin saturar. Cuando aplicado a los poliisocianatos alifáticos o aralifáticos, el término "alifático", tal como utilizado en esta Memoria, incluye, asimismo, los "alicíclicos" y "acíclicos". El poliisocianato hidrocarbonado preferido tiene 2 a 12 substituyentes isocianato, de preferencia 2 a 6, en particular 2 a 4, de mayor preferencia 2 substituyentes isocianato por molécula.

Los compuestos 2 son, de preferencia, poliisocianatos producidos mediante reacción de las poliaminas correspondientes con fosgeno, o bien de anhídridos de ácidos o de olefinas con el ácido isocianhídrico, los productos obtenidos por transposición según Curtius de aziduros de acilo correspondientes, o bien los productos de la reacción de compuestos nitrados con el monoóxido de carbono.

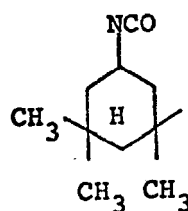
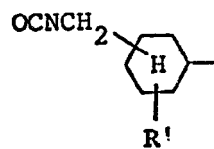
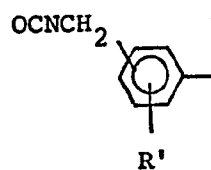
De mayor preferencia, los poliisocianatos hidrocarbonados 2 se eligen entre los de las fórmulas 21, 22, 23 y 24:



en las que R_1 significa un grupo alquileo (C_2-C_{40}) de cadena recta o ramificada; un grupo ciclohexileno, ciclohexenileno o ciclohexadienileno eventualmente substituidos por uno, dos o tres grupos alquilo (C_1-C_2); o un grupo fenileno, difenileno o naftileno eventualmente substituidos por uno o dos grupos alquilo (C_1-C_9), los dos grupos -NCO no debiendo hallarse en el mismo ciclo bencénico cuando R_1 representa un grupo difenileno,

5

10 R_2 significa un radical de fórmula



15 cada R' significa, independientemente las unas de las otras, hidrógeno o alquilo (C_1-C_9),

cada R'' significa, independientemente las unas de las otras, hidrógeno o -NCO,

cada R''' significa, independientemente las unas de las otras, hidrógeno o metilo,

e y significa un número entero de 1 a 5,

los compuestos de fórmula 23 no deben contener más de 6 grupos -NCO

por molécula y cuando, en estos compuestos de fórmula 23, dos grupos -NCO se hallan en el mismo ciclo bencénico, estos dos grupos deben estar situados en posiciones meta o para el uno con relación al otro.

5 Cuando, en los compuestos de fórmula 21, el símbolo R_1 significa un grupo alquileo, se trata, de preferencia, de un grupo alquileo (C_2-C_{34}), en particular de alquileo (C_2-C_6). Cuando R_1 significa un grupo ciclohexileno, ciclohexenileno o ciclohexadienileno substituidos por grupos alquilo (C_1-C_2), el substituyente alquilo o cada substituyente alquilo es de preferencia un grupo metilo.

10 Los grupos alquilo preferidos contenidos en R_1 o representados por R' son grupos alquilo (C_1-C_3), en particular los grupos metilo o etilo, de mayor preferencia los grupos metilo.

15 En los compuestos de fórmula 23, el símbolo y significa, de preferencia, 1, 2 ó 3, en particular 1 ó 2.

 Como compuestos de fórmula 2 particularmente preferidos pueden citarse el 1,2-dimetileno-diisocianato, el 1,6-hexametileno-diisocianato, los α,ω -polialquileo-diisocianatos cuya cadena polialquileo contiene hasta 34 átomos de carbono, la diisocianato-isoforona, el diisocianato-xilideno, el 1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano, el ciclohexileno-diisocianato, el 2,4- o 2,6-tolileno-diisocianato, el m-fenileno-diisocianato, el diisocianato-xileno, el 1,5-naftileno-diisocianato, el 4,4'-diisocianato-difenilmetano, el 3,3'-dimetil-4,4'-difenileno-diisocianato, el 3,3'-dimetil-4,4'-diisocianato-difenilmetano y los polimetileno-polifenileno-isocianatos correspondientes a los compuestos de fórmula 23, tales como los isocianatos obtenidos mediante reacción del fosgeno con los productos de condensación anilina/formaldehído.

20 Los compuestos de fórmula 2 especialmente preferidos son el hexametileno-diisocianato, el 2,4- y 2,6-tolileno-diisocianato y los polimetileno-polifenileno-isocianatos que contienen de 2 a 4 grupos isocianato por molécula. Por lo general, se prefieren los isocianatos alifáticos a los isocianatos aromáticos.

30

La reacción entre el o los compuesto(s) 1 y el o los compuesto(s) 2 puede efectuarse en condiciones ácidas, neutras o básicas; de preferencia se realiza la reacción en condiciones débilmente ácidas. Según el pH de la mezcla de la reacción podrá ser innecesario o bien necesario o deseable acidificar o basificar la mezcla según métodos habituales para crear condiciones de pH favorables para la reacción. La reacción puede llevarse a cabo asimismo en condiciones anhidras o prácticamente anhidras, por simple adición de los reactivos en la relación molar arriba mencionada y calentamiento de la mezcla de la reacción a temperaturas comprendidas entre 70 y 150°C, de preferencia entre 80 y 130°C.

Alternativamente, se puede efectuar la reacción en presencia de un disolvente orgánico. Como disolventes orgánicos apropiados entran en consideración los disolventes polares, exentos de átomos de hidrógeno reactivos capaces de participar en la reacción con cualquiera de los reactivos; los disolventes se eligen, de preferencia, entre la acetona, la dimetilformamida y el dioxano.

De preferencia, se realiza la reacción sin disolvente.

Las cantidades molares relativas de los reactivos se calculan, de preferencia, de modo tal que en el producto obtenido, la relación entre los grupos hidroxilo libres y los grupos uretano sea de 0,5:1 a 10:1. Cuando el producto ha de ser de un peso molecular relativamente alto, la relación entre los citados grupos será alta, o sea alrededor de los valores más altos arriba indicados.

Según lo habitual en la producción de poliuretanos, el o los isocianato(s) 2 puede(n) utilizarse en la reacción en una forma parcial o totalmente bloqueada en lugar de utilizarlos en la forma, en la que los grupos isocianato están libres. Al utilizarlos en forma bloqueada, la forma sin bloquear se regenera in situ en las condiciones de la reacción, de modo que los grupos isocianato libres están disponibles para reaccionar con los grupos hidroxilo del o de los compuesto(s) 1. Por la expresión "forma bloqueada" se entiende una forma en la que algunos o bien todos los grupos isocianato habían sido convertidos en grupos poliuretano que, por su parte,

son inestables en las condiciones de reacción utilizadas para efectuar la reacción del compuesto(s) 1 con el compuesto(s) 2.

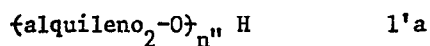
De preferencia, los isocianatos 2 bloqueados han sido bloqueados, en parte o totalmente, con un fenol, preferentemente tolueno, o fenol sin substituir y/o con un alcohol alifático fácilmente eliminable, por ejemplo 1,1,1-tris(hidroximetil)etano o -propano; el bloqueo es de preferencia tal que en el isocianato bloqueado no haya presentes grupos hidroxilo libres, emanados del agente de bloqueo.

Si, en la reacción del compuesto(s) 1 con el compuesto(2), se utiliza un compuesto 2 en forma parcial o totalmente bloqueada, la reacción habrá de efectuarse, según lo habitual en tales casos, a una temperatura más bien superior a la temperatura a la cual la forma sin bloquear del compuesto(s) 2 es regenerada a partir de la forma bloqueada; la reacción se realiza, de preferencia, a temperaturas comprendidas entre 100 y 150°, en particular entre 110 y 130°C.

En todos los casos conviene, en general, ensayar primero los reactivos entre sí, a una temperatura relativamente baja, por ejemplo a 60°C aproximadamente, y luego calentar la mezcla hasta una temperatura de reacción apropiada y mantenerla a esta temperatura hasta que se alcance el grado de reacción deseado, es decir, hasta que el producto de la reacción esté prácticamente exento de grupos isocianato. Generalmente, la reacción ha alcanzado un grado suficiente, cuando los grupos isocianato originalmente presentes en el compuesto(s) 2 han disminuido por debajo del 1%. Se puede seguir el curso de la reacción tomando periódicamente muestras de la mezcla de la reacción de manera habitual y determinando el volumen de grupos isocianato sin reaccionar todavía presentes en la mezcla de la reacción, o bien midiendo la viscosidad de la mezcla.

La reacción está terminada cuando ya no hay o no hay prácticamente ningunos grupos isocianato libres del compuesto(s) 2 disponibles a reaccionar con los grupos hidroxilo del compuesto(s) 1. A menudo, se nota el final de la reacción cuando la mezcla de la reacción comienza a gelatinizarse.

La presente invención se refiere asimismo a nuevos compuestos que son dentro del alcance de los poliuretanos utilizados en el procedimiento de la presente invención; estos poliuretanos son los productos obtenidos por reacción de un compuesto o de una mezcla de compuestos de fórmula 1', según definida anteriormente, y de un compuesto o de una mezcla de compuestos 2, según definida también más arriba, en una relación molar entre el o los compuesto(s) de fórmula 1' y el o los compuesto(s) 2 de $\sum p' : \sum r'$, p' significa los moles del o de cada compuesto de fórmula 1' y r' significa los moles del o de cada compuesto 2 reaccionado, y $\sum p'$ y $\sum r'$ son elegidos de modo que $\sum (p'.q''')$ \div $\sum (r'.m)$ = 1,5 a 21 y $\sum p' \leq \sum (r'.m)$, q''' significa el número de grupos de fórmula 1'a,



por molécula del o de cada compuesto de fórmula 1', y m significa el número de grupos isocianato por molécula del o de cada compuesto 2; los citados productos poliuretano son solubles o dispersibles en agua a un grado de por lo menos 1 g/litro a 20°C; la solución o dispersión acuosa de estos productos, a 20°C, presenta una viscosidad no superior a 100 cP,

De este modo, las cantidades relativas de los componentes de la reacción utilizados para la producción de los poliuretanos de la presente invención son calculados de modo tal que el número total de moléculas del o de los compuestos de fórmula 1' no exceda el número total de grupos -NCO en el o en los compuestos 2, y que en los poliuretanos resultantes de la reacción, la relación entre los grupos hidroxilo libres y los grupos uretano sea de 0,5:1 a 20:1.

Las preferencias mencionadas más arriba para los poliuretanos utilizados en el procedimiento de la presente invención, y para las materias de partida utilizadas para su producción, o sea los compuestos 1 y 2, se refieren, asimismo, a los poliuretanos de la presente invención y a las materias de partida utilizadas para

la producción de éstos, o sea, los compuestos de fórmula 1' y los compuestos 2, respectivamente. Los poliuretanos de la presente invención pueden producirse en las condiciones de reacción indicadas más arriba para la producción de los poliuretanos generalmente utilizados en el procedimiento de la presente invención.

Los compuestos 1, por ejemplo los compuestos de fórmula 1', son conocidos o pueden prepararse mediante métodos habituales, de preferencia mediante oxialquilación de las materias de partida preoxialquiladas de los compuestos 1. En lo que se refiere a los compuestos 1, éstos son derivados polioxialquilados del amoníaco y se preparan, de preferencia, mediante oxialquilación de las mono-, di- o trialcanolaminas apropiadas con óxido(s) de alquileo o halogenohidrina(s) apropiados, o bien con compuestos polialquileoóxido apropiados, que tienen preferentemente un peso molecular medio de 100 a 6000, empleando métodos conocidos.

Los compuestos de partida 2 son conocidos o pueden prepararse en analogía a métodos conocidos, por ejemplo según se describe anteriormente.

El procedimiento de ennoblecimiento de la presente invención puede efectuarse simultáneamente con cualquiera de los procedimientos para el tratamiento en mojado de materias textiles sintéticas y semi-sintéticas, por ejemplo la tintura, el blanqueo óptico, el blanqueo, el lavado, la ebullición y la fijación, o sea, generalmente en cualquier tratamiento en mojado en que la materia textil tiende a la formación de pliegues durante el proceso en baño acuoso. El procedimiento de la invención se efectúa, de preferencia, simultáneamente con el procedimiento de tintura, especialmente de tintura en barca de torniquete o en aparatos de tintura jet. Aquí, la diferencia entre una materia teñida en presencia del agente deslizante y otra teñida sin tal deslizante es claramente visible, puesto que los pliegues observados en el segundo caso, son ampliamente o bien totalmente ausentes en la materia textil tratada con el agente deslizante.

Como materias textiles sintéticas o semi-sintéticas apropiadas, pueden citarse el hemipenta-acetato de celulosa, el triacetato de celulosa, las poliamidas, los poliésteres y/o el poliacrilonitrilo, en particular las poliamidas.

5 Cuando el procedimiento de acabado en mojado es un procedimiento de tintura; se pueden utilizar, juntamente con el agente deslizando poliuretano, cualesquier colorante(s), dependiendo, desde luego, de la naturaleza del substrato y el procedimiento de tintura adoptado. Como ejemplos de colorantes utilizables, pueden citarse los colorantes aniónicos, los complejos de metales, los colorantes de dispersión y los colorantes básicos, por ejemplo los colorantes que figuran en el Color Index bajo las clases "Acid Dyes", "Mordant Dyes", "Disperse Dyes" y "Basic Dyes". Sin embargo, el procedimiento de la invención se efectúa, de preferencia, simultáneamente con un procedimiento de tintura con colorantes aniónicos o colorantes de dispersión. La acción de los nuevos agentes deslizantes de poliuretano es particularmente buena en la tintura con colorantes de dispersión.

10 De preferencia, la adición de los agentes deslizantes poliuretano al baño de acabado se efectúa a una temperatura elevada, en particular a una temperatura comprendida entre 50 y 150°C. Se añaden los deslizantes poliuretano al baño de acabado en una cantidad tal que la concentración en el baño sea comprendida entre 0,1 y 5 g por litro de baño de ennoblecimiento, de preferencia entre 0,3 y 1 g por litro.

15 Una vez terminado el procedimiento de acabado en mojado, se elimina el (los) agente(s) deslizando(s) del substrato acabado mediante lavado y/o aclarado según métodos habituales.

20 Los agentes deslizantes poliuretano utilizados en el procedimiento de la presente invención son bien compatibles con los agentes habituales de acabado, en particular con los colorantes y los agentes auxiliares. Estos agentes deslizantes no afectan ni las propiedades de los agentes de ennoblecimiento ni tampoco la calidad de los substratos acabados; no alteran, por ejemplo, ni las solidesces de las tinturas a la luz, al mojado, al frote, ni tampoco las

25 Los agentes deslizantes poliuretano utilizados en el procedimiento de la presente invención son bien compatibles con los agentes habituales de acabado, en particular con los colorantes y los agentes auxiliares. Estos agentes deslizantes no afectan ni las propiedades de los agentes de ennoblecimiento ni tampoco la calidad de los substratos acabados; no alteran, por ejemplo, ni las solidesces de las tinturas a la luz, al mojado, al frote, ni tampoco las

30 Los agentes deslizantes poliuretano utilizados en el procedimiento de la presente invención son bien compatibles con los agentes habituales de acabado, en particular con los colorantes y los agentes auxiliares. Estos agentes deslizantes no afectan ni las propiedades de los agentes de ennoblecimiento ni tampoco la calidad de los substratos acabados; no alteran, por ejemplo, ni las solidesces de las tinturas a la luz, al mojado, al frote, ni tampoco las

propiedades de migración de los colorantes.

5 Los agentes deslizantes poliuretano se añaden al baño de acabado, de preferencia, antes de iniciarse el tratamiento en mojado, en forma de un concentrado acuoso. Tales concentrados contienen, de preferencia, por lo menos un 25% en peso de agente deslizante o, de mayor preferencia, por lo menos un 50% en peso. De preferencia, la viscosidad de tales concentrados acuosos no rebasa 100,000 cP, a 20°C.

10 Alternativamente, se puede, asimismo, diluir el concentrado antes de añadirlo al baño de ennoblecimiento.

15 La presente invención se refiere asimismo a los concentrados acuosos de los compuestos de la presente invención, según definidos en esta Memoria, de preferencia en una concentración del 25% en peso, como mínimo, ó, de mayor preferencia, en una concentración por lo menos del 50% en peso.

20 La invención queda ilustrada por los siguientes Ejemplos, en los que las temperaturas están indicadas en grados centígrados. Los Ejemplos 1 a 25 ilustran la producción de los agentes deslizantes poliuretano utilizados en el procedimiento de la presente invención, mientras que los "Ejemplos de Aplicación" ilustran el procedimiento mismo.

EJEMPLO 1

Se hacen fundir a 130°, en una atmósfera de nitrógeno, 200 g de una poliamida con un índice de ácido de 5,6 y un índice de base de 5,41 (expresado en mg KOH.g⁻¹) y luego se añaden 2 g de hidróxido de sodio en forma de polvo. A continuación se detiene la corriente de nitrógeno y se introduce, con fuerte agitación, óxido de etileno a una velocidad tal que todo el óxido reaccione. Después de un tiempo de reacción de 10 horas, a la poliamida se le añaden 475 g de óxido de etileno. Seguidamente se enjuaga el reactor con nitrógeno, se enfría el producto de la reacción (I) de color ligeramente pardo y se descarga el reactor. La valoración del producto (I) indica un peso equivalente de 410 g por grupo hidroxilo.

Siempre agitando, se añaden, por gotas, a 45°C y por espacio de 30 minutos, 3,5 g de hexametileno-diisocianato a 50 g del producto (I) que antes había sido ligeramente acidificado con ácido sulfúrico al 100% (pH de 6,5 con una solución acuosa al 5%), y se deja reaccionar la mezcla durante 30 minutos. A continuación se calienta la mezcla de la reacción a 100° y se la agita durante otras dos horas. Cuando la viscosidad del oligómero comienza a incrementar, se añaden 214 g de agua fría y se agita la mezcla hasta que se obtiene una solución (II). Esta solución acuosa (II) presenta, a 20°C, una viscosidad de 2,500 cP.

EJEMPLO 2

Procediendo según descrito en el Ejemplo 1, se neutralizan 100 g del producto (I) (pH de 7,0 con una solución acuosa al 5%) con ácido sulfúrico y luego se lo trata durante una hora a 115° con 5 g de toluileno-diisocianato (80% de isómero 2,4 y 20% de isómero 2,6). Después de disolver la mezcla de la reacción en 307 g de agua destilada, se obtiene una solución (III) que presenta una viscosidad de 750 cP.

EJEMPLO 3

Procediendo según descrito en el Ejemplo 2, se hacen re-

accionar, por espacio de 10 horas, 100 g del producto (I) con una mezcla de 3 g de hexametileno-diisocianato y de 4 g de tolieno-diisocianato. Una solución acuosa al 25% (IV) del producto final presenta una viscosidad de 850 cP.

5 EJEMPLO 4

Procediendo según descrito en el Ejemplo 1, se hacen reaccionar, durante 30 minutos, 100 g del producto (I) con 3,5 g de un polimetileno-polifenileno-isocianato (1 equivalente para 139 g, una funcionalidad determinada con relación a los grupos NCO de 3 aproximadamente). Una solución acuosa al 25% (V) del producto de la reacción presenta una viscosidad de 150 cP.

EJEMPLO 5

Procediendo según descrito en el Ejemplo 1, se hacen reaccionar, por espacio de 4 horas y media, 100 g del producto (I) con 10 g de un diisocianato que contiene 36 átomos de carbono por molécula, obtenido a partir del ácido oleico técnicamente dimerizado. El producto de la reacción, en forma de una dispersión acuosa al 25% (VI), presenta una viscosidad de 3400 cP.

EJEMPLO 6

20 Se hacen fundir, a 150°, en una atmósfera de nitrógeno, 100 g de una poliamida con un índice de ácido de 6,1 y un índice de base de 35 (índices expresados en mg KOH. g⁻¹), luego se añade 0,5 g de hidróxido de sodio en forma de polvo. Se añaden seguidamente, por gotas, con enfriamiento al reflujo y con agitación vigorosa para evitar un reflujo demasiado grande, 290 g de óxido de propileno. Una vez completada la reacción, se detiene la corriente de nitrógeno y se introducen 880 g de óxido de etileno procediendo tal como descrito en el Ejemplo 1. Después de dejar reaccionar durante 20 horas, se obtienen 1270 g de un producto (VII) en forma de una cera ligeramente parda; la valoración de este producto (VII) da 2145 g por grupo hidroxilo.

Se hacen fundir, a 60°, 100 g del producto (VII) con 1,84 g de un diisocianato bloqueado (2,4-tolueno-diisocianato bloqueado con 1,1,1-trimetilolpropano y fenol a una relación molecular de 3:1:3) y se agita la mezcla durante 30 minutos. Seguidamente se sube la temperatura a 125° y se deja reaccionar el conjunto por espacio de 30 minutos. El producto de la reacción así obtenido, en forma de una solución acuosa al 25% (VIII), presenta una viscosidad de 3,200 cP.

EJEMPLO 7

Se disuelven a temperatura ambiente 350 g de poliamida-6 de elevado peso molecular apropiada para la extrusión (índice de viscosidad de 240 según DIN-53 727, determinado a partir de una solución de 0,5 g/dl en ácido sulfúrico al 96%) en 2362 g de ácido fórmico al 85%, y se diluye con 2177 g de ácido fórmico al 45%. Al cabo de 48 horas, se forma un precipitado de 250 g de nylon. Se filtra el nylon que ha precipitado, se lo lava con aproximadamente 20 litros de agua fría hasta que el olor de ácido fórmico haya desaparecido.

172 g de este nylon-6 secado y pulverizado se suspenden en 1230 g de decalina y a la suspensión se le añaden 2 g de hidróxido de sodio. A continuación se procede según descrito en el Ejemplo 1 y se añaden, a 150°, 1305 g de óxido de etileno, y luego se elimina la decalina mediante destilación a presión reducida. Se obtienen de este modo 1490 g de nylon-6 etoxilado (IX) en forma de una cera clara. La valoración de este producto (IX) da un peso equivalente de 1145 g por grupo hidroxilo.

Se hacen fundir, a 55°, 100 g del producto (IX) ligeramente acidificado por adición de ácido sulfúrico (pH de 7,8 para una solución acuosa al 5%), luego se añaden, por gotas, por espacio de 30 minutos, 7,2 g de 4,4'-difenilmetano-diisocianato y se deja reaccionar la mezcla durante 30 minutos con agitación constante. Seguidamente se calienta la mezcla a 115° y se continúa agitándola durante otra hora y media. Se obtiene de este modo una solución

acuosa al 25% (X) del producto de la reacción la cual presenta una viscosidad de 6.500 cP.

EJEMPLO 8

5 En un matraz de tres cuellos se calientan, a 95°, en una atmósfera de nitrógeno, 60,5 g de tris(hidroximetil)aminometano y 15 g de agua. Tan pronto que se forma una solución límpida, se introducen 11 g de óxido de etileno, luego se calienta el conjunto a 140° bajo presión reducida de modo que pueda eliminarse enteramente el agua. A continuación se añade 1 g de hidróxido de sodio en 10 forma de polvo, se agita la mezcla y, después de haber enjuagado de nuevo el matraz con nitrógeno, se introducen otros 319 g de óxido de etileno siempre manteniendo la temperatura entre 140 y 150°. Al cabo de 12 horas, la reacción está completada. Se enjuaga una vez más el matraz con nitrógeno y luego se enfria la mezcla. De 15 este modo se obtienen 393,5 g de un producto líquido (XI) ligeramente amarillo; la valoración de este líquido (XI) da un peso equivalente de 200 g por grupo hidroxilo.

Se neutralizan 50 g del líquido (XI) con ácido sulfúrico de modo que una solución acuosa al 5% tenga un valor pH de 7,00, 20 A continuación se agregan, a temperatura ambiente, 11,67 g de hexametileno-diisocianato, se agita esta mezcla y se la calienta a 100°; después de 50 minutos de calentamiento a 100°, la viscosidad comienza a aumentar. Después de enfriar el producto de la condensación, se obtiene un producto líquido (XII) altamente viscoso, soluble en agua, y que contiene menos del 1% de grupos isocianato libres. 25

EJEMPLO 9

Procediendo según descrito en el Ejemplo 8, se neutralizan 50 g del producto (XI) (su solución acuosa al 5% tiene un pH de 6,2). A continuación se añaden, a 30°, 7,25 g de toluileno-diisocianato (80% del isómero 2,4 y 20% del isómero 2,6) y se calienta el conjunto a 110°. Después de un tiempo de reacción de 2 horas, se 30 obtiene un producto líquido (XIII) altamente viscoso y que presenta una buena solubilidad en agua caliente.

EJEMPLO 10

Procediendo según descrito en el Ejemplo 8, se hacen reaccionar, durante 6 horas a 90°, 50 g del producto (XI) (pH de 7,6 de una solución al 5%) con 11,6 g de un polimetileno-polifenileno-isocianato (peso equivalente de 139 g por grupo isocianato, una funcionalidad de aproximadamente 3,2). Se obtienen de este modo 61 g de un producto de condensación pardo (XIV) que se solidifica a 32° y que presenta una buena solubilidad en agua.

EJEMPLO 11

Se añaden 0,5 g de hidróxido de sodio en forma de polvo a 100 g de glicerina anhidra y se calienta la mezcla a 140-150° en una atmósfera de nitrógeno. Una vez alcanzada esta temperatura, se detiene la corriente de nitrógeno y se añaden, poco a poco, 334 g de óxido de etileno a una velocidad tal que todo el óxido agregado reaccione. Al cabo de 11 horas aproximadamente, la reacción está completada, y se enjuaga de nuevo el recipiente con nitrógeno. Se obtienen así 434 g de un producto líquido, color crema claro (XV). La valoración de este producto (XV) da 139 g por grupo hidroxilo. Se neutralizan 50 g del producto (XV) mediante adición de ácido sulfúrico (pH de 7,0 para una solución al 5%), se añaden, a temperatura ambiente, 16,67 g de un polimetileno-polifenilisocianato (véase Ejemplo 4) y se agita la mezcla y se la deja reaccionar a 90°. Al cabo de 15 minutos, se obtiene un producto (XVI) en forma de una cera ligeramente parda que contiene menos del 1% de grupos isocianato libres.

EJEMPLO 12

Procediendo según el método descrito en el Ejemplo 11, se hacen reaccionar 100 g del producto (XV) con ulteriores 253 g de óxido de etileno. Se obtienen 353 g de un producto líquido ligeramente pardo (XVII), cuyo análisis da 451 g por grupo hidroxilo. Procediendo según el método descrito en el Ejemplo 4, se hacen reaccionar, por espacio de 10 horas a 110°, 50 g del compuesto (XVII) con 3,22 g de toliileno-diisocianato. Se obtiene un producto de con-

densación líquido (XVIII) que contiene menos de 0,5% de grupos isocianato libres.

EJEMPLO 13

5 Se añaden, en una atmósfera de nitrógeno, 0,5 g de hidróxido de sodio en forma de polvo a 63 g de tetraetileno-pentamina y se calienta el conjunto a 125°. Tan pronto que se haya alcanzado esta temperatura, se detiene la corriente de nitrógeno y se añaden, por gotas, 135,3 g de óxido de propileno. Al cabo de 20 horas aproximadamente, el óxido de propileno ha completamente reacci-

10 onado. Seguidamente se calienta la mezcla a 140-150° y se le añaden, en las mismas condiciones que las descritas en el Ejemplo 11, 366,7 g de óxido de etileno. Al cabo de 12 horas, la reacción está completada, y se obtienen de este modo 565 g de un líquido pardo viscoso (XIX) cuya valoración da un equivalente de 1137 g por grupo hidroxilo.

15 lo.

Procediendo según descrito en el Ejemplo 5, se hacen reaccionar, durante 10 horas, a una temperatura de 115°, 100 g del compuesto (XIX) con 2 g de difenilmetano-4,4'-diisocianato. El producto de la condensación (XX) altamente viscoso contiene un número

20 de grupos isocianato libres inferior a un 0,01%.

EJEMPLO 14

Procediendo según descrito en el Ejemplo 11, se hacen reaccionar 149 g de trietanolamina anhidra con 1540 g de óxido de etileno. Se obtienen así 1689 g de un líquido ligeramente pardo (XXI),

25 cuyo análisis da 551 g por grupo hidroxilo. Procediendo según descrito en el Ejemplo 5, se hacen reaccionar, durante 4 horas a 115°, 100 g del producto (XXI) con 10,3 g de tolieno-diisocianato (mezcla con un 80% del isomero 2,4 y un 20% del isómero 2,6). Se obtiene de este modo un producto de condensación (XXII) altamente viscoso, que contiene menos del 0,02% de grupos isocianato libres.

EJEMPLO 15

Procediendo según el método descrito en el Ejemplo 11, se hacen reaccionar 384 g de una N-alquil-propileno-diamina (cuyos grupos alquilo consisten de una mezcla del 1,3% de radical miristilo, del 4,7% de radical palmitilo, del 42% de radical estea-
5 rilo, del 12% de radical arachidilo y del 40% de radical behenilo, y que tiene un peso molecular medio de 384) con 2200 g de óxido de etileno. Se obtienen así 2584 g de un producto (XXIII) en forma de una cera amarilla; el análisis de este producto da 858,2 g por gru-
10 po hidroxilo. Trabajando según el método descrito en el Ejemplo 5, se hacen reaccionar durante 5 horas a 110° 6,7 g de tolieno diisocianato (un 80% del isómero 2,4 y un 20% del isómero 2,6). El producto de la condensación (XXIV) ceroso, obtenido de este modo, se solidifica a 45° y se disuelve fácilmente en agua.

15 En los Ejemplos 1 a 15 arriba descritos, la relación entre el número de grupos hidroxí en los compuestos oxalquilados y el número de grupos isocianato en los poliisocianatos es la siguiente:

	Ejemplo 1 = 2,95
20	Ejemplo 2 = 4,24
	Ejemplo 3 = 2,98
	Ejemplo 4 = 9,68
	Ejemplo 5 = 7,31
	Ejemplo 6 = 3,0
25	Ejemplo 7 = 1,51
	Ejemplo 8 = 1,8
	Ejemplo 9 = 3,0
	Ejemplo 10 = 3,0
	Ejemplo 11 = 3,0
30	Ejemplo 12 = 3,0
	Ejemplo 13 = 7,0
	Ejemplo 14 = 1,5
	Ejemplo 15 = 1,5

Procediendo de manera similar a la descrita en los Ejemplos 8 a 15, se obtienen los siguientes productos de condensación que se caracterizan por las materias de partida y por la relación entre el número de grupos hidroxí y el número de grupos isocianato. Los compuestos hidroxialquilo son productos de oxietilación y se caracterizan por la materia de partida polifuncional y por el número de unidades de óxido de etileno por molécula.

5

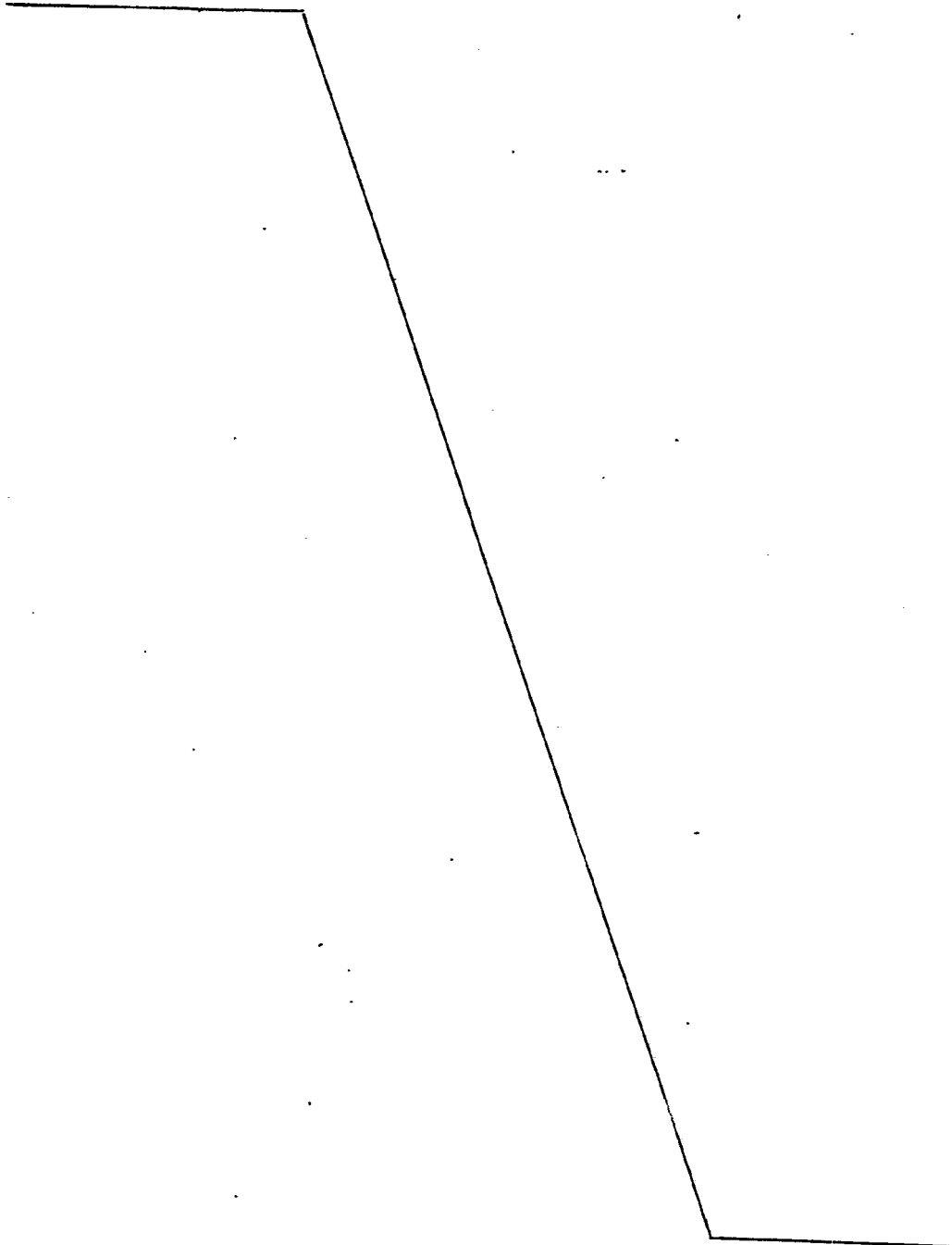
10

15

20

25

30



Ejemplo No.	Compuesto polifuncional	Número de unidades etilenoéxido por molécula de compuesto polifuncional	Relación OH : NCO
16	trietanolamina	7	3,0
17	"	7	2,0
18	"	15	2,0
19	"	25	2,0
20	"	35	1,5
21	"	75	1,5
22	glicerina	30	1,5
23	trishidroximetil-aminometano	15	2,0
24	diétlenotriamina	25	2,5
25	poliamida 11	6 (por grupo amida)	2,76

Pollisocianato

tolileno-dissocianato
 el que figura en el
 Ejemplo 6

tolileno-dissocianato

"

"

"

"

hexametileno-dissocianato

tolileno-dissocianato

hexametileno-dissocianato

Ejemplo de aplicación A

En un aparato de tintura jet (Then-Flow, marca registrada) se lavan previamente, durante 20 minutos a 70°, 20 kg de un género de punto tubular de poliéster sin fijar (Sintex 167.30/1) con un baño acuoso que contiene:

5

- 1 g/litro de laurilsulfonato de sodio,
- 1 g/litro de carbonato de sodio calcinado
- y 0,25 g/litro del producto XXII (del Ejemplo 14)

(relación de baño 1:20). Seguidamente se enjuaga bien el género y se lo tiñe en el mismo aparato, con un baño de tintura acuoso, preparado nuevamente y que contiene:

10

- 1 g/litro de un agente de dispersión aniónico (sal sódica del ácido naftaleno-sulfónico / CH_2O),

15

- 1 % en peso de sulfato de amonio,
- 0,4 % en peso del colorante C.I. Disperse Red 11
- y 0,25 g/litro del producto XXII (del Ejemplo 14)

cuyo pH había sido ajustado a 5 mediante adición de ácido fórmico; (relación de baño 1:20). Inicialmente, la temperatura del baño es de 40°C; luego se lleva el baño a 130°C por espacio de 35 a 40 minutos, se continúa tiñendo a 130° durante una hora, seguidamente se enfría el baño a 70°C y se enjuaga en frío. Se recoge el género teñido del aparato de tintura, se lo seca por irradiación infrarroja, y se efectúa la fijación a 165°C. El género de poliéster tratado de este modo, no muestra prácticamente ningunos señales de pliegues.

25

Si se efectúan el lavado previo y la tintura en ausencia del compuesto (XXII), el género tratado muestra claramente señales netos de pliegues.

Ejemplo de aplicación B

Se introduce, a 40°, un tejido de nylon de dimensiones 2 x 0,3 m² en 10 litros de un baño tintóreo acuoso que contiene:

2 % en peso de ácido acético

5

4 % en peso de un agente de igualamiento aniónico
y 0,25 g/litros del producto XXII (que figura en el Ejemplo 14),

10

en una barca de torniquete de 50 litros de capacidad. Después de tratar el substrato con el citado baño durante 10 minutos, se añaden al baño 1,9% en peso del colorante C.I. Acid Blue 40 y se calienta el baño a temperatura de ebullición. Se continúa la tintura durante una hora a la temperatura de ebullición, luego se enjuaga el baño, primero en caliente y luego en frío. Seguidamente se recoge el substrato del baño y se lo deja secar al aire.

15

El tejido tratado de este modo, no presenta prácticamente ningunas señales de pliegues ni tampoco de dobleces.

Efectuándose la tintura en ausencia del compuesto XXII, el tejido obtenido muestra claramente visibles señales de pliegues y de dobleces.

20

Después del secado en un rame, el tejido teñido en presencia del producto XXII es absolutamente exento de pliegues, mientras que el tejido de control, tratado en ausencia del producto XXII y sometido al mismo secado, presenta claramente visibles señales de pliegues y de dobleces.

Ejemplo de aplicación C

25

Se procede según descrito en el Ejemplo de aplicación B; utilizando un baño de la composición siguiente:

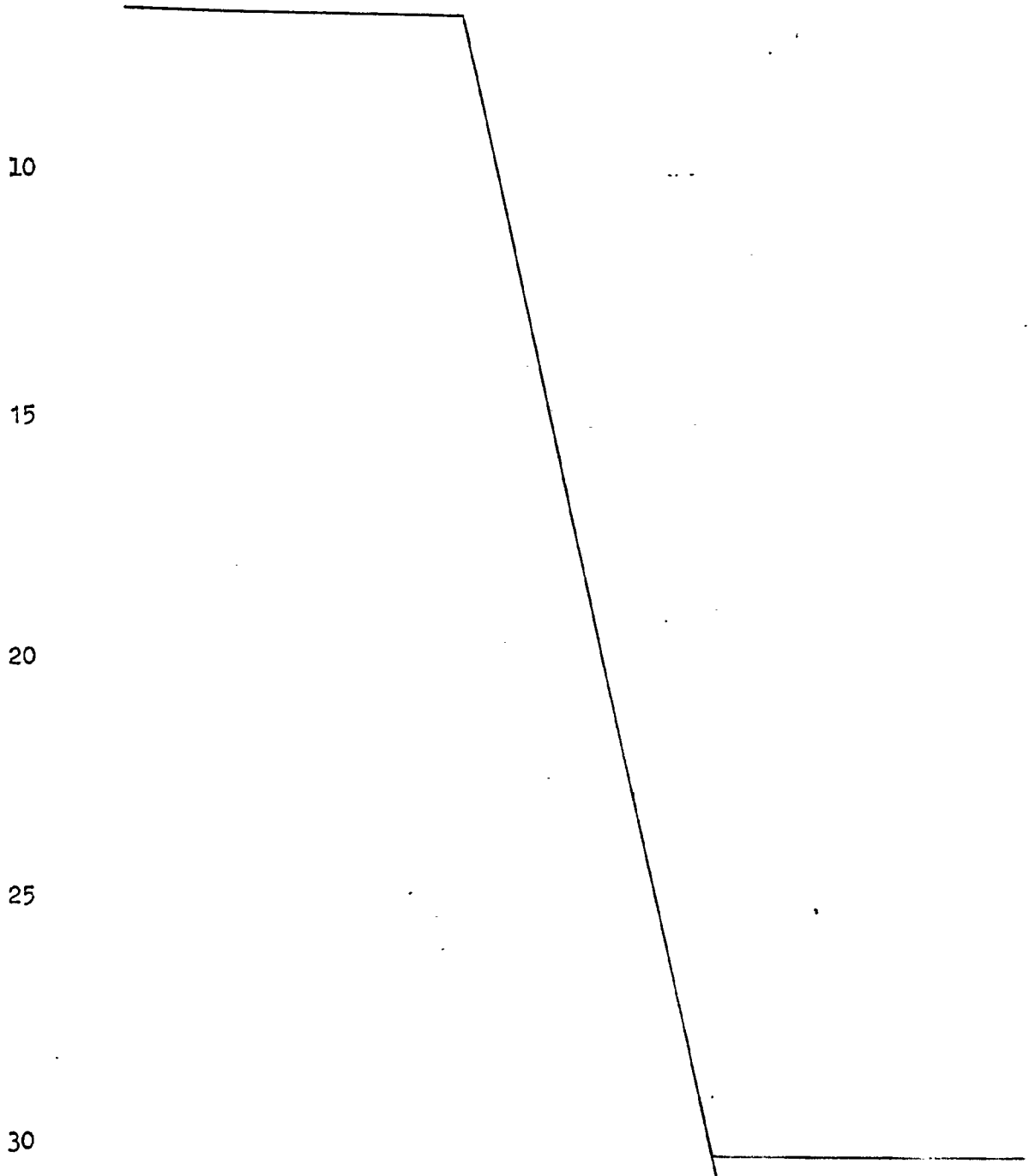
1 g/litro de un agente de dispersión aniónico,

2 g/litro de un sulfato de amonio.

y 0,25 g/litro del producto XXII (del Ejemplo 14)
cuyo pH había sido ajustado a 5,5 mediante adición de ácido fórmico.

A este baño no se le añade colorante alguno. El tejido así tratado, es prácticamente exento de arrugas, en comparación con un tejido tratado en ausencia del producto XXI. Este último sustrato muestra claramente un arrugamiento visible.

5 En resumen, la patente de invención que se solicita recaerá sobre las siguientes:



CUARTILLA RECTIFICACION ERRORES

Expediente: PATENTE DE INVENCION NUMERO 464.253

Relación de errores a rectificar:

Primera página, "Título de la Invención"

donde dice: "Perfeccionamientos en o relacionados con compuestos organicos" debe decir " Procedimiento para la producción de un - poliuretano soluble o dispersable en agua".

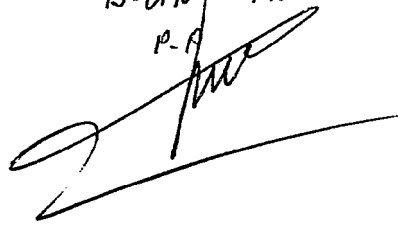
Página 37, línea 4, tras la palabra "fenilo" se emitió lo siguiente: , "siendo por lo menos 35 % mol de los grupos alquilenos los que representan $-\text{CH}_2 \text{CH}_2$ ".

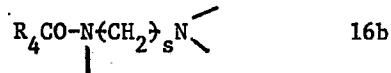
Se acompaña nueva primera página y nuevas páginas 37, 38 y 39, en las que se ha subsanado los dos errores indicados.

11-10-78

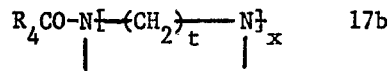
B. UNGRIN

P. A.





un radical 17b,



un radical de una alcanolamina que contiene un solo grupo amino, 1 a 3 grupos hidroxilo y 4 a 6 átomos de carbono por molécula, derivándose dicho radical a partir de la alcanolamina mediante eliminación de los átomos de hidrógeno del amino y del grupo o grupos hidroxilo,

o bien un radical de un poliol alifático que contiene de 3 a 10 átomos de carbono y 3 a 6 grupos hidroxilo por molécula, derivándose dicho radical a partir del poliol mediante eliminación de los átomos de hidrógeno de los grupos hidroxilo,

s significa un número entero de 2 a 6,

cada t, independientemente las unas de las otras, significa un número entero 2 ó 3,

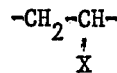
x significa un número entero 2, 3 ó 4,

R₃ significa alquilo(C₁-C₃₀) o alqueno(C₃-C₂₀),

alquilenos₁ significa (CH₂)₂, (CH₂)₃ o (CH₂)₄

R₄ significa alquilo(C₁-C₂₃) o alqueno(C₂-C₁₉),

cada alquilenos₂, independientemente los unos de los otros, significa un grupo divalente de fórmula



1

en la que X significa hidrógeno,

metilo, etilo o fe-

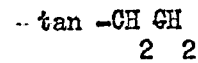
nilo, siendo por lo

menos 35 % mol de

5

los grupos alquile-

nos los que represen



cada n", independientemente las unas de las --

10

otras, significa un número entero de

3 a 100 cuando el símbolo A₁ es nitró

geno, o, cuando A₁ tiene la significa

ción de cualquiera de los radicales

indicados, n" significa un número en-

tero de 3 a 30,

15

q'" significa la valencia máxima para cada

radical representado por A₁, significan

do 3 cuando A₁ es nitrógeno, 4 cuando

A₁ es un radical 11b, (3+x) cuando A₁

es un radical 12b, 3 cuando A₁ es un -

20

radical 13b, 7 a 1002 cuando A₁ es un

radical de una poliamida que contiene

de 5 a 1000 unidades de repetición, res

pectivamente, 3, 4 ó 5 cuando A₁ es un

radical de una alcanolamina que contiene

25

1,2, ó 3 grupos hidroxilo por molécula,

respectivamente, o bien 3,4,5 ó 6 cuando

A₁ es un radical de un poliol alifático

que contiene 3,4,5 ó 6 grupos hidroxilo

respectivamente,

y q''''

significa un número entero de 3 a q''', --

1

con el requisito de que, cuando A es un radical poliamida, la cadena polimérica de la poliamida polioxialquilada se termine en ambos finales por un grupo $\left\{ \begin{matrix} \text{alquileo} & -O- & H \\ 2 & & n'' \end{matrix} \right\}$ q''', cada unidad de repetición siendo igual o diferente, y el número de unidades (alquileo - O) presentes sea por lo menos tan elevado como el número de átomos de hidrógeno activos en los restos amido de la materia de partida antes de la oxialquilación,

5

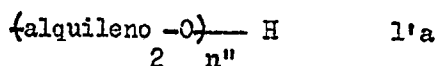
10

con un compuesto o con una mezcla de compuestos 2, siendo el compuesto 2 o cada compuesto 2 un poliisocianato hidrocarbonado,

15

en una relación molar entre el (los) compuesto (s) 1' y el compuesto o compuestos 2 de $\sum p' : \sum r'$, p' significa los moles del compuesto o de cada compuesto de fórmula 1' y r' significa los moles del compuesto o de cada compuesto 2 reaccionado (s) y $\sum p'$ y $\sum r'$ se eligen de tal modo que $\sum p' \cdot q''' = \sum r' \cdot m = 1,5$ a 21 y $\sum p' \leq \sum r' \cdot m$, q''' significa el número de grupos de fórmula 1'a,

20



en la que alquileo y n'' tienen las significaciones arriba definidas,

25

por molécula del compuesto o de cada compuesto de fórmula 1', y el símbolo m significa el número de grupos isocianato por molécula del compuesto 2 o de cada compuesto 2.

2.- Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita por: PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE UN POLIURETANO SOLUBLE O DISPERSIBLE EN AGUA.

