



ESPAÑA

5 DIC. 1978

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

⑩ ES ⑪ NUMERO ⑫ AI
464506
25-11-77

464506

PATENTE DE INVENCION

③① PRIORIDADES: ③① NUMERO 143178/76 6609/77			③② FECHA 29-11-76 24-1-77			③③ PAIS Japón Japón		
④⑦ FECHA DE PUBLICIDAD			⑤① CLASIFICACION INTERNACIONAL C08L			⑥② PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA		
⑤④ TITULO DE LA INVENCION UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA COMPOSICION DOMESTICA DE ALMIDONADO.								
⑦① SOLICITANTE (S) KAO SOAP CO., LTD								
DOMICILIO DEL SOLICITANTE 1,1-chome, Nihonbashi-Kayabacho, Chuo-ku, Tokyo, Japón								
⑦② INVENTOR (ES) Kinjiro Marsunaga; Shinichi Masuda; Yunosuke Nakagawa y Kyozauro Tachibana, todos de nacionalidad japonesa.								
⑦③ TITULAR (ES)								
⑦④ REPRESENTANTE D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU.								

1

RESUMEN DE LA INVENCION

5

10

15

Una composición de almidón doméstico comprende una emulsión preparada por polimerización en emulsión de un monómero vinílico en una solución acuosa de alcohol polivinílico, un almidón modificado no iónico o derivado de celulosa no iónico en presencia de un polímero vinílico catiónico o un polímero de anillo cerrado de un compuesto dialílico catiónico, utilizando un agente tensoactivo catiónico o un monómero catiónico o ambos. Otra composición comprende una emulsión obtenida por polimerización en emulsión de un monómero vinílico en una solución acuosa de un polímero no iónico soluble en agua, en presencia de una celulosa catiónica o un almidón catiónico, utilizando un agente tensoactivo catiónico o un monómero catiónico o ambos.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Campo de la invención

20

25

Esta invención se refiere a una composición de almidón para uso doméstico. Más especialmente, esta invención se refiere a una composición de almidón para uso doméstico que comprende como componente indispensable una emulsión preparada por polimerización en emulsión de un monómero vinílico en una solución acuosa de un alcohol polivinílico, almidón modificado no iónico o un derivado de celulosa no iónico, en presencia de un polímero vinílico catiónico o un polímero de anillo cerrado de un compuesto dialílico catiónico, utilizando un agente tensoactivo catiónico o un monómero catiónico o ambos.

30

DESCRIPCION DE LA TECNICA ANTERIOR

Antes de ahora se ha utilizado el almidón para usos domésticos y se han introducido diversas modificaciones en el

1 mismo para facilitar el tratamiento con almidón. En la actua
lidad, se emplea un almidón líquido que puede ser diluido
fácilmente con agua fría y utilizado de manera sencilla y
cómoda y que es estable y este almidón líquido generalmente
5 está constituido por una solución acuosa al 10-15 % de car-
boximetilcelulosa, almidón, alcohol polivinílico o simila-
res a la que se ha incorporado un agente antiespumante, un
agente antimoho, un agente blanqueante fluorescente, un per-
fume y similares.

10 Estas sustancias poliméricas, a saber, el alcohol poli-
vinílico, el almidón y la carboximetilcelulosa, son políme-
ros duros con una temperatura de transición vítrea superior
a 80°C y son baratos como materiales de almidonar pero quan-
do se utilizan para almidonar ropas, éstas resultan demasia-
15 do rígidas y presentan el aspecto y dan la impresión del
papel. Además, frecuentemente los almidones dañan a la piel
y producen asperezas en la superficie de la misma. Además,
el acabado no da una sensación de espesor y es inferior en
el tacto. Por consiguiente, estos materiales no son adecua-
dos para almidonar ropa de gran calidad. También, las visco-
20 sidades de las soluciones acuosas de estos polímeros son ele-
vadas incluso a concentraciones bajas y presentan el defecto
de que su manipulación es difícil y molesta.

25 Por otra parte, cuando el ama de casa almidona la ropa,
en general disuelve un almidón en una pequeña cantidad de
agua y frota uniformemente la tela en la solución de almidón
para que este último sea adsorbido por la primera. Cuando la
cantidad de agua es demasiado pequeña, el almidonado resulta
irregular o el cuello o el borde de la manga se doblan fácil-
30 mente. Para evitar este inconveniente, es preferible reali-

1 zar el almidonado empleando una cantidad suficiente de agua.
Sin embargo, como la mayoría del almidón disuelto en el agua
es descargado al sumidero este método presenta el defecto
de que se consume pasta inutilmente.

5 Como composición para almidonar que elimina estos defec-
tos e inconvenientes, se ha puesto a punto recientemente y
se ha introducido en el mercado una composición de almidona-
miento doméstico que comprende como componente principal una
emulsión de poli(acetato de vinilo).

10 En las emulsiones de este tipo, se incorpora un agente
tensoactivo como dispersante emulsionante para dispersar el
polímero en el agua y un polímero soluble en agua, tal co-
mo alcohol polivinílico, como coloide protector para estabi-
lizar las partículas emulsionadas y, como es conocido en es-
15 te campo, estos aditivos desempeñan papeles importantes en
la preparación, almacenamiento y aplicación de los productos.
Los coloides protectores que hasta ahora han sido principal-
mente estudiados y utilizados para productos industriales
son polímeros no iónicos y aniónicos y la mayoría de los
20 agentes tensoactivos empleados como dispersantes emulgentes
son no iónicos o aniónicos. Por consiguiente, la mayoría de
los polímeros en emulsión ahora en el mercado son polímeros
en emulsión no iónicos o aniónicos.

25 En las emulsiones de polímeros catiónicos, como las par-
tículas de polímero están cargadas catiónicamente, se generan
fuerzas eléctricas de atracción entre estas partículas de po-
límero y las fibras o resinas sintéticas que en general son
cargadas negativamente en el agua y, por lo tanto, es de es-
30 perar la manifestación de efectos tales como rápida deposi-
ción y pegado, fuerte adhesión y rápida consecución de resis-

1 tencia al agua. Sin embargo, las cantidades y tipos de estas
emulsiones de polímeros catiónicos fabricadas a escala indus-
trial son muy limitadas.

5 En cuanto a los procedimientos para la producción de
emulsiones de polímeros catiónicos, se conoce, por ejemplo,
un procedimiento en el que la polimerización en emulsión se
lleva a cabo en presencia de un agente tensoactivo no iónico
o de un agente tensoactivo aniónico y la característica
iónica es invertida por adición de un agente tensoactivo ca-
10 tiónico al mismo tiempo que se evita la coagulación del po-
límico dispersado por adición de un agente tensoactivo no
iónico o un agente tensoactivo anfótero; un procedimiento en
el que la polimerización en emulsión se lleva a cabo en pre-
sencia de un agente tensoactivo catiónico (descrito, por
15 ejemplo, en la patente japonesa publicada n° 12125/64, en
la memoria de solicitud de patente japonesa abierta a inspec-
ción n° 122.584/74, en la patente japonesa publicada núm.
98.990/75 y en la patente japonesa publicada n° 26.589/75);
un procedimiento en el que un monómero vinílico catiónico es
20 polimerizado en emulsión con otro monómero vinílico para for-
mar un polímero emulsionable catiónico (descrito, por ejem-
plo, en las patentes japonesas publicadas núms. 25.707/70,
9410/72, 38.108/74 y 60.593/75) y un procedimiento en el que
se utiliza un polímero catiónico soluble en agua como coloi-
25 de protector (descrito, por ejemplo, en la patente estadouni-
dense 3.001.957 y en la solicitud de patente japonesa abier-
ta a inspección pública n° 9899/75).

30 En general, la estabilidad de estas emulsiones de políme-
ros catiónicos es inferior a la de los polímeros emulsiona-
dos aniónicos o no iónicos de tipo corriente además de que

1 no adquieren un carácter catiónico suficiente en la práctica
y tampoco es suficiente su adhesión selectiva a las fibras
y similares.

COMPENDIO DE LA INVENCION

5 Esta invención elimina los defectos anteriores implica-
dos en las emulsiones convencionales de polímeros catióni-
cos. De acuerdo con esta invención, se obtiene una emulsión
para un almidón, con excelente estabilidad en almacenamiento
y gran poder de adherencia a las fibras, mediante la polime-
10 rización en emulsión de un monómero vinílico en presencia
de un polímero catiónico, empleando un monómero catiónico,
un agente tensoactivo catiónico o ambos.

Más específicamente, de acuerdo con esta invención, se
proporciona una composición de almidón que comprende como
15 componente indispensable una emulsión preparada por polimeri-
zación en emulsión de un monómero vinílico en una solución
acuosa de un alcohol polivinílico, almidón modificado no
iónico o un derivado de celulosa no iónico, en presencia de
un polímero vinílico catiónico o un polímero de anillo ce-
20 rrado de un compuesto dialílico catiónico, empleando un agen-
te tensoactivo catiónico, un monómero catiónico o ambos.

BREVE DESCRIPCION DEL DIBUJO

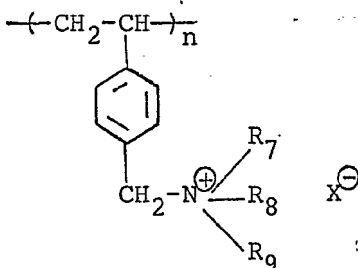
La Figura 1 es un gráfico que ilustra la relación entre
25 el número total de átomos de carbono en los grupos alquilo
del agente tensoactivo catiónico empleado en el Ejemplo 11
y la cantidad relativa de la emulsión de polímero catiónico
adsorbida en la muestra de polímero (calculada sobre la hipó-
tesis de que la cantidad adsorbida de la emulsión de políme-
ro obtenida en el Ejemplo comparativo 1 es 1).

30

1 un átomo de nitrógeno en el enlace amídico; m es un número
entero de 1 a 10 y X es un anión.

(2)

5

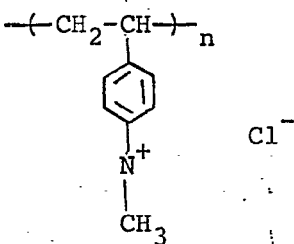


10

donde R_7 , R_8 y R_9 , que pueden ser iguales o diferentes, re-
presentan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo o alquilo
sustituído de 1 a 2 átomos de carbono en el radical alquilo
y X es un anión.

(3)

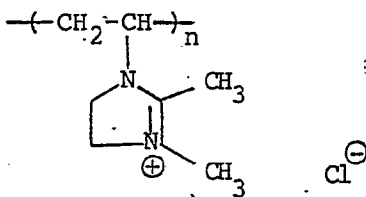
15



{poli(cloruro de N-metilvinilpiridinio)}

20

(4)



25

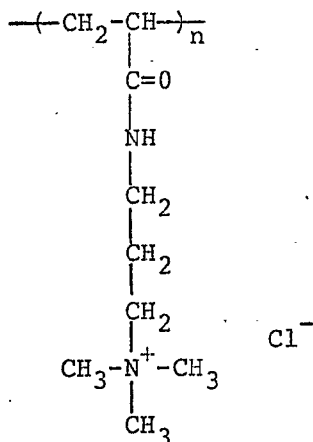
{poli(cloruro de N-vinil-2,3-dimetilimidazolinio)}

Entre los polímeros representados por la fórmula gene-
ral (1), por ejemplo, el más preferido es el poli(cloruro
de N-acrilamidopropil-3-trimetilamonio) de la siguiente fór-
mula (5):

30

1

(5)

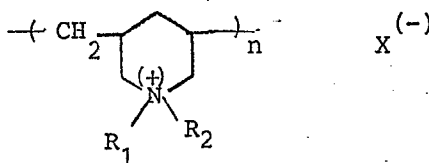


5

10

Una estructura preferida del polímero de anillo cerrado del compuesto dialílico catiónico utilizado en esta invención es la representada por la siguiente fórmula (6):

(6)



15

donde R_1 y R_2 , que pueden ser iguales o diferentes, representan un grupo alquilo o alquilo sustituido de 1 a 2 átomos de carbono en el radical alquilo y X es un anión.

20

En la estructura preferida anterior, se prefiere especialmente que ambos grupos R_1 y R_2 sean metilo.

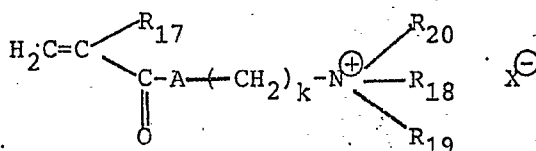
El polímero vinílico catiónico o polímero de anillo cerrado del compuesto dialílico catiónico antes mencionados se utilizan en una proporción de 0,05 a 3 % en peso, preferiblemente 0,1 a 1 % en peso, sobre la emulsión final.

25

En esta invención, se prefiere un monómero catiónico que contenga en la molécula por lo menos un átomo de nitrógeno y por lo menos un doble enlace. Son ejemplos de los monómeros catiónicos preferidos los de cualquiera de las estructuras representadas por las siguientes fórmulas (7) a (10):

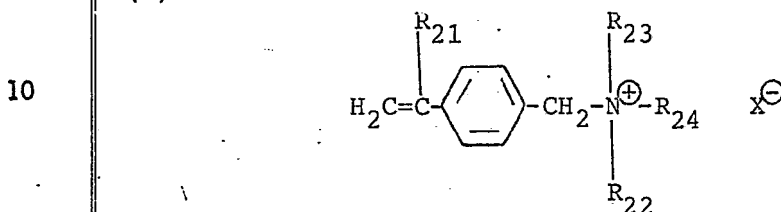
30

(7)



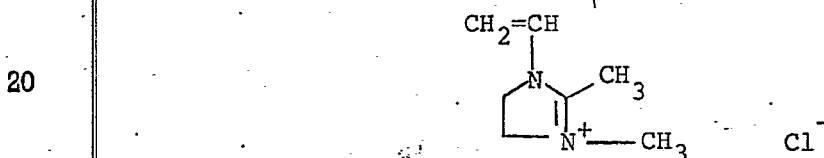
1 donde R_{17} es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo; R_{18} ,
2 R_{19} y R_{20} , que pueden ser iguales o diferentes, son un átomo
3 de hidrógeno o un grupo alquilo o alquilo sustituido de 1 a
4 22 átomos de carbono en el radical alquilo; X es un anión;
5 k es un número entero de 1 a 10; A es un átomo de oxígeno o
6 un átomo de nitrógeno del enlace amídico y R_{18} , R_{19} y R_{20}
7 pueden formar unidos un anillo con el nitrógeno.

(8)



11 donde R_{21} es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo; R_{22} ,
12 R_{23} y R_{24} , que pueden ser iguales o diferentes, representan
13 un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo o alquilo sustituido
14 de 1 a 2 átomos de carbono en el radical alquilo y X es un
15 anión.

(9)



(10)



Entre los compuestos antes ilustrados, el cloruro de
vinilbenciltrimetilamonio y los ésteres de ácido acrílico y
ácido metacrílico de las sales de hidroxialquiltrialquilamo-
nio son especialmente preferidos.

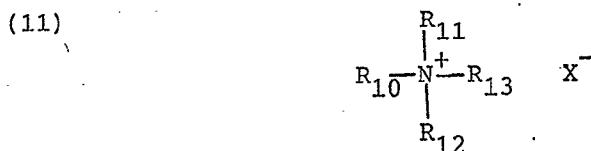
30

El monómero catiónico se agrega en una proporción de

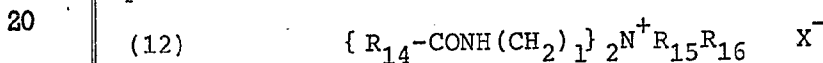
1 0 a 2 % en peso, preferiblemente de 0,02 a 1 % en peso, sobre la emulsión final.

5 Como agente tensoactivo catiónico en esta invención puede utilizarse cualquiera de los agentes tensoactivos catiónicos con una solubilidad en agua tal que puedan ser completamente disueltos cuando se emplean en las cantidades establecidas en esta invención. Se utilizan eficazmente los agentes tensoactivos catiónicos con la estructura representada por cualquiera de las siguientes fórmulas generales

10 (11) a (18):



15 donde R_{10} , R_{11} , R_{12} y R_{13} representan cada uno de ellos un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo conteniendo como mínimo un átomo de carbono o un grupo hidroxialquilo conteniendo como mínimo un átomo de carbono, con la condición de que la suma de átomos de carbono de estos grupos es de 25 a 50, preferiblemente 30 como mínimo y X es un anión.

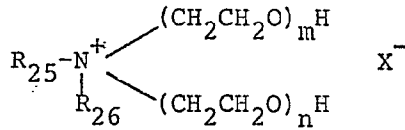


25 donde R_{14} es un grupo alquilo o alquilo sustituido conteniendo como mínimo 8 átomos de carbono en el radical alquilo; R_{15} y R_{16} , que pueden ser iguales o diferentes, representan un grupo alquilo o alquilo sustituido conteniendo como mínimo un átomo de carbono en el radical alquilo, con la condición de que la suma de átomos de carbono de los grupos R_{14} , R_{15} y R_{16} está comprendida entre 25 y 50, preferiblemente entre 30 y 50; l es 2 o 3; X es un anión y R_{15} y R_{16} pueden formar un anillo con el átomo de nitrógeno.

30

1

(13)

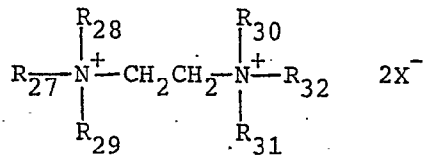


5

donde R₂₅ es un grupo alquilo conteniendo como mínimo 8 átomos de carbono o un grupo RCOOCH₂CH₂ (donde R es un grupo alquilo); R₂₆ es un grupo alquilo de un átomo de carbono como mínimo y m y n representan un número entero, con la condición de que la suma de m y n es 2 como mínimo.

10

(14)

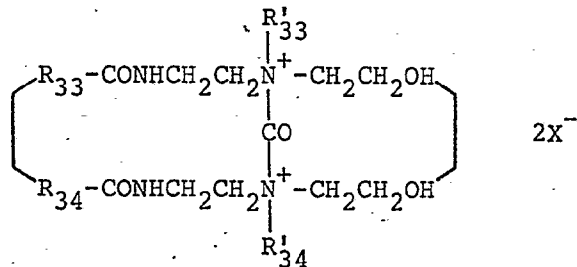


15

donde R₂₇ es un grupo alquilo de 8 átomos de carbono como mínimo y R₂₈ y R₃₂ representan un grupo alquilo de 1 a 3 átomos de carbono o un grupo hidroxialquilo de 1 a 5 átomos de carbono, con la condición de que la suma de átomos de carbono en la molécula está comprendida entre 25 y 50.

20

(15)

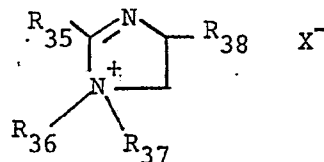


25

donde R₃₃ y R₃₄ es un grupo alquilo de 8 átomos de carbono como mínimo; R'₃₃ y R'₃₄ representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de 1 a 3 átomos de carbono y X es un anión.

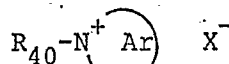
30

(16)

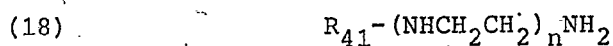


donde R₃₅ es un grupo alquilo de 8 átomos de carbono como mínimo; R₃₆ es -H, -CH₂CH₂OH o -CH₂CH₂NHCOR₃₉ (donde R₃₉ es un grupo alquilo de 1 átomo de carbono como mínimo); R₃₇ es

1 -H o un grupo alquilo de 1 a 5 átomos de carbono; R₃₈ es
 -H o -CH₂OH y la suma de átomos de carbono de los grupos R₃₅,
 R₃₆, R₃₇ y R₃₈ es 25 como mínimo, preferiblemente 30 a 50.
 (17)



donde R₄₀ es un grupo alquilo de 12 átomos de carbono como
 mínimo, preferiblemente de 20 a 50 átomos de carbono, -RO,
 -RCOOCH₂, -RCONHCH₂ o -RCOOCH₂CH₂NHCOCH₂ (donde R es un gru-
 po alquilo de 12 átomos de carbono como mínimo, preferible-
 mente de 20 a 50 átomos de carbono); N⁺ Ar es un grupo pi-
 ridinio, quinolinio o isoquinolinio y X es un anión.



donde R₄₁ es un grupo acilo o un grupo alquilo de 12 áto-
 mos de carbono como mínimo, preferiblemente de 25 a 50 áto-
 mos de carbono y n es un número entero que vale 1 como mí-
 nimo.

15 Entre los agentes tensoactivos catiónicos antes ilus-
 trados, son especialmente preferidos los representados por
 la fórmula (11) anterior donde R₁₀, R₁₁, R₁₂ y R₁₃, que
 20 pueden ser iguales o diferentes, representan un grupo alqui-
 lo o alquilo sustituido y la suma de átomos de carbono de
 estos grupos está comprendida entre 25 y 50.

25 El agente tensoactivo catiónico se agrega en una pro-
 porción de 0 a 5 % en peso, preferiblemente 0,2 a 1,5 % en
 peso, calculado sobre la emulsión final.

El almidón modificado que se utiliza en esta inven-
 ción incluye almidones modificados solubles en agua tales
 como almidón hidroxietilado, almidón hidroxipropilado y simi-
 lares.

30 El alcohol polivinílico que se emplea en esta inven-

1 | ción incluye productos parcial o totalmente saponificados
de homopolímeros de acetato de vinilo y copolímeros de acetato
de vinilo con otro comonómero y derivados de alcohol polivini-
5 | lico formados por modificación de estos productos saponificados,
por ejemplo con un aldehído. Todos estos polímeros están incluidos
siempre que su viscosidad sea de 5 a 10.000 centipoises, medida a
30°C en una solución acuosa al 5 %.

10 | El derivado celulósico no iónico que se emplea en esta invención
incluye las celulosas hidroxialquiladas y alquilcelulosas solubles
en agua, con una viscosidad de 5 a 10.000 centipoises medida a
30°C en una solución acuosa al 5 %. Por ejemplo, podemos mencionar
la hidroxietilcelulosa, la hidroxipropilcelulosa y la metilcelulosa
15 | (con un grado de metilación del 10 %).

El alcohol polivinílico antes mencionado, el almidón modificado
o el derivado celulósico no iónico se incorpora en una proporción
de 0,5 a 10 % en peso, preferiblemente de 1,0 a 4,0 % en peso,
calculado sobre la emulsión final.

20 | Como iniciador de la polimerización utilizado en la puesta en
práctica de esta invención, el preferido es el 2,2'-azo-bis(2-
amidinopropano), pero también puede utilizarse peróxido de hidrógeno,
hidroperóxido de t-butilo, hidroperóxido de cumeno, peróxido de
t-butilo, peróxido de metiletilcetona, peróxido de ciclohexanona,
25 | ácido peracético, ácido perbenzoico y similares. Se prefiere utilizar
el iniciador de la polimerización en una proporción del 0,01 al 5,0 %
del peso del monómero vinílico.

30 | La temperatura de reacción es de 40 a 120°C, preferiblemente de
50 a 90°C. La polimerización se lleva a cabo a

1 un pH de 3 a 9, preferiblemente 4 a 8. Se prefiere agregar
como agente regulador del pH una sal inorgánica como carbo-
nato sódico, bicarbonato sódico, ortofosfato sódico, fosfato
5 sódico secundario, fosfato sódico primario, cloruro sódico
o sulfato sódico, en una proporción de 0,05 a 2 % en peso,
especialmente de 0,1 a 1 % en peso.

Por consiguiente, una emulsión para la producción de
un almidón de acuerdo con esta invención puede prepararse
por polimerización en emulsión de la siguiente composición:

Componentes	Cantidad co rriente, (% en neso)	Cantidad pre- ferida (% en peso)
Monómero vinílico	20 - 60	25 - 50
Alcohol polivinílico, almidón mo- dificado o derivado celulósico	0,5 - 10	1,0 - 4,0
15 Polímero catiónico soluble en agua	0,05 - 3	0,1 - 1
Monómero catiónico	0 - 2	0,02 - 1
Agente tensoactivo catiónico	0 - 5	0,2 - 1,5
Iniciador de la polimerización	0,01 - 5	0,02 - 1
Sal inorgánica	0,05 - 2	0,1 - 1

20 Todos los componentes pueden agregarse simultáneamen-
te para efectuar la reacción pero se prefiere adoptar un méto-
do en el que el monómero vinílico se agrega gradualmente a
una vasija de reacción en la que se han cargado todos los com-
ponentes excepto el monómero vinílico.

25 Como se ha señalado anteriormente, la emulsión de es-
ta invención se prepara por polimerización en emulsión, utili-
zando un agente tensoactivo catiónico, un monómero catiónico
o ambos, un monómero vinílico distinto del monómero catiónico
en una solución acuosa de un alcohol polivinílico, almidón mo-
30 dificado no iónico o un derivado celulósico no iónico, en pre-
sencia de un polímero vinílico catiónico o un polímero de ani-

1 llo cerrado de un compuesto dialfílico catiónico. Cuando se
emplea el monómero catiónico para la polimerización en emul-
sión, puede manifestarse un efecto de ajuste del tamaño de
5 las partículas del polímero por ajuste de la cantidad del
monómero catiónico o adopción de una estructura apropiada
del mismo, simultáneamente con el efecto estabilizante y
otros efectos. Además, el polímero vinílico catiónico o el
polímero de anillo abierto del compuesto dialfílico catiónico
no solamente ejerce un efecto estabilizante como coloide pro-
10 tector de las partículas de polímero sino que también provoca
la adhesión de las partículas de polímero a un tejido que en
agua adquiera rápidamente una carga negativa. En la polimeri-
zación en emulsión, el agente tensoactivo catiónico forma una
micela y solubiliza al polímero vinílico para comunicar cen-
15 tros de polimerización. Además, el agente tensoactivo catiónico
comunica estabilidad de la dispersión del polímero re-
sultante y carga positivamente a las partículas de políme-
ro, con lo que puede ser notablemente mejorada la adhesión
de las partículas de polímero a una tela que ha adquirido en
20 agua una débil carga negativa. Este efecto de cargar positi-
vamente las partículas de polímero y aumentar la adhesión a
los tejidos es mejorado sinérgicamente por el uso combinado
del monómero catiónico y un agente tensoactivo catiónico.
Por consiguiente, este efecto es máximo en una emulsión que
25 contiene el monómero catiónico y el agente tensoactivo ca-
tiónico.

La emulsión de esta invención a utilizar para una com-
posición doméstica de almidonado puede ser utilizada sufi-
cientemente como almidón doméstico incluso aunque no incluya
30 el alcohol polivinílico, el almidón modificado no iónico o

1 el derivado celulósico no iónico antes mencionados. Sin em-
bargo, si se utiliza este alcohol polivinílico, el almidón
modificado no iónico o el derivado celulósico no iónico en
combinación con el polímero vinílico catiónico o con el po-
5 límero de anillo cerrado del compuesto dialfílico catiónico,
aumenta la estabilidad de la emulsión y pueden ser conside-
rablemente mejoradas las propiedades comunicadas a los teji-
dos almidonados, por ejemplo, buena rigidez del almidón. Es
decir, si se comunica una buena rigidez, por ejemplo, a una
10 camisa o una blusa blancas por almidonado, al planchar se
comunica al tejido un tacto o aspecto nítido y limpio y es-
te acabado dura largo tiempo. Por otra parte, en la zona que
está en contacto con la piel, el almidón aplicado es ablanda-
do por la temperatura del cuerpo y la piel no es irritada ni
15 estimulada; asimismo, este almidón carece de la indeseable
propiedad de disolverse fácilmente en el sudor y adherirse
a la piel. Por consiguiente, la composición de almidonado de
esta invención es diferente de un adhesivo o apresto para fi-
bras corriente en el que se desea un polímero con una gran
20 fuerza adhesiva, es decir, un polímero duro o un polímero
fácilmente lavado por el agua.

Esta invención también proporciona otra composición
doméstica de almidonado que puede ser eficazmente adsorbida
en diversos géneros tejidos, de diferentes texturas, incluso
25 en condiciones de alta relación del baño en el proceso de
almidonado. Esta composición será descrita con detalle a con-
tinuación.

Naturalmente, esta composición doméstica de almidona-
do carece de los inconvenientes de las composiciones conven-
30 cionales, como se ha descrito antes en esta memoria. Además,

1 esta composición es eficaz en las telas tejidas por algunos
métodos de tejedura. La composición de almidón comprende como
componente indispensable una emulsión obtenida por polimeri-
zación en emulsión de un monómero vinílico en una solución
5 acuosa de un polímero no iónico soluble en agua, en presen-
cia de un derivado celulósico catiónico o de un almidón ca-
tiónico, utilizando un agente tensoactivo catiónico, un mo-
nómero catiónico o ambos y presenta propiedades superiores
de adsorción, obteniéndose un almidonado más duro que con
10 las emulsiones de polímeros no catiónicos cuando se emplea
para almidonar diversos géneros cuya tejedura difiere.

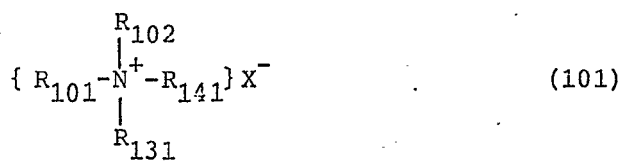
El acetato de vinilo es el monómero vinílico prefe-
rido para uso en la formación de la emulsión de esta inven-
ción. Además, pueden utilizarse, por ejemplo, ésteres viní-
licos de ácidos grasos inferiores como butirato de vinilo y
propionato de vinilo, ésteres de ácido acrílico como acrila-
to de metilo, acrilato de etilo y acrilato de butilo y éste-
res de ácido metacrílico como metacrilato de metilo, meta-
15 crilato de etilo y metacrilato de butilo. Junto con los monó-
meros vinílicos anteriores pueden utilizarse monómeros copo-
limerizables con aquéllos, como estireno y etileno.

La cantidad de monómero utilizada es de 20 a 70 % en
peso, preferiblemente de 25 a 50 % en peso, calculada sobre
20 la emulsión final.

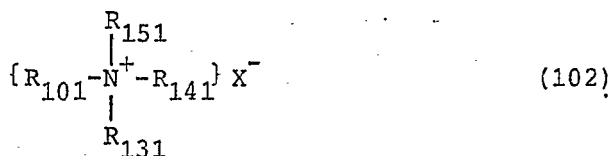
25 Como agente tensoactivo catiónico utilizado en esta
invención, podemos mencionar, por ejemplo, los representados
por las siguientes fórmulas (101) a (107).

30 (O) Sales de amonio cuaternario representadas por las siguien-
tes fórmulas generales (101) y (102):

1

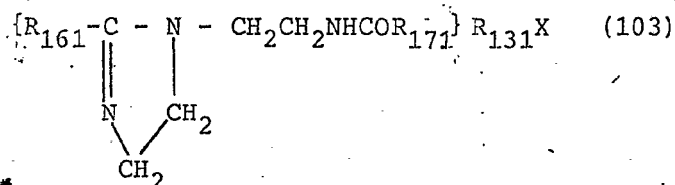


5



10

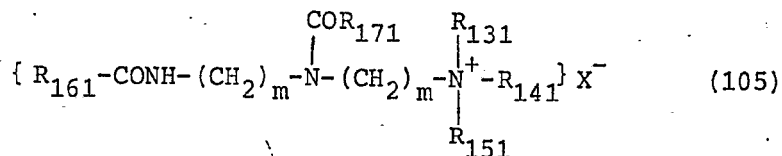
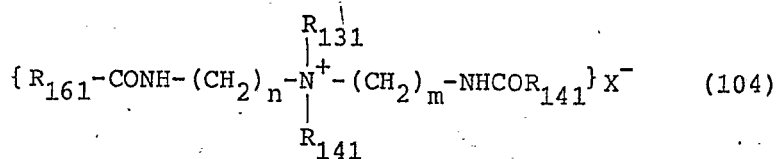
⊙ Sales de imidazolinio representadas por la siguiente fórmula general (103):



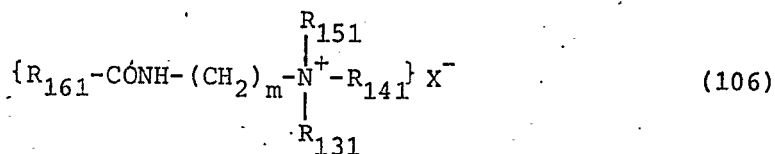
15

⊙ Sales de amido-amonio cuaternario representadas por las siguientes fórmulas generales (104), (105) y (106):

20

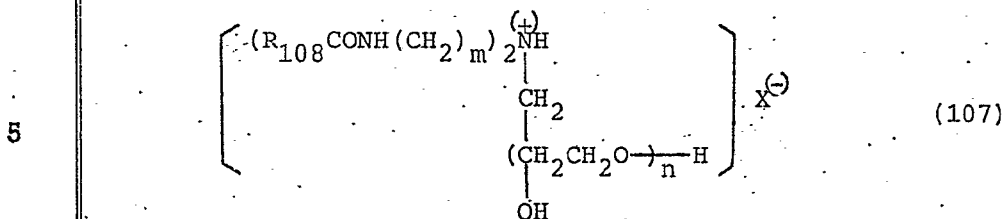


25



30

1 (C) Poliamidas catiónicas representadas por la siguiente fórmula general (107):



10 (Las poliamidas catiónicas anteriores son compuestos preparados por reacción de un mol de dietilentriamina o de dipropilentriamina con unos 2 moles de un ácido graso de 12 a 24 átomos de carbono para formar un condensado con un índice de acidez inferior a 10, añadiendo alrededor de 1 a 2 moles de epiclohidrina al condensado así formado, sometiendo el aducto resultante a una polimerización con apertura de anillo en presencia de un agente alcalino y neutralizando el polímero resultante).

15

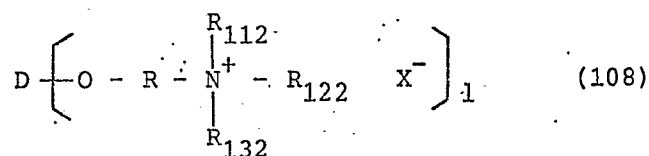
20 En las fórmulas generales (101) a (107) anteriores, R₁₀₁, R₁₀₂, R₁₆₁ y R₁₇₁ representan cada uno de ellos un grupo alquilo de 11 a 22 átomos de carbono o un grupo β-hidroxialquilo de 13 a 24 átomos de carbono; R₁₃₁, R₁₄₁ y R₁₅₁ representan cada uno de ellos un grupo alquilo o hidroxialquilo de 1 a 3 átomos de carbono, un grupo bencilo o un grupo $\text{-(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_n\text{H}$; R₁₀₈ representa un grupo alifático de 2 a 24 átomos de carbono; n es un número de 1 a 3; m es 2 o 3 y X es un anión.

25

30 El agente tensoactivo catiónico que se utiliza en esta invención no se limita a los compuestos antes ilustrados sino que pueden utilizarse también otros agentes tensoactivos catiónicos, por ejemplo los derivados de urea y biuret. Se prefiere emplear un agente tensoactivo catiónico poco soluble

1 y también que el número total de átomos de carbono sea de
25 a 60, especialmente 30 a 50. La cantidad utilizada del
agente tensoactivo catiónico es de 0,1 a 3 % en peso, pre-
feriblemente de 0,2 a 1,5 % en peso, calculado sobre la to-
5 talidad de la emulsión.

La celulosa catiónica o el almidón catiónico es un
polímero soluble en agua que contiene un grupo catiónico y
se prefiere que este último sea un grupo de un ion amonio
cuaternario. El almidón catiónico o la celulosa catiónica que
10 se utilizan en esta invención presentan, por ejemplo, la es-
tructura representada por la siguiente fórmula general (108):



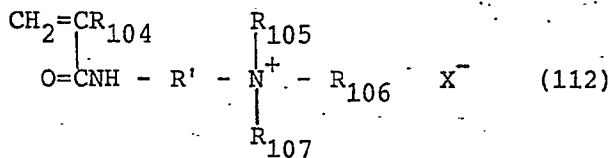
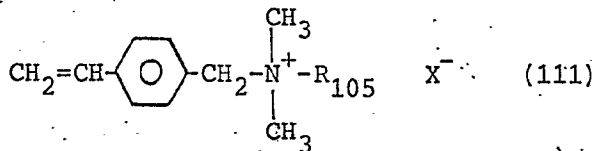
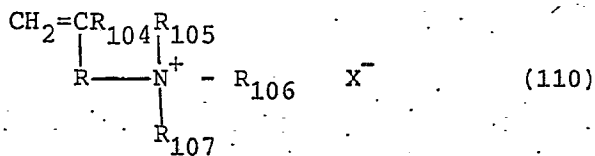
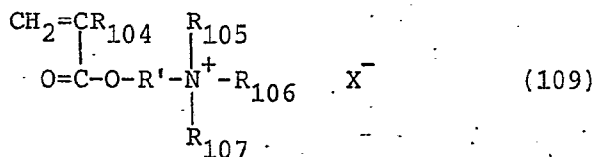
15 donde D es un resto de almidón o celulosa; R es un grupo alqui-
leno o hidroxialquileno; R₁₁₂, R₁₂₂ y R₁₃₂ representan cada
uno de ellos un grupo alquilo, arilo o aralquilo o pueden
formar un anillo heterocíclico junto con el átomo de nitróge-
no de la fórmula; X es un anión (cloro, bromo, yodo, ácido
20 sulfúrico, ácido sulfónico, ácido metilsulfúrico, ácido fos-
fórico, ácido nítrico o similares) y l es un número entero
positivo.

El grado de sustitución con un catión en la celulosa
catiónica o en el almidón catiónico es de 0,01 a 1. Es decir,
25 en la celulosa catiónica o en el almidón catiónico, se intro-
ducen de 0,01 a 1 grupos catiónicos, preferiblemente de 0,02
a 0,5 grupos catiónicos, por unidad de anhidroglucosa.

La viscosidad de la celulosa catiónica o del almidón
catiónico es de 5 a 1000 centipoises, preferiblemente de 10
30 a 500 centipoises, medida a 20°C en una solución acuosa al

1 1 %. La cantidad agregada de celulosa catiónica o de almidón catiónico es de 0,05 a 3 % en peso, preferiblemente de 0,1 a 1 % en peso, calculada sobre la emulsión total.

5 Para poner en práctica esta invención, se utiliza una pequeña cantidad de un monómero catiónico en lugar de o en combinación con el agente tensoactivo catiónico antes mencionado. Como monómero catiónico, podemos mencionar, por ejemplo, los compuestos representados por las siguientes fórmulas generales (109) a (113):



En las fórmulas generales anteriores (109) a (113), R₁₀₄ es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo; R₁₀₅, R₁₀₆ y R₁₀₇ representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de 1 a 22 átomos de carbono o pueden formar un anillo hete-

1 rocíclico de 5 o 6 miembros junto con el átomo de nitrógeno;
2 'R' es un grupo alquileo de 1 a 10 átomos de carbono, prefe-
3 riblemente de 2 a 4 átomos de carbono y X es un anión.

4 La cantidad añadida de monómero catiónico es de 0,01
5 a 2 % en peso, preferiblemente de 0,02 a 1 % en peso, calcula-
6 da sobre la emulsión total.

7 Cuando se emplea en esta invención un polímero no
8 iónico soluble en agua como alcohol polivinílico, el almidón
9 modificado o el derivado celulósico, pueden garantizarse unas
10 propiedades estables durante un largo periodo de tiempo.

11 Como alcohol polivinílico, puede utilizarse un poli-
12 (acetato de vinilo) saponificado hasta un grado del 70 al
13 100 % y sus derivados y como almidón modificado, puede utili-
14 zarse el almidón hidroxietilado o el almidón hidroxipropila-
15 do. Como derivado celulósico, puede utilizarse la hidroxietil
16 celulosa y la hidroxipropilcelulosa.

17 La viscosidad del polímero no iónico soluble en agua
18 es de 3 a 500 centipoises, preferiblemente de 5 a 100 centi-
19 poises, medida en una solución acuosa al 1 %.

20 Se prefiere que la relación ponderal de polímero no
21 iónico soluble en agua a almidón catiónico o celulosa catióni-
22 ca esté comprendida entre 3:2 y 3:0,01, especialmente entre
23 3:1 y 3:0,03..

24 Como iniciador de la polimerización empleado en esta
25 invención, se prefiere el 2,2'-azo-bis(2-amidinopropano), pero
26 también puede utilizarse peróxido de hidrógeno, hidroperóxido
27 de t-butilo, hidroperóxido de cumeno, peróxido de t-butilo,
28 peróxido de metiletilcetona, peróxido de ciclohexanona, ácido
29 peracético, ácido perbenzoico y similares. Se prefiere utili-
30 zar el iniciador de la polimerización en una proporción del

1 0,01 al 5,0 % en peso, calculado sobre el monómero vinílico.

La temperatura de reacción es de 40 a 120°C, preferiblemente de 50 a 90°C. La polimerización se lleva a cabo a un pH de 3 a 9, preferiblemente 4 a 8. Se prefiere agregar como agente regulador del pH una sal inorgánica como carbonato sódico, bicarbonato sódico, ortofosfato sódico, fosfato sódico secundario, fosfato sódico primario, cloruro sódico o sulfato sódico, en una proporción de 0,05 a 2 % en peso, especialmente de 0,1 a 1 % en peso.

10 La composición de esta invención puede contener además los aditivos habitualmente empleados para las emulsiones poliméricas, por ejemplo plastificantes como ftalato de dibutilo, ftalato de dioctilo, adipato de dibutilo, adipato de dioctilo y triacetina, agentes anticongelantes, como etilenglicol, propilenglicol y etanol y perfumes, fungicidas, anti sépticos, colorantes fluorescentes y pigmentos.

15 Cuando el almidonado se realiza empleando la composición de esta invención, aunque la composición se diluya con una cantidad suficiente de agua (por ejemplo, a una relación del baño superior a 1:4), puede conseguirse una buena dureza del almidonado y la tela puede ser almidonada uniformemente.

20 A continuación se describirán los excelentes efectos de esta invención mediante los siguientes ejemplos en los que todas las partes se dan en peso.

25 EJEMPLO 1

30 En un matraz desmontable de 5 bocas, provisto de termómetro, agitador, refrigerante de reflujo, un dispositivo para la introducción de nitrógeno y un dispositivo de goteo dosificador, se disuelven 8 partes de alcohol polivinílico

1 (producto completamente saponificado, grado de polimeriza-
ción = 1800) en 130 partes de agua desionizada a 80°C. Des-
pués la solución se enfría a 40°C, se añaden a la misma 0,5
5 partes de poli(cloruro de N-metilvinilpiridinio) y una solu-
ción acuosa de 1 parte de carbonato sódico en 10 partes de
agua desionizada y el aire del matraz se sustituye por nitró-
geno. Después se introducen en el matraz 10 partes de aceta-
to de vinilo monomérico y una cantidad variable de cloruro
de metacriloxietiltrimetilamonio y un iniciador de la poli-
10 merización constituido por 0,1 partes de hidrocioruro de
2,2'-azo-bis(2-amidinopropano) y 10 partes de agua desioniza-
da y la temperatura se eleva a 70°C para iniciar la polime-
rización. A lo largo de un periodo de 100 minutos a partir
del momento en que han transcurrido 10 minutos desde la ini-
15 ciación de la polimerización, se añaden de forma continua
90 partes de acetato de vinilo monomérico. Una vez completada
la adición continua, se envejece la mezcla durante una hora
a 80°C para completar la polimerización en emulsión.

20 La relación entre la cantidad añadida de cloruro de
metacriloxietiltrimetilamonio y el tamaño de partícula está
ilustrada en la Tabla I.

El tamaño de partícula se midió mediante un microscopio óptico y está expresado en tamaño de partícula medio.

TABLA I

	Muestra				
	A*	B	C	D	E
Cantidad añadida (partes)	0	0,05	0,1	0,2	0,3
Tamaño de partícula (micras)	4	2	1	0,5	0,2

* Comparativa.

30 Cuando cada una de las muestras anteriores se mantie-

1 ne a la temperatura ambiente durante 1 mes envasada en una
vasija de vidrio, se observa separación de una capa sobrena-
dante en la muestra A pero todas las emulsiones B, C, D y E
de esta invención son estables.

5 EJEMPLO 2

En la misma vasija de reacción que en el Ejemplo 1,
se realiza la polimerización siguiendo el método descrito en
el Ejemplo 1 de la siguiente forma:

10 En 130 partes de agua desionizada se disuelven a 80°C
9 partes de alcohol polivinílico (producto completamente sa-
ponificado, grado de polimerización = 1600). Después de en-
fríar la solución a 40°C, se añaden a la solución anterior
1,0 partes de un polímero celulósico catiónico (Tabla II) y
15 una solución acuosa de 0,5 partes de carbonato sódico en 5
partes de agua desionizada. Después el aire del matraz se
sustituye por nitrógeno y se añaden a la carga del matraz
10 partes de acetato de vinilo monomérico y un monómero ca-
tiónico (Tabla II). Después se agrega un iniciador de la po-
limerización constituido por 0,1 partes de hidróxido de 2,2'-
20 azo-bis(2-amidinopropano) y 10 partes de agua desionizada y
la temperatura se eleva a 70°C para iniciar la polimerización.
Después de haber transcurrido 10 minutos desde la iniciación
de la polimerización, se agregan continuamente 90 partes de
25 acetato de vinilo monomérico a lo largo de 100 minutos. Una
vez completada la adición continua, se envejece a 80°C duran-
te una hora para completar la polimerización en emulsión.

Los tipos de polímero catiónico y monómero catiónico
utilizados y las propiedades de las emulsiones resultantes se
encuentran en la Tabla II.

TABLA II

	<u>Polímero catiónico</u>	<u>Monómero catiónico</u>	<u>Tamaño de partícula</u>	<u>Estabilidad</u>
1	Poli (cloruro de vinilbenciltrimetilamonio) con una viscosidad de 6,8 cps medida a 30°C en una solución al 10 % (con el viscosímetro tipo B, rotor n° 1, 60 rpm)	Cloruro de trimetilaminoetanol-acrilofilo (0,1 partes)	1-1,5 micras	buena
5	Poli (cloruro de N,N-dimetil-3,5-metileno-piperidino) con una viscosidad de 11,5 cps medida a 30°C en una solución al 10 % (con un viscosímetro tipo B, rotor n° 1, 60 rpm)	Cloruro de trimetilaminoetanol-metacrilofilo (0,1 partes)	1-1,5 micras	buena
10	idem	Cloruro de vinilbenciltrimetilamonio (0,1 partes)	0,5-1,5 micras	buena

1

5

10

15

20

25

30

1

TABLA II

Polímero catiónico

Monómero catiónico

5

Poli(cloruro de vinilbenciltrimetilamonio) con una viscosidad de 6,8 cps medida a 30°C en una solución al 10 % (con el viscosímetro tipo B, rotor n°1, 60 rpm)

Cloruro de trimetilamino acrilóilo (0,1 partes)

Poli(cloruro de N,N-dimetil-3,5-metilenpi-peridinio) con una viscosidad de 11,5 cps medida a 30°C en una solución al 10 % (con un viscosímetro tipo B, rotor n° 1, 60 rpm)

Cloruro de trimetilamino metacrilóilo (0,1 partes)

idem

Cloruro de vinilbenciltramonio (0,1 partes)

10

15

20

25

30

TABLA II

<u>Monómero catiónico</u>	<u>Tamaño de partícula</u>	<u>Estabilidad</u>
ro de trimetilaminoetanol- iloflo (0,1 partes)	1-1,5 micras	buena
ro de trimetilaminoetanol- acriloflo (0,1 partes)	1-1,5 micras	buena
ro de vinilbenciltrimetil- nio (0,1 partes)	0,5-1,5 micras	buena

EJEMPLO 3

Siguiendo el método descrito en el Ejemplo 1, se prepara una emulsión de la siguiente composición:

1	Agua	140 partes
5	Acetato de vinilo monomérico	100 partes
	Cloruro de metacriloxietiltrimetil- amonio	0,1 partes
	Poli(cloruro de N,N-dimetil-3,5-metilen- piperidinio)	0 o 2,0 partes
10	Alcohol polivinílico (producto completa- mente saponificado, grado de polimeriza- ción = 1800)	8 partes
	Carbonato sódico	1 parte
	Agente tensoactivo catiónico	0-5 partes

El agente tensoactivo catiónico se agrega simultánea-
mente con el polímero catiónico.

La emulsión resultante se diluye con agua de manera
que el volumen aumenta a 50 veces el volumen original y en
el líquido de almidonado se introduce un popelín de algodón
del n° 40, sin apresto. El peso del popelín es la cuarta par-
te del peso del líquido. Después el popelín se deshidrata y
seca y se mide la cantidad de almidón adherida a la tela pa-
ra obtener los resultados indicados en la Tabla III.

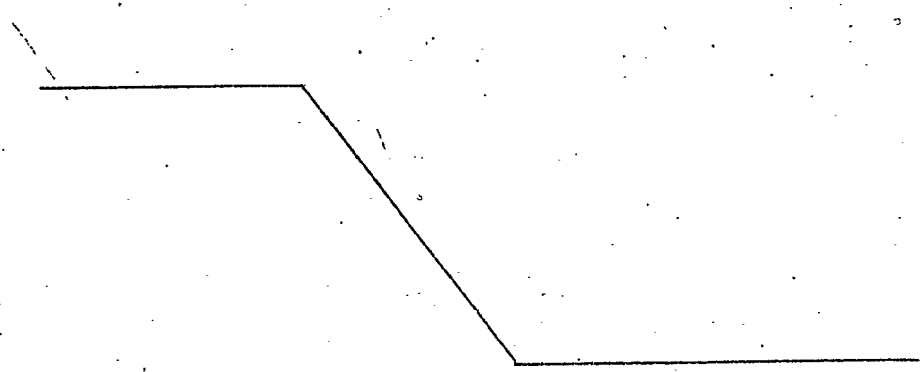



TABLA III

	Cantidad (partes) de poli(cloruro de N,N-dimetil-3,5-me- tilenpiperidinio)	Agente tensoactivo catiónico	Cantidad (partes) de agente tensoac- tivo catiónico	Cantidad (%) de almi- dón adherido a la tela
1	0*	-	0	18
5	0*	Cloruro de diestearildimetilamonio	1	32
	2	-	0	48
	2	Cloruro de diestearildimetilamonio	0,05	60
	2	idem	0,1	75
	2	idem	0,5	85
10	2	idem	1	92
	2	idem	3	95
	2	idem	5	95
	2	{C ₁₈ H ₃₇ ·CONH(CH ₂) ₃ } ₂ N ⁺ (CH ₃) ₂ Cl ⁻	1	86
15	2	C ₂₂ H ₄₅ N ⁺ Cl ⁻ 	1	80

* Experimento comparativo.

TABLA III

1	Cantidad (partes) de poli(cloruro de N,N-dimetil-3,5-me- tilenpiperidinio)	<u>Agente tensoactivo catiónico</u>
5	0*	-
	0*	Cloruro de diestearildimetilamonio
	2	-
	2	Cloruro de diestearildimetilamonio
	2	idem
10	2	idem
	2	idem
	2	idem
	2	idem
	2	$\{C_{18}H_{37} \cdot CONH(CH_2)_3\}_2 N^+(CH_3)_2 Cl^-$
15	2	$C_{22}H_{45} N^+ \text{ (benzene ring) } Cl^-$

* Experimento comparativo.

20

25

30

TABLA III

<u>ico</u>	<u>Cantidad (partes) de agente tensoac tivo catiónico</u>	<u>Cantidad (%) de almi- dón adherido a la tela</u>
	0	18
amonio	1	32
	0	48
amonio	0,05	60
	0,1	75
	0,5	85
	1	92
	3	95
	5	95
1-	1	86
	1	80

EJEMPLO 4

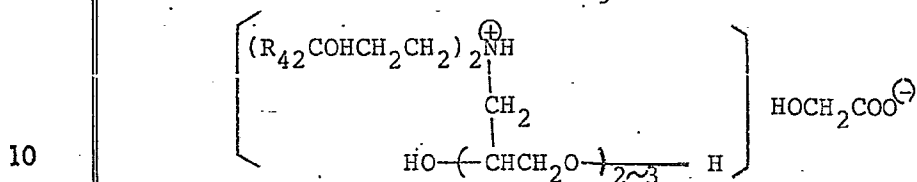
En un matraz desmontable de 5 bocas, provisto de termómetro, agitador, refrigerante de reflujo, un dispositivo para la introducción de nitrógeno y un dispositivo dosificador de goteo, se disuelven 6,4 g de alcohol polivinílico (producto completamente saponificado, grado de polimerización = 1800) en 90 g de agua desionizada, calentando. Después de enfriar la solución a 40°C, se disuelven completamente 0,3 g de poli(cloruro de metacriloxietiltrimetilamonio) (con una viscosidad de 200 centipoises medida a 20°C con respecto a una solución acuosa al 1 %) y 0,03 g del monómero de dicho polímero y se añaden a la solución 0,4 g de cloruro de dietearildimetilamonio y una solución acuosa de 1 g de carbonato sódico en 10 g de agua desionizada. Después el aire del matraz se sustituye por nitrógeno y se agregan a la carga del matraz 8 g de acetato de vinilo monomérico y un iniciador de la polimerización constituido por 0,08 g de hidrocloreuro de 2,2'-azo-bis(2-amidinopropano) y 10 g de agua desionizada y la temperatura se eleva a 70°C para iniciar la polimerización. Transcurridos 5 minutos desde la iniciación de la polimerización, se añaden continuamente 72 g de acetato de vinilo monomérico a lo largo de 2 horas. Una vez completada la adición continua, se envejece durante una hora a 80°C para completar la polimerización en emulsión.

El contenido en sólidos de la emulsión de poli(acetato de vinilo) así obtenida es 44 % y la viscosidad es 870 centipoises, medida a 30°C (en un viscosímetro tipo B, rotor n° 2, 12 rpm).

EJEMPLO 5

En un matraz desmontable de 5 bocas, provisto de termó-

1 metro, agitador, refrigerante de reflujo, dispositivo de
introducción de nitrógeno y un dispositivo dosificador de
goteo, se disuelven 6,4 g de alcohol polivinílico (producto
completamente saponificado, grado de polimerización = 1800)
5 en 90 g de agua desionizada, con calefacción. Después de
enfriar la solución a 40°C, se disuelven 0,2 g de un compues
to amídico catiónico de la siguiente fórmula:



(donde R_{42} contiene una distribución de grupos alquilo con un número de átomos de carbono comprendido entre 18 y 24; este compuesto se prepara por reacción de un mol de dietilen triamina con dos moles de un ácido graso de 18 a 24 átomos
15 de carbono para formar una amida con un índice de acidez inferior a 10, adición de alrededor de 1 a 2 moles de epiclorhidrina a la amida resultante, polimerización por apertura del anillo del aducto de anillo cerrado de manera que se abren y polimerizan 2,5 equivalentes del grupo epoxi y adición de 2,5 moles de ácido hidroxiaético al polímero resul
20 tante), 0,6 g de cloruro de dimetildiestearilamonio y 0,3 g de poli(cloruro de vinilbenciltrimetilamonio). Después se agrega a la solución una solución acuosa de 1 g de carbonato sódico en 10 g de agua desionizada y el aire del matraz se
25 sustituye por nitrógeno. Después se agregan 8 g de acetato de vinilo monomérico a la carga del matraz y un iniciador de la polimerización que comprende 0,08 g de hidrocioruro de 2,2'-azo-bis(2-amidinopropano) y 4 g de agua desionizada y la temperatura se eleva a 70°C para iniciar la polimeriza
30 ción. Cuando han transcurrido 5 minutos desde el momento de

1 iniciarse la polimerización, se añaden continuamente 72 g
de acetato de vinilo monomérico a lo largo de un periodo de
2 horas. Una vez completada la adición continua, se envejece
5 durante una hora a 80°C para completar la polimerización
en emulsión.

El contenido en sólidos de la emulsión de poli(acetato de vinilo) así preparada es 45 % y la viscosidad es 970 centipoises, medida a 30°C.

EJEMPLO COMPARATIVO 1

10 En un matraz desmontable de 5 bocas, provisto de termómetro, agitador, refrigerante de reflujo, un dispositivo de introducción de nitrógeno y un dispositivo dosificador de goteo, se introducen 50 g de una solución acuosa al 10 %
15 de alcohol polivinílico (producto completamente saponificado, grado de polimerización = 1800) y una solución acuosa de 0,2 g de laurilsulfato sódico y 1 g de carbonato sódico en 50 g de agua desionizada. Después el aire del matraz se
20 sustituye por nitrógeno, se añaden 8 g de acetato de vinilo monomérico y la temperatura se eleva a 60°C. Para iniciar la polimerización se añaden gota a gota 12 g de un iniciador de la polimerización constituido por 0,15 g de persulfato amónico y 16 g de agua desionizada. Transcurridos 10 minutos
25 después de iniciarse la polimerización, se agrega el resto de la solución de iniciador a lo largo de un periodo de 200 minutos y transcurridos 10 minutos después de iniciarse la polimerización, se añaden continuamente 72 g del acetato de vinilo monomérico a lo largo de un periodo de 3 horas. Una vez completada la adición continua, se envejece durante una
30 hora a 80°C para completar la polimerización en emulsión. El contenido en sólidos de la emulsión resultante es 43 % y la

1 viscosidad es 520 centipoises, medida a 30°C.

EJEMPLO DE REFERENCIA 1

5 En un matraz desmontable de 5 bocas, provisto de ter-
mómetro, agitador, refrigerante de reflujo, dispositivo de
introducción de nitrógeno y un dispositivo dosificador de
goteo, se disuelven 8 g de alcohol polivinílico (producto
completamente saponificado, grado de polimerización = 1800)
en 130 g de agua desionizada, con calefacción. Después de
enfriar la solución a 40°C, se añaden a la misma 0,5 g de
10 un cloruro de alquiltrimetilamonio de 14 a 18 átomos de
carbono y una solución acuosa de 1 g de carbonato sódico en
10 g de agua desionizada y el aire del matraz se sustituye
por nitrógeno. Después se agregan 10 g de acetato de vinilo
monomérico a la carga del matraz y un iniciador de la poli-
15 merización constituido por 0,1 g de hidrocioruro de 2,2'-
azo-bis(2-amidinopropano) y 10 g de agua desionizada y la
temperatura se eleva a 60°C para iniciar la polimerización.
Transcurridos 5 minutos desde el momento de iniciarse la
polimerización, se añaden continuamente 90 g de acetato de
20 vinilo monomérico a lo largo de un periodo de 2 horas. Una
vez completada la adición continua, se envejece durante una
hora a 80°C para completar la polimerización en emulsión.
El contenido en sólidos de la emulsión de poli(acetato de
vinilo) resultante es 42% y la viscosidad es 1100 centipoi-
25 ses, medida a 30°C.

EJEMPLO 6

30 Cada una de las emulsiones catiónicas y aniónicas de
poli(acetato de vinilo) preparadas en los Ejemplos 4 y 5,
Ejemplo Comparativo 1 y Ejemplo de Referencia 1, se carga en
un frasco de muestras de polietileno de 100 ml de capacidad

1 y se mantiene a -15°C durante 8 horas. Después la temperatura se eleva a $+5^{\circ}\text{C}$ durante un periodo de 10 horas y se
5 mantiene esta temperatura durante 20 horas. A continuación la temperatura se reduce a -15°C durante un periodo de 10
horas. Se repite este ciclo de congelación y descongelación. La muestra almacenada durante 8 horas a -15°C después de
los ciclos predeterminados de congelación y descongelación se deja en reposo en un baño caliente mantenido a 30°C du-
10 rante una hora y se mide la viscosidad de la muestra con un viscosímetro tipo B (rotor n° 2, 12 rpm). Los resultados
obtenidos se encuentran en la Tabla IV, en la que se observa que la estabilidad a la congelación de una emulsión po-
limérica catiónica que incluye un agente tensoactivo catiónico como emulgente y un polímero catiónico soluble en agua
15 es muy buena.

Independientemente, cada una de las emulsiones catiónicas y aniónicas de poli(acetato de vinilo) preparadas en
los Ejemplos 4 y 5, Ejemplo Comparativo 1 y Ejemplo de Referencia 1, se carga en un frasco de muestras de 100 ml de
20 capacidad y se mantiene a 50°C durante 30 días. Después la muestra se deja en reposo en un baño de agua caliente mante-
nido a 30°C durante una hora y se mide la viscosidad de la muestra con un viscosímetro tipo B (rotor n° 2, 12 rpm) pa-
ra obtener los resultados indicados en la Tabla V, de donde
25 se deduce que las emulsiones catiónicas de poli(acetato de vinilo) preparadas en los Ejemplos 4 y 5 presentan una ex-
celente estabilidad a alta temperatura.

TABLA IV

Viscosidades (centipoises a 30°C) de las emulsiones de poli-
(acetato de vinilo)

<u>Muestra</u>	<u>Número de ciclos de congelación-descongelación</u>			
	<u>0</u>	<u>1</u>	<u>3</u>	<u>7</u>
Ejemplo 4	870	1060	1180	1290
Ejemplo 5	1060	1190	1210	1280
Ejemplo Comparativo 1	520	1480	1520	1550
Ejemplo de Referencia 1	1100	gelifica do, medi- da imposi- ble	gelifica do, medi- da imposi- sible	gelifica do, medi- da imposi- sible

TABLA V

Viscosidades (centipoises, a 30°C) de las emulsiones de poli-
(acetato de vinilo)

<u>Muestra</u>	<u>Viscosidad inicial</u>	<u>Al cabo de 30 días a 50°C</u>	
		<u>Viscosidad</u>	<u>Aspecto</u>
Ejemplo 4	870	720	blanco, opaco
Ejemplo 5	1060	950	idem
Ejemplo Comparativo 1	520	680	idem
Ejemplo de Referencia 1	1100	gelificado, medi- da imposible	separación de fases, pardo

EJEMPLO 7

Las emulsiones catiónicas de poli(acetato de vinilo) indicadas en la Tabla VI se prepararon por el método descrito en los Ejemplos 4 y 5. Todas las composiciones así preparadas presentaban buena estabilidad de almacenamiento.

TABLA VI

Emulsiones catiónicas de poli(acetato de vinilo)

Muestra número.	Agente tensoactivo catiónico	Polímero catiónico soluble en agua
5	(C ₁₈ H ₃₇) ₂ N ⁺ Me ₂ .Cl ⁻ , 0,4 g	$\text{---}(\text{---CH}_2\text{---C---})_n$ CH ₃ COOCH ₂ CH ₂ NMe ₃ .Cl ⁻ , idem 0,32 g
7 - 2	(C ₁₄ H ₂₉) ₂ N ⁺ Me ₂ .Cl ⁻ , 0,4 g	idem
7 - 3	(C ₂₂ H ₄₅) ₂ N ⁺ Me ₂ .Cl ⁻ , 0,8 g	idem
7 - 4	(C ₁₀ H ₂₂) ₃ N ⁺ Me.Cl ⁻ , 0,8 g	idem
10	(C ₁₈ H ₃₇) ₂ N ⁺ Me CH ₂ CH ₂ OH Cl ⁻ , 0,4 g	idem
7 - 6	Igual que en el Ejemplo 5	$(\text{CH}_2\text{---CH})_n$ C ₆ H ₄ CH ₂ N ⁺ Me ₃ CH ₃ Cl ⁻ , 0,6 g
16	Igual que en el Ejemplo 5	$(\text{CH}_2\text{---C---})_n$ CONHCH ₂ CH ₂ N ⁺ Me ₃ .Cl ⁻ , 0,3 g
7 - 8	idem	$(\text{CH}_2\text{---C---})_n$ CH ₃ OCH ₂ CH ₂ N ⁺ Me ₃ .Cl ⁻ , 0,5 g
7 - 9	idem	$(\text{CH}_2\text{---CH---CH}_2)_n$ CH ₂ CH ₂ N ⁺ Me Me Cl ⁻ , 1,0 g
7 - 10	idem	$(\text{---CH}_2\text{---CH---})_n$ C ₆ H ₄ N ⁺ Me Cl ⁻ , 0,5 g
7 - 11	Igual que en el Ejemplo 5	$\left[\text{---N}^+(\text{Me})_2\text{---}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{---N}^+(\text{Me})_2\text{---CH}_2\text{COOCH}_2\text{---} \right]_n$ Me Me COOCH ₂ CH ₂ 2Cl ⁻ , 1,0 g

1

TABLA VI

Emulsiones catiónicas de poli(acetato

Muestra número. Agente tensoactivo catiónico

5	7 - 1	$(C_{18}H_{37})_2N^+Me_2 \cdot Cl^-$,	0,4 g
	7 - 2	$(C_{14}H_{29})_2N^+Me_2 \cdot Cl^-$,	0,4 g
	7 - 3	$(C_{22}H_{45})_2N^+Me_2 \cdot Cl^-$,	0,8 g
	7 - 4	$(C_{10}H_{22})_3N^+Me \cdot Cl^-$,	0,8 g
10	7 - 5	$(C_{18}H_{37})_2N^+ \begin{array}{l} \diagup Me \\ \diagdown CH_2CH_2OH \end{array} \cdot Cl^-$,	0,4 g
	7 - 6	Igual que en el Ejemplo 5	
15	7 - 7	Igual que en el Ejemplo 5	
	7 - 8	idem	
20	7 - 9	idem	
	7 - 10	idem	
25	7 - 11	Igual que en el Ejemplo 5	

50

TABLA VI

Ónicas de poli(acetato de vinilo)

ivo catiónico Polímero catiónico soluble en agua

0,4 g	$\left(\text{CH}_2 - \underset{\substack{ \\ \text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_3^+ \cdot \text{Cl}^-}}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \right)_n$	0,32 g
0,4 g	idem	
0,8 g	idem	
0,8 g	idem	
0,4 g	idem	

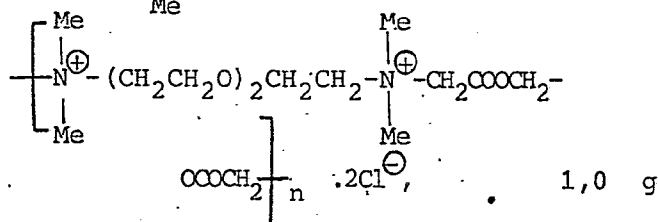
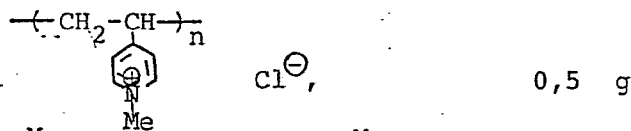
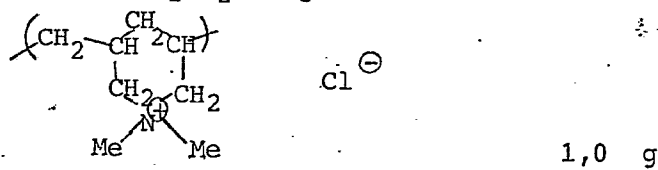
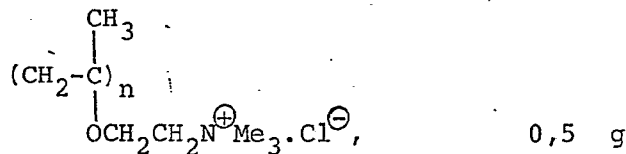
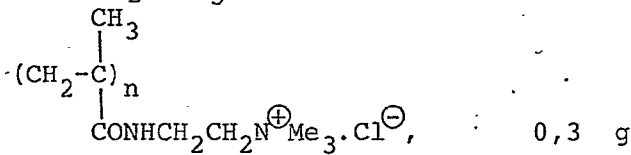
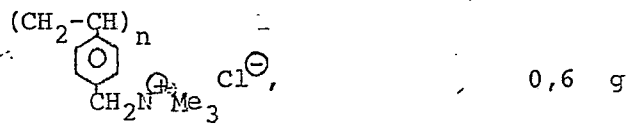


TABLA VI (continuación)

Muestra número	Agente tensioactivo catiónico	Polímero catiónico soluble en agua
7 - 12	$\begin{array}{c} \text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}^{\oplus} \\ \\ (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m \cdot \text{Cl}^- \\ \\ \text{Me} \\ \\ (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n \\ (m+n=50) \end{array}$	$\left(\text{CH}_2 - \text{CH} \left(\text{C}_6\text{H}_4 - \text{NMe}_3^{\oplus} \right) \right)_n$
7 - 13	idem (m + n = 8), H	idem
7 - 14	$\left[\begin{array}{c} \text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{N}^{\oplus} - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CO} \\ \\ \text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{N}^{\oplus} - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{H} \end{array} \right] 2\text{CH}_3\text{COO}^-$	idem
7 - 15	$\begin{array}{c} \text{C}_{18}\text{H}_{37} \\ \\ \text{C} = \text{N} \\ \quad \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{N}^{\oplus} \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCOC}_{18}\text{H}_{37} \end{array}$	$\left(\text{CH}_2 - \text{CH} \left(\text{C}_6\text{H}_4 - \text{NMe}_3^{\oplus} \right) \right)_n$
7 - 16	$\begin{array}{c} \text{C}_{21}\text{H}_{43}\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{N}^{\oplus} \\ \\ \text{Me} \\ \\ \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 \\ \\ \text{O} \end{array}$	idem

1

5

10

15

20

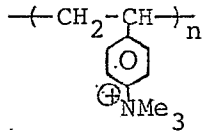
25

30

LA VI (continuación)

atiónico Polímero catiónico soluble en agua

0,8 g



Cl^\ominus ,

0,35 g

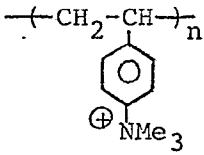
0,8 g

idem

COO^\ominus ,

0,4 g

idem



Cl^\ominus ,

0,35 g

0,8 g

idem

EJEMPLO 8

El tratamiento de almidonado se realiza utilizando las emulsiones catiónicas de poli(acetato de vinilo) preparadas en los Ejemplos 4 y 5 y se determina la cantidad de almidón adherido y la dureza del almidón. Una muestra de tela sin apresto (popelín de algodón n° 60) se humedece con agua y se deshidrata mediante un minuto mediante una máquina deshidratadora, sumergiéndola después en un baño de almidón diluído contenido en un barreño y frotando ligeramente durante 30 segundos. Después la tela se deshidrata mediante un minuto mediante una máquina deshidratadora, se seca al aire y se almacena durante 1 día en una cámara mantenida a una temperatura de 20°C y a una humedad relativa del 65 %. Después se mide el peso de la muestra de tela y se calcula la cantidad de almidón adherido sustrayendo el peso de la muestra de tela antes del tratamiento del peso así medido. Independientemente, una muestra de tela secada al aire se rocía por atomización y se plancha a 130°C durante 1 minuto, midiéndose la dureza del almidón por el método de la palanca de acuerdo con la norma JIS 1005-1959. Los resultados obtenidos se encuentran en las Tablas VII y VIII.

TABLA VII

Cantidad adherida de emulsión de poli(acetato de vinilo) (% de polímero adherido a la tela calculado sobre el polímero usado)

Muestra	Concentración			
	0,8 % (relación del baño 1:1)	0,4 % (relación del baño 1:2)	0,2 % (relación del baño 1:4)	0,1 % (relación del baño 1:8)
Ejemplo 4	95 %	88	84	78
Ejemplo 5	93	92	90	81
Ejemplo Compar. 1	73	54	30	19

TABLA VIII

Dureza del almidón (cm) de la tela tratada con la emulsión de poli(acetato de vinilo) (por el método de la balanza)

Muestra	Concentración			
	0,8 % (relación del baño 1:1)	0,4 % (relación del baño 1:2)	0,2 % (relación del baño 1:4)	0,1 % (relación del baño 1:8)
Ejemplo 1	6,9	6,9	6,8	6,4
Ejemplo 5	7,3	7,2	7,1	6,9
Ejemplo Comp. 1	6,7	6,3	6,0	5,7

Examinando los resultados anteriores se advierte rápidamente que las emulsiones catiónicas de poli(acetato de vinilo) preparadas en los ejemplos anteriores de esta invención son selectivamente adsorbidas y adheridas sobre las fibras que son cargadas negativamente en agua durante el tratamiento de almidonado. Aunque las emulsiones convencionales de poli(acetato de vinilo) no iónicas o aniónicas deben utilizarse en grandes cantidades debido a esta adsorción selectiva en las fibras, cuando se emplean las emulsiones catiónicas de poli(acetato de vinilo) de esta invención, las cantidades de almidón pueden reducirse desde la mitad hasta la octava parte.

Cuando se realiza de forma similar el tratamiento de almidonado utilizando las emulsiones catiónicas de poli(acetato de vinilo) preparadas en el Ejemplo 7, se encuentra que son superiores a los productos convencionales tanto en la cantidad de polímero adsorbido y adherido como en la dureza del almidón de la tela tratada.

EJEMPLO 9

El tratamiento de almidonado se realiza empleando las emulsiones catiónicas de poli(acetato de vinilo) preparadas en los Ejemplos 4 y 5 y se determinan las durezas del almidón

de las telas tratadas.

Una muestra de tela sin apresto (popelín de algodón del número 60) se humedece con unos 17 g de agua y se deshidrata durante 1 minuto en una máquina deshidratadora. Se cargan en un aparato Terg-O-Meter unos 500 g de una dilución de la composición de emulsión catiónica de poli(acetato de vinilo) y se agita. Después se introduce la muestra de tela en la dilución, se agita a 60 rpm durante 3 minutos y se deshidrata durante 1 minuto mediante una máquina deshidratadora. Después la muestra de tela se seca al aire, se plancha a 130°C durante 1 minuto y se rocía por atomización. Se mide la dureza del almidón por el método de la palanca de la norma JIS 1005-1959, obteniéndose los resultados indicados en la Tabla IX.

TABLA IX

Dureza del almidón (cm) de la tela tratada con la emulsión de poli(acetato de vinilo) (por el método de la palanca*)

Almidón	Concentración			
	0,02 % (relación del baño 1:30)	0,03 % (relación del baño 1:30)	0,05 % (relación del baño 1:30)	0,1 % (relación del baño 1:30)
Ejemplo 4	5,8	6,2	6,9	8,4
Ejemplo 5	6,0	6,5	7,4	8,8
Ejemplo Comp. 1	5,3	5,4	5,5	5,9
Ejemplo de Ref.1	5,6	5,8	6,2	7,0

Método de la palanca*

Según la norma JIS 1005-1959, se cortan muestras de tela de 15 cm de longitud y 2,5 cm de anchura y cada muestra se coloca sobre un entrepaño horizontal de superficie lisa y un extremo inclinado 45° de manera que el lado corto de la muestra está sobre la línea de base de una escala. Siguiendo un

1 método apropiado, se desliza la muestra hacia la cara inclina
da y cuando un extremo de la muestra se pone en contacto con
la cara inclinada, se lee la posición del otro extremo en la
2 escala. La dureza del almidón se expresa como valor medio
5 de los valores así determinados en cinco de las muestras.

EJEMPLO 10

Se realiza el tratamiento de almidonado en la forma des-
crita en el Ejemplo 8, utilizando la muestra n° 7-6 de emul-
sión catiónica de acetato de vinilo preparada en el Ejemplo
10 7 y se determina la dureza del almidón en la tela tratada por
el método de la norma JIS 1005-1959. Con fines comparativos
se ensaya de forma similar la emulsión de poli(acetato de
vinilo) preparada en el Ejemplo Comparativo 1. Los resulta-
dos obtenidos se encuentran en la Tabla X.

15
20
25
30

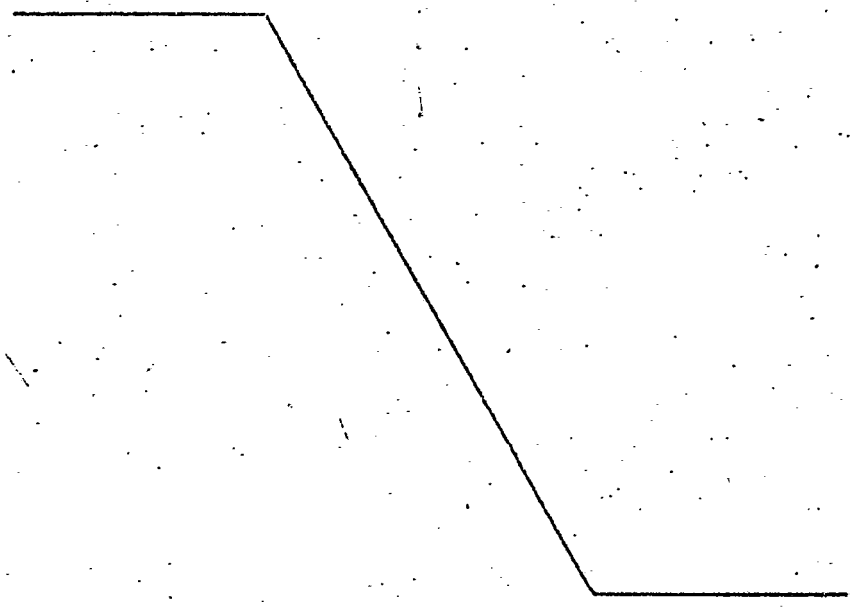


TABLA X

Dureza del almidón (cm) de una tela tratada con una emulsión de poli(acetato de vinilo) (por el método de la pa-lanca)

Muestra de tela	Almidón	Concentración					
		0,1 % (rela- ción del ba- ño 1:4)	0,2 % (rela- ción del ba- ño 1:4)	0,4 % (rela- ción del ba- ño 1:4)	0,6 % (rela- ción del ba- ño 1:4)	0,8 % (rela- ción del ba- ño 1:4)	
Popelín de algo- dón del n° 60	Muestra n° 7-6	6,4	7,2	8,6	9,3	9,6	
idem	Ej. Comparativo 1	5,6	6,2	6,8	7,5	7,8	
Popelín de 65 % de poliéster y 35 % de algodón del núm. 80	Muestra n° 7-6	6,4	6,8	7,3	7,7	8,0	
idem	Ej. Comparativo 1	5,9	6,1	6,6	7,0	7,1	

1

5

10

15

20

25

30

TABLA X

Dureza del almidón (cm) de una tela tratada con una emulsión de poli(ácido
lanca)

Muestra de tela	Almidón	Concentración		
		0,1 % (relación del baño 1:4)	0,2 % (relación del baño 1:4)	0,4 % (relación del baño 1:4)
Popelín de algodón del n° 60	Muestra n° 7-6	6,4	7,2	8,0
idem	Ej. Comparativo 1	5,6	6,2	7,0
Popelín de 65 % de poliéster y 35 % de algodón del núm. 80	Muestra n° 7-6	6,4	6,8	7,2
idem	Ej. Comparativo 1	5,9	6,1	6,5

TABLA X

una emulsión de poli(acetato de vinilo) (por el método de la pa-
lanca)

Concentración				
la	0,2 % (rela	0,4 % (rela	0,6 % (rela	0,8 % (rela-
ca	ción del ba	ción del ba	ción del ba	ción del ba
	ño 1:4)	ño 1:4)	ño 1:4)	ño 1:4)
	7,2	8,6	9,3	9,6
	6,2	6,8	7,5	7,8
	6,8	7,3	7,7	8,0
	6,1	6,6	7,0	7,1

EJEMPLO 11

1 Siguiendo el método descrito en el Ejemplo 4, se prepara-
ran emulsiones de polímeros catiónicos utilizando 0,4 g de
un agente tensoactivo catiónico y 0,3 g de poli(cloruro de
5 metacriloxietiltrimetilamonio) (con una viscosidad de 200 cen-
tipoises, medida a 20°C en una solución acuosa al 1 %). Como
agente tensoactivo catiónico, se emplean independientemente
diversos agentes tensoactivos catiónicos que difieren en el
número total de átomos de carbono de los grupos alquilo. Em-
10 pleando las emulsiones de polímeros catiónicos así preparadas,
se realiza el tratamiento de almidonado de unas muestras de
tela (popelín de algodón del n° 60) en la forma descrita en
el Ejemplo 8 y se miden las cantidades de almidón adsorbido y
adherido. La relación entre la suma de átomos de carbono de
15 los grupos alquilo y la cantidad relativa adsorbida (calcula-
da sobre la hipótesis de que la cantidad adsorbida del almi-
dón del Ejemplo Comparativo 1 es 1,0) está representada en la
Figura 1, donde los puntos ① a ⑥ representan los datos
obtenidos cuando se utilizan los siguientes agentes tensoacti-
vos catiónicos:

- ① : cloruro de lauriltrimetilamonio
- ② : cloruro de esteariltrimetilamonio
- ③ : cloruro de trioctilmetilamonio
- ④ : cloruro de dilaurildimetilamonio
- 25 ⑤ : cloruro de dimiristildimetilamonio
- ⑥ : cloruro de diestearildimetilamonio.

De los resultados mostrados en la Figura 1 se deduce
que a medida que aumenta el número total de átomos de carbono
en los grupos alquilo del agente tensoactivo catiónico, mayor
30 es la adsorción. Cuando la suma de átomos de carbono en los

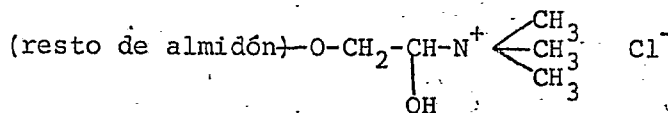
1 grupos alquilo es inferior a 25, la adsorción de la emulsión
de polímero catiónico es inferior a la de la emulsión de po-
límico aniónico pero cuando la suma de átomos de carbono en
5 los grupos alquilo es 25 o más, la adsorción de la emulsión
de polímero catiónico es muy superior a la de la emulsión
de polímero aniónico..

EJEMPLO COMPARATIVO 2

10 Se polimeriza en emulsión el acetato de vinilo en la
forma descrita en el Ejemplo 4, a excepción de que se utiliza
almidón catiónico (grado de sustitución = 0,3, viscosidad de
una solución acuosa al 2 % = 450 centipoises) en lugar del
alcohol polivinílico empleado en el Ejemplo 4. El tamaño de
15 partícula de la emulsión resultante es alrededor de 1 micra
y la viscosidad es 3110 centipoises, medida a 30°C. Cuando es
ta emulsión de polímero se almacena a 50°C durante 30 minutos
gelifica y se produce una separación de fases. El polímero
ha solidificado y no puede ser dispersado de nuevo y además
ha amarilleado.

EJEMPLO 12

20 En un matraz desmontable de 5 bocas, provisto de termó-
metro, agitador, refrigerante de reflujo, un dispositivo de
introducción de nitrógeno y un dispositivo dosificador de go-
teo, se disuelven 8 partes de alcohol polivinílico (producto
25 completamente saponificado, grado de polimerización = 1800)
en 130 partes de agua desionizada a 80°C. Después de enfriar
la solución a 40°C, se añaden a la misma 0,5 partes de un almi-
dón trimetilaminohidroxietilado de la siguiente fórmula:



1 4 {grado de sustitución catiónica (valor promedio del número
de grupos catiónicos introducidos por unidad de anhidrogluco-
sa) = 0,5, viscosidad = 30 centipoises (medida en solución
acuosa al 1 %)}, 0,5 partes de cloruro de diestearildimetil-
5 amonio y una solución acuosa de 1 parte de carbonato sódico
en 10 partes de agua desionizada y el aire del matraz se sus-
tituye por nitrógeno. Después se añaden a la carga del matraz
10 partes de acetato de vinilo monomérico y 0,1 partes de
cloruro de metacriloxietiltrimetilamonio y un iniciador de
la polimerización constituido por 0,1 partes de hidrocioruro
de 2,2'-azo-bis(2-amidinopropano) y 10 partes de agua desioni-
zada y la temperatura se eleva a 70°C para iniciar la polime-
rización. Transcurridos 10 minutos desde el momento de iniciar
15 se la polimerización, se añaden continuamente 90 partes de
acetato de vinilo monomérico a lo largo de un periodo de 100
minutos. Una vez completada la adición continua, se envejece
durante una hora a 80°C para completar la polimerización en
emulsión. Cuando se mide el tamaño de partícula de la emul-
sión resultante mediante un microscopio óptico, se halla que
20 el tamaño medio de partícula es alrededor de 1 micra. El con-
tenido en sólidos es 45,0 %.

25 Se prepara un almidón agregando 2 partes de adipato
de dibutilo, 4 partes de etanol, 0,5 partes de una emulsión
de silicona (emulsión al 30 % de un aceite de silicona de
10.000 centistokes) y 3,5 partes de agua desionizada a 90 par-
tes de la emulsión así preparada. Este almidón se denomina
"almidón P".

EJEMPLO 13

30 En la misma vasija de reacción empleada en el Ejemplo
12, se realiza la polimerización por el método descrito en el

1 Ejemplo 12 de la siguiente forma.

5 En 130 partes de agua desionizada se disuelven a 80°C
8 partes de alcohol polivinílico (poli(acetato de vinilo) sa-
ponificado hasta un grado de saponificación de 78,5 %, grado
de polimerización = 1600). Después de enfriar la solución a
10 40°C, se añaden a la misma 0,3 partes de celulosa catiónica
{JR-400 fabricada por la Union Carbide Corporation, grado de
sustitución de hidroxietilo (número medio de grupos hidroxie-
tilo introducidos por unidad de anhidroglucosa) = 1,6-2,1,
grado de sustitución catiónica = 0,35-0,45, contenido en ni-
trógeno = 1,7-2,2 %}, 0,5 partes de cloruro de didocosanoil-
dimetilamonio y una solución acuosa formada por 0,5 partes
de carbonato sódico en 5 partes de agua desionizada. Después
15 el aire del matraz se sustituye por nitrógeno y a la carga
del matraz se añaden 10 partes de acetato de vinilo monomé-
rico y 0,1 partes de cloruro de vinilbenciltrimetilamonio.
Después se añade un iniciador de la polimerización constituí-
do por 0,1 partes de hidróxido de 2,2'-azo-bis(2-amidinopro-
pano) y 10 partes de agua desionizada y la temperatura se
20 eleva a 70°C para iniciar la polimerización. Transcurridos
10 minutos desde el momento de iniciarse la polimerización,
se añaden continuamente 90 partes de acetato de vinilo mono-
mérico a lo largo de un periodo de 100 minutos. Una vez com-
pletada la adición continua, se envejece a 80°C durante una
25 hora para completar la polimerización en emulsión. El conteni-
do en sólidos es 42,5 % y el tamaño de partícula es alrededor
de 1 a 1,5 micras en la emulsión resultante.

30 Se prepara un almidón añadiendo 2 partes de ftalato
de dibutilo, 3 partes de etanol, 2 partes de propilenglicol,
0,5 partes de una emulsión de silicona (emulsión al 30 % de

1 un aceite de silicona de 10.000 centistokes) y 1,5 partes de
2 agua desionizada a 91 partes de la emulsión así formada. Este
3 almidón se denomina "almidón Q".

EJEMPLO 14

5 En un matraz desmontable de 5 bocas, provisto de termó-
6 metro, agitador, refrigerante de reflujo, dispositivo de in-
7 troducción de nitrógeno y un dispositivo dosificador de go-
8 teo, se disuelven 8 partes de alcohol polivinílico (producto
9 completamente saponificado, grado de polimerización = 1800)
10 en 130 partes de agua desionizada a 80°C. Después de enfriar
11 la solución a 40°C, se añaden a la misma 0,5 partes de almi-
12 dón dimetilaminoetilado {grado de sustitución catiónica = 0,5,
13 viscosidad = 45 centipoises (medida en una solución acuosa al
14 1 %)}, 0,5 partes de cloruro de diestearildimetilamonio y una
15 solución acuosa de 1 parte de carbonato sódico en 10 partes
16 de agua desionizada y el aire del matraz se sustituye por ni-
17 trógeno. Después se añaden a la carga del matraz 10 partes de
18 acetato de vinilo monomérico y 0,1 partes de cloruro de meta-
19 criloxietiltrimetilamonio y un iniciador de la polimerización
20 constituido por 0,1 partes de hidrocioruro de 2,2'-azo-bis(2-
21 amidinopropano) y 10 partes de agua desionizada y la tempera-
22 tura se eleva a 70°C para iniciar la polimerización. Trans-
23 curridos 10 minutos desde el momento de iniciarse la polimeri-
24 zación, se añaden continuamente 90 partes de acetato de vinilo
25 monomérico a lo largo de 100 minutos. Una vez completada la
26 adición continua, se envejece durante 1 hora a 80°C para com-
27 pletar la polimerización en emulsión. Cuando se mide el tamaño
28 de partícula de la emulsión resultante con un microscopio ópti-
29 co, se halla que el tamaño medio de partícula es alrededor
30 de 1 micra. El contenido en sólidos es del 45,0 %.

1 Se prepara un almidón añadiendo 2 partes de adipato de
dibutilo, 4 partes de etanol, 0,5 partes de una emulsión de
silicona (emulsión al 30 % de un aceite de silicona de
10.000 centistokes) y 3,5 partes de agua desionizada a 90 par
5 tes de la emulsión así preparada. Este almidón se denomina
"almidón R".

EJEMPLO 15

10 En un matraz desmontable de 5 bocas, provisto de termó-
metro, agitador, refrigerante de reflujo, dispositivo de in-
troducción de nitrógeno y un dispositivo dosificador de go-
teo, se disuelven 8 partes de alcohol polivinílico (producto
completamente saponificado, grado de polimerización = 1800)
en 130 partes de agua desionizada a 80°C. Después de enfriar
15 la solución a 40°C, se añaden a la misma 0,5 partes de poli-
(cloruro de N,N-dimetil-3,5-metilenpiperidinio) (viscosidad =
30 centipoises, medida en una solución acuosa al 1 %), 0,5
partes de cloruro de diestearildimetilamonio y una solución
acuosa de 1 parte de carbonato sódico en 10 partes de agua
desionizada y el aire del matraz se sustituye por nitrógeno.
20 Después se añaden a la carga del matraz 10 partes de acetato
de vinilo monomérico y 0,1 partes de cloruro de metacriloxi-
etiltrimetilamonio y un iniciador de la polimerización cons-
tituido por 0,1 partes de hidrocioruro de 2,2'-azo-bis(2-amí-
dinopropano) y 10 partes de agua desionizada y la temperatura
25 se eleva a 70°C para iniciar la polimerización. Transcurridos
10 minutos desde el momento de iniciarse la polimerización,
se añaden continuamente 90 partes de acetato de vinilo mono-
mérico a lo largo de un periodo de 100 minutos. Una vez com-
pletada la adición continua, se envejece durante 1 hora a
30 80°C para completar la polimerización en emulsión. Cuando se

1 mide el tamaño de partícula de la emulsión resultante median-
te un microscopio óptico, se encuentra que el tamaño medio
de partícula es alrededor de 1 micra. El contenido en sólidos
es del 45,7 %.

5 Se prepara un almidón agregando 2 partes de adipato
de dibutilo, 4 partes de etanol, 0,5 partes de una emulsión
de silicona (emulsión al 30 % de un aceite de silicona de
10.000 centistokes) y 3,5 partes de agua desionizada a 90 par-
tes de la emulsión así preparada. Este almidón se denomina
10 "almidón S".

EJEMPLO 16

15 Empleando los almidones P, Q, R y S preparados en los
Ejemplos 12 a 14 y en el Ejemplo 15 y un almidón comercial
del tipo de emulsión de poli(acetato de vinilo) "KEEPING"
(denominado "almidón T"), se realizaron los siguientes ensa-
yos de almidonado, obteniéndose los resultados indicados en
la Tabla XI.

Ensayo de almidonado

20 Se diluye una muestra de almidón con agua desionizada
de manera que el contenido en sólidos es del 0,4 % para formar
una solución de almidonado y se sumerge una tela en 100 cc
de esta solución de manera que la relación del baño es de 1:4
(es decir, el peso de la tela sumergida es 25 g) y la tela
25 se frota con las manos durante unos 30 segundos. Después se
deshidrata la tela con un deshidratador (un tanque deshidra-
tador conectado a una lavadora National), se seca al aire y
se plancha con una plancha a 130°C durante 1 minuto. Se mide
la dureza del almidón por el método de la palanca de la norma
30 JIS 1005-1959.

Independientemente se coloca una muestra de tela en una

1 cámara termostatzada mantenida a una temperatura de 20°C
y a una humedad relativa del 65 % durante 1 día, midiéndose
los pesos de la tela antes y después de almidonada y calcu-
lándose la relación de adhesión del almidón.

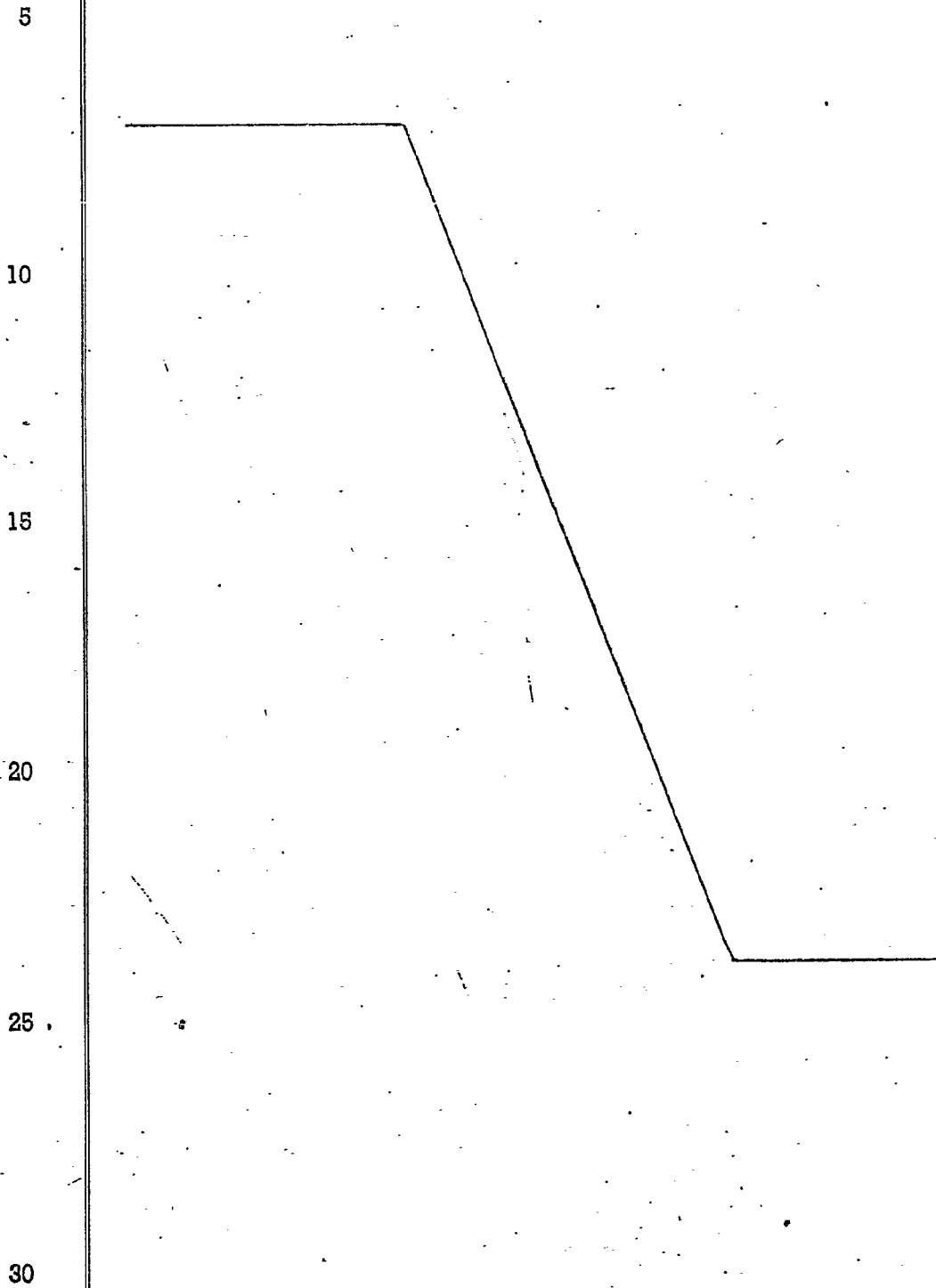


TABLA XI

	Almidón P		Almidón Q		Almidón R		Almidón S		Almidón T		
	Dureza del almidón (cm)	Relación de adhesión (%)	Dureza del almidón (cm)	Relación de adhesión (%)	Dureza del almidón (cm)	Relación de adhesión (%)	Dureza del almidón (cm)	Relación de adhesión (%)	Dureza del almidón (cm)	Relación de adhesión (%)	
1	Popelín de algodón del n° 60	8,4	93	8,3	95	8,2	93	6,8	42	6,4	28
5	Popelín de algodón del n° 100	8,2	70	8,0	65	7,2	42	6,9	35	6,7	28
10	Felpa de algodón	6,0	70	6,0	72	5,6	58	5,2	48	5,0	42
	sábanas de algodón (sarga)	6,0	92	6,0	93	5,4	72	5,0	60	4,8	56
15	Btamin de algodón	6,5	75	6,3	73	6,1	63	5,8	55	5,7	50
	Batista de algodón	5,1	65	4,9	60	4,4	34	4,2	23	4,0	10
20	Tela gris de algodón para sábanas	6,5	80	6,6	86	5,9	52	5,7	40	5,6	31

TABLA XI

	Almidón P		Almidón Q		Almidón R	
	Dureza del almidón (cm)	Relación de adhesión (%)	Dureza del almidón (cm)	Relación de adhesión (%)	Dureza del almidón (cm)	
1						
5						
	Popelín de algodón del n° 60	8,4	93	8,3	95	8,2
	Popelín de algodón del n° 100	8,2	70	8,0	65	7,2
	Felpa de algodón	6,0	70	6,0	72	5,6
10	Sábanas de algodón (sarga)	6,0	92	6,0	93	5,4
	Etamín de algodón	6,5	75	6,3	73	6,1
	Batista de algodón	5,1	65	4,9	60	4,4
	Tela gris de algodón para sábanas	6,5	80	6,6	86	5,9
15						
20						
25						
30						

TABLA XI

Q	Almidón R		Almidón S		Almidón T	
	Relación de adhesión (%)	Dureza del almidón (cm)	Relación de adhesión (%)	Dureza del almidón (cm)	Relación de adhesión (%)	Dureza del almidón (cm)
95	8,2	93	6,8	42	6,4	28
65	7,2	42	6,9	35	6,7	28
72	5,6	58	5,2	48	5,0	42
93	5,4	72	5,0	60	4,8	56
73	6,1	63	5,8	55	5,7	50
60	4,4	34	4,2	23	4,0	10
86	5,9	52	5,7	40	5,6	31

1 Como se observa en los resultados indicados en la
Tabla XI, todas las emulsiones catiónicas proporcionan mayor
relación de adhesión y mayor resistencia del almidón que la
emulsión comercial no iónica de acetato de vinilo (almidón T)
5 y las muestras que incluyen el almidón catiónico cuaternario
(almidón P) y la celulosa catiónica cuaternaria (almidón Q)
son las que dan los mejores resultados de la relación de
adhesión y de la fuerza del almidón.

EJEMPLO 17

10 En un matraz desmontable de 5 bocas, provisto de ter-
mómetro, agitador, refrigerante de reflujo, un dispositivo pa-
ra introducir nitrógeno y un dispositivo dosificador de goteo,
se introducen 5 partes de almidón hidroxietilado { grado de
sustitución catiónica = 0,16, viscosidad = 30 centipoises
15 (medida a 20°C en una solución acuosa al 1 %)}, 0,5 partes
de celulosa catiónica cuaternaria (JR-125, fabricada por la
Union Carbide Corporation, grado de sustitución con hidroxie-
tilo = 1,6-2,1, grado de sustitución catiónica = 0,35-0,45,
contenido en nitrógeno = 1,7-2,2 %) y una solución acuosa de
20 0,3 partes de ortofosfato sódico en 10 partes de agua desioni-
zada. Después el aire del matraz se sustituye por nitrógeno
y a la carga del matraz se añaden 10 partes de acetato de vi-
nilo monomérico y 0,2 partes de un monómero catiónico

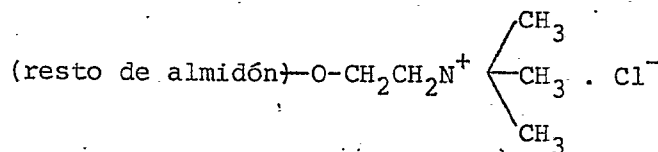
25 $(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}-\text{CH}_3\text{Cl})$. Después se agrega un iniciador de la
polimerización constituido por 0,1 partes de hidrocloruro de
2,2'-azo-bis(2-amidinopropano) y 10 partes de agua desioni-
da y la temperatura se eleva a 70°C para iniciar la polimeri-
zación. Transcurridos 5 minutos desde el momento de iniciarse
30 la polimerización, se añaden continuamente 90 partes de aceta-

1 to de vinilo monomérico a lo largo de 100 minutos. Una vez
completada la adición continua, se envejece durante 1 hora
a 80°C para completar la polimerización en emulsión. La emul-
sión resultante es estable.

5 Se prepara un almidón añadiendo 4 partes de adipato
de dibutilo, 3 partes de glicerina y 3 partes de agua desioni-
zada a 90 partes de la emulsión así preparada.

EJEMPLO 18

10 Un autoclave de acero inoxidable se enfría por de-
bajo de -50°C y se cargan en el mismo 90 partes de una solu-
ción acuosa al 10 % de hidroxietilcelulosa y 0,5 partes de
almidón modificado con cloruro de trimetilaminoetilo de la
siguiente fórmula:

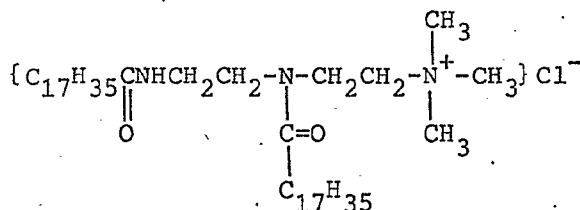


20 (grado de sustitución = 1,0, viscosidad = 35 centipoises medi-
da en una solución acuosa al 1 %). Después se añaden a la car-
ga del autoclave 0,5 partes de una solución acuosa al 20 %
de peróxido de hidrógeno y 70 partes de agua desionizada y
a continuación se añade 1 parte de una mezcla 20:80 en peso
de una poliamida catiónica (formada por reacción de un mol de
25 dietilentriamina con dos moles de ácido esteárico, adición
de un mol de epíclorhidrina al condensado resultante, polime-
rización con apertura de anillo del aducto resultante en pre-
sencia de hidróxido sódico y neutralización del polímero resu-
tante con ácido hidroxiacético) y cloruro de diestearildimetil-
amonio, una solución acuosa de 0,3 partes de carbonato sódico
30 en 3 partes de agua desionizada, 90 partes de acetato de vi-
nilo y 10 partes de etileno. Se cierra el autoclave y se ele-

1 va la temperatura. La mezcla de reacción se calienta a 60°C
durante 2 horas y a 80°C durante 1 hora para efectuar la po-
limerización en emulsión. La emulsión es estable y se emplea
en la producción de un almidón.

5 EJEMPLO 19

10 Un matraz desmontable de 5 bocas, provisto de
termómetro, agitador, refrigerante de reflujo y un dispositi-
vo de introducción de nitrógeno, se carga con 80 partes de
una solución acuosa al 10 % de hidroxipropilcelulosa y 58
partes de agua desionizada y a la carga del matraz se añaden
0,5 partes de un agente tensoactivo catiónico de la siguien-
te fórmula:



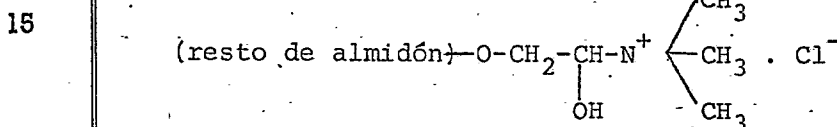
20 una parte de un polímero catiónico cuaternario (JR-125) y
una solución acuosa de 1 parte de fosfato disódico en 10 par-
tes de agua desionizada. Después se añaden a la carga del
matraz una porción (10 partes) de una mezcla de 55 partes de
acrilato de etilo y 45 partes de metacrilato de metilo y 0,1
partes de hidroperóxido de cumeno y el aire del matraz se
sustituye por nitrógeno gaseoso. Después se eleva la tempera-
25 tura a 60°C para iniciar la polimerización. Transcurridos 5
minutos desde el momento de iniciarse la polimerización, se
añaden de forma continua las 90 partes restantes de la mezcla
monomérica anterior, a lo largo de un período de 100 minutos.
Una vez completada la adición continua, se envejece a 80°C
30 durante una hora para completar la polimerización en emulsión.
La emulsión polimérica resultante se utiliza como material de

1 partida para la obtención de un almidón doméstico.

EJEMPLO 20

5 Se preparan diversas emulsiones por el método descrito en el Ejemplo 12, alterando la relación de alcohol polivinílico a almidón catiónico como se indica más adelante.

10 En un matraz desmontable de 5 bocas, provisto de termómetro, agitador, refrigerante de reflujo, dispositivo de introducción de nitrógeno y un dispositivo dosificador de goteo, se disuelven M partes de alcohol polivinílico (producto completamente saponificado, grado de polimerización = 1800) en 130 partes de agua desionizada a 80°C. Después de enfriar la solución a 40°C, se añaden a la misma N partes de almidón trimetilamino hidroxietilado de la siguiente fórmula:



20 {grado de sustitución catiónica = 0,5, viscosidad = 30 centipoises (medida en una solución acuosa al 1 %)}, 0,5 partes de cloruro de diestearildimetilamonio y una solución acuosa de 1 parte de carbonato sódico en 10 partes de agua desionizada y el aire del matraz se sustituye por nitrógeno gaseoso. Después se añaden a la carga del matraz 10 partes de acetato de vinilo monomérico y 0,1 partes de cloruro de metacriloxietiltrimetilamonio y un iniciador de la polimerización constituido por 25 0,1 partes de hidrocloreuro de 2,2'-azo-bis(2-amidinopropano) y 10 partes de agua desionizada y la temperatura se eleva a 70°C para iniciar la polimerización. Transcurridos 10 minutos desde el momento de iniciarse la polimerización, se añaden 30 continuamente 90 partes de acetato de vinilo monomérico a lo

1 largo de 100 minutos. Una vez completada la adición continua, se envejece durante una hora a 80°C para completar la polimerización en emulsión.

5 Se prepara un almidón añadiendo 2 partes de adipato de dibutilo, 4 partes de etanol, 0,5 partes de una emulsión de silicona (emulsión al 30 % de un aceite de silicona de 10.000 centistokes) y 3,5 partes de agua desionizada a 90 partes de la emulsión así preparada.

10 Empleando cada uno de los almidones así preparados y un popelín de algodón del n° 60, se mide la dureza del almidón por el método descrito en el Ejemplo 16. Independientemente, se introduce una muestra de almidón en un tubo de ensayo con un diámetro de 13 mm y una longitud de 75 mm y se deja en reposo a 40°C durante 30 días, determinándose la estabilidad (con respecto a la capa que sobrenada) para obtener los resultados indicados en la Tabla XII.

TABLA XII

Alcohol poli- vinílico (M partes)	Almidón trimetil- aminohidroxietil- lado (N partes)	$\frac{N}{M+N} \times 100$ (%)	Dureza del almidón (cm)	Estabili- dad (mm)
8,0	0	0	6,3	0
7,92	0,08	1	7,4	0
7,76	0,24	3	8,2	0
7,6	0,40	5	8,3	0
25 7,2	0,8	10	8,4	0
6,4	1,6	20	8,2	0
5,6	2,4	30	7,8	0,5
4,0	4,0	50	7,3	1,5
2,0	6,0	75	7,1	4,0
30 0	8,0	100	6,8	6,5

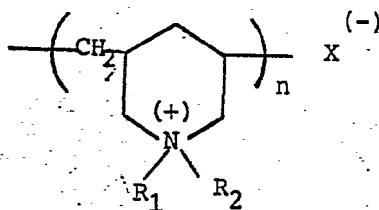
1 En resumen, la Patente de Invención que se solicita
deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

5 1. Un procedimiento para la preparación de una com-
posición doméstica de almidonado que consiste en someter a
reacción de polimerización en emulsión un monómero vinílico
en una solución acuosa de un polímero no iónico soluble en
agua, en presencia de un polímero catiónico empleando un -
agente tensoactivo catiónico, un monómero catiónico o ambos.

10 2. Un procedimiento según la reivindicación 1, donde
el polímero no iónico soluble en agua es un alcohol polivi-
nílico, un almidón modificado no iónico o un derivado ce-
lulósico no iónico; donde el polímero catiónico o un polí-
mero de anillo cerrado de un compuesto dialílico catiónico,
15 cuya viscosidad en cualquier caso es de 3 a 500 centipoises,
medida a 20° C en una solución acuosa al 1%.

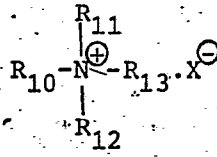
20 3. Un procedimiento según la reivindicación 2, donde
el polímero de anillo cerrado del compuesto dialílico ca-
tiónico es un polímero representado por la siguiente fórmu-
la estructural:



donde R₁ y R₂, que pueden ser iguales o diferentes, repre-
sentan un grupo alquilo o alquilo sustituido de 1 a 2 áto-
mos de carbono en el radical alquilo y X es un anión.

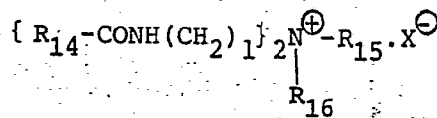
30 4. Un procedimiento según la reivindicación 2, don-
de el polímero vinílico catiónico es el representado por la

mula general:



donde R₁₀, R₁₁, R₁₂ y R₁₃, que pueden ser iguales o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo de 1 átomo de carbono como mínimo o un grupo hidroxialquilo de 1 átomo de carbono como mínimo, con la condición de que la suma de los átomos de carbono en estos grupos está comprendida entre 25 y 50 y X es un anión.

6. Un procedimiento según la reivindicación 1, donde el polímero no iónico soluble en agua es un alcohol polivinílico, un almidón modificado no iónico o un derivado celulósico no iónico, donde el polímero catiónico es un polímero vinílico catiónico o un polímero de anillo cerrado de un compuesto dialílico catiónico, donde el agente tensoactivo catiónico es un agente representado por la siguiente fórmula general:

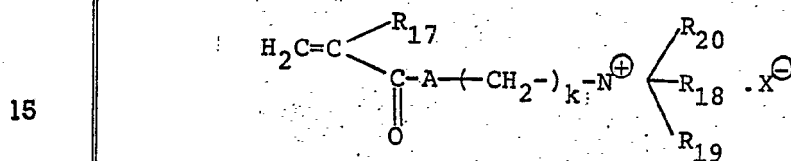


donde R₁₄ es un grupo alquilo o alquilo sustituido de 8 átomos de carbono como mínimo en el radical alquilo; R₁₅ y R₁₆, que pueden ser iguales o diferentes, representan un grupo alquilo o alquilo sustituido de un átomo de carbono como mínimo en el radical alquilo, con la condición de que la suma de átomos de carbono de los grupos R₁₄, R₁₅ y R₁₆ está comprendida entre 25 y 50; l es 2 o 3; X es un anión y R₁₅ y R₁₆ pueden formar un anillo con el átomo de nitrógeno,

1 o docosilpiridinio.

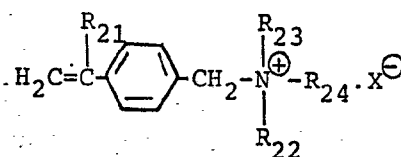
7. Un procedimiento según la reivindicación 1, don
de el polímero no iónico soluble en agua es un alcohol po-
livinílico, un almidón modificado no iónico o un derivado
5 celulósico no iónico, donde el polímero catiónico es un po-
límero vinílico catiónico o un polímero de anillo cerrado
de un compuesto dialílico catiónico, donde el monómero ca-
tiónico contiene en la molécula por lo menos un átomo de
nitrógeno y por lo menos un doble enlace.

10 8. Un procedimiento según la reivindicación 7, don
de el monómero catiónico es un monómero representado por la
siguiente fórmula general:



20 donde R₁₇ es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo; R₁₈,
R₁₉ y R₂₀, que pueden ser iguales o diferentes, representan
un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo o alquilo sustituido

25 o de la siguiente fórmula general:



1 donde R_{21} es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo; R_{22} ,
5 R_{23} y R_{24} , que pueden ser iguales o diferentes, representan
un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo o alquilo sustituido
de 1 a 2 átomos de carbono en el radical alquilo y X es un
anión.

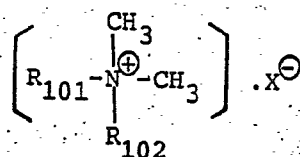
9. Un procedimiento según la reivindicación 1, don-
de el polímero catiónico es una celulosa catiónica o un al-
midón catiónico.

10 10. Un procedimiento según la reivindicación 8, don-
de el polímero no iónico soluble en agua es un alcohol poli-
vinílico, almidón modificado, celulosa o un derivado de ésta.

11. Un procedimiento según la reivindicación 9, don-
de la celulosa catiónica o el almidón catiónico contienen un
ión amonio cuaternario.

15 12. Un procedimiento según la reivindicación 9, don-
de el agente tensoactivo catiónico o el monómero catiónico
contienen un ión amonio cuaternario.

20 13. Un procedimiento según la reivindicación 9, don-
de el agente tensoactivo catiónico está representado por la
siguiente fórmula general:

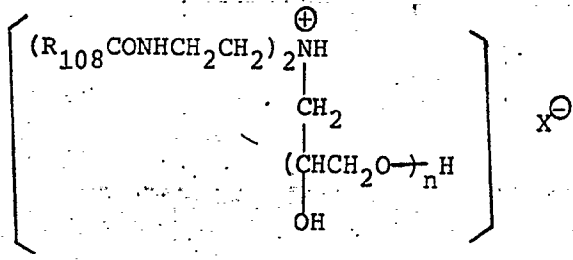


25 donde R_{101} y R_{102} , que pueden ser iguales o diferentes, re-
presentan un grupo alquilo de 11 a 22 átomos de carbono o
 β -hidroxialquilo de 13 a 24 átomos de carbono y X es un
anión,

o de la siguiente fórmula general:

30

1

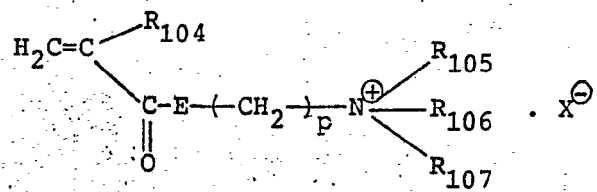


5

donde R₁₀₃ representa un grupo alquilo de 18 a 24 átomos de carbono; X es un anión y n es 2 o 3.

14. Un procedimiento según la reivindicación 9, donde el monómero catiónico está representado por la siguiente fórmula general:

10



15

donde R₁₀₄ es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo; R₁₀₅, R₁₀₆ y R₁₀₇, que pueden ser iguales o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de 1 a 22 átomos de carbono o pueden formar un anillo heterocíclico de 5 o 6 miembros junto con el átomo de nitrógeno; X es un anión; p es un número entero de 1 a 10 y E es un átomo de oxígeno o un grupo NH en el enlace amídico.

20

15. Un procedimiento según la reivindicación 10, donde el almidón modificado es hicroxietilalmidón.

16. Un procedimiento según la reivindicación 10, donde el derivado de celulosa es hidroxietilcelulosa o hidroxipropilcelulosa.

25

17. Un procedimiento según la reivindicación 11, donde la celulosa catiónica o el almidón catiónico contienen de 0,01 a 1 grupo catiónico por unidad de anhidroglucosa.

30

18. Un procedimiento según la reivindicación 9, don

1 de la relación ponderal de la celulosa catiónica o del almidón catiónico al polímero no iónico soluble en agua está comprendida entre 1:3 y 0,01:3.

5 19. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:
UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA COMPOSICION DOMESTICA DE ALMIDONADO.

10 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de sesenta y tres páginas mecanografiadas y dibujos adjuntos.

Madrid, 25 Noviembre de 1.977
BERNARDO UNGRIA

P.P.

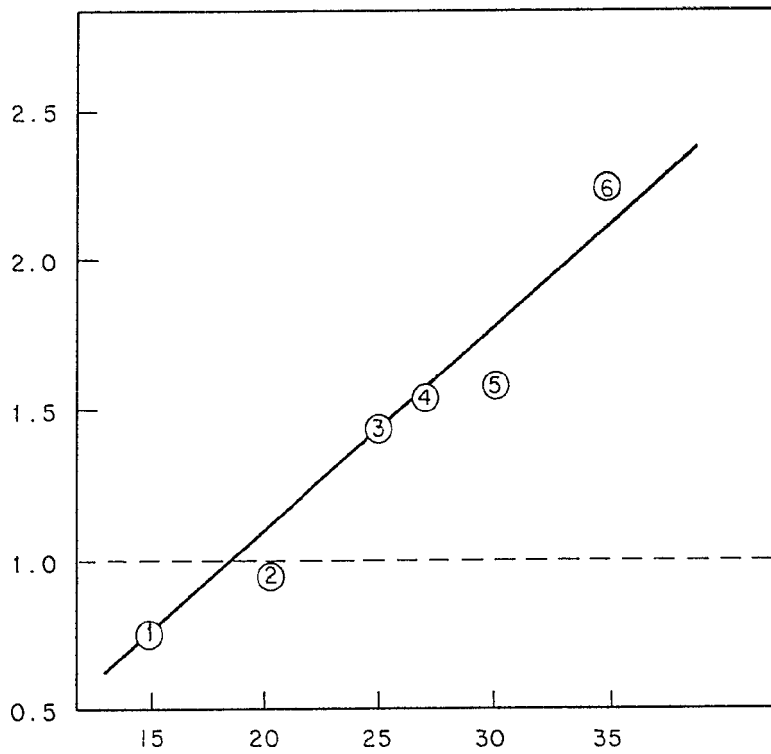


15

20

25

30



ESCALA VARIABLE

Madrid, 25 de noviembre de 197 7

BERNARDO UNGRIA

p. p.