

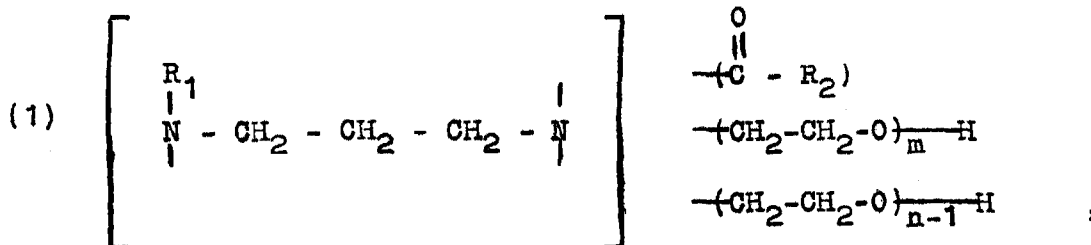
P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ESTERES ACIDOS DE ACIDOS POLIBASICOS", a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME., domiciliada en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a ésteres ácidos que se derivan, por una parte de ácidos polibásicos y, por la otra, de oxicompuestos de fórmula



en la que

5. R_1 y R_2 significan radicales hidrocarburo alifáticos,

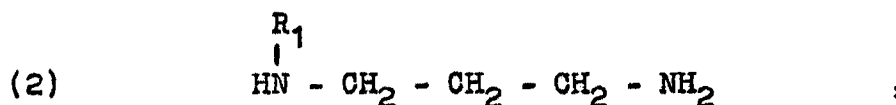
259963



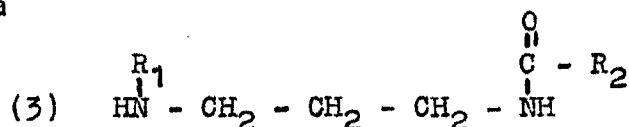
5. R_1 contiene por lo menos 12 y R_2 por lo menos 11 átomos de carbono, m y n representan números enteros, y la suma $m + n$ importa por lo menos 9, y a lo sumo 100. La invención abarca también las sales hidrosolubles de estos ésteres ácidos.

10. Estos compuestos de ésteres son obtenidos, esterificando poliglicolcompuestos de fórmula (1) con ácidos polibásicos, o con sus derivados aptos para reaccionar, en los ésteres ácidos y, transformando éstos eventualmente en sales hidrosolubles.

Los compuestos de fórmula (1) que al efecto son necesarios como sustancias de partida, pueden ser preparados, acilando una monoalkil- o -alquenilpropilendiamina de fórmula



15. en la que R_1 significa un radical hidrocarburo alifático con por lo menos 12 átomos de carbono, con ácidos grasos que igualmente contienen por lo menos 12 átomos de carbono, o sus derivados funcionales y, acumulando a las monoalkil-monoacilpropilendiaminas óxido de etileno en una proporción molecular de 1:8 a alrededor de 1:100. Es de suponer que la monoacilación de las monoalkilpropilendiaminas tiene lugar de modo principal hasta prácticamente completo en el grupo amino primario, obteniéndose por lo tanto acilaminocompuestos de fórmula

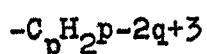


25. en la que R_1 y R_2 tienen la significación indicada al principio.

258922



5. Como ejemplo para monoalkil- o -alquenil-propilendia-
minas de fórmula (2) se menciona, ante todo, tales compuestos,
cuyo radical hidrocarburo R_1 es no-ramificado, no presentando
ninguno o, a lo sumo uno a dos enlaces dobles, y contiene un
número par de 12 hasta 22 átomos de carbono, por lo tanto,
propilendiaminas de fórmula (2), cuyo radical hidrocarburo
alifático R_1 es no-ramificado y presenta la composición

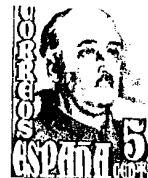


10. a cuyo efecto p significa un número par por valor de por lo
menos 12 y a lo sumo 22, y q un tal por valor de a lo sumo
3, como la N-dodecil-, N-tetradecil-, N-hexadecil-, N-octade-
cil-, N-eicosil-, N-docosil-, N-octadecénil-, u octadecandienil-
-propilendiamina, así como mezclas de propilendiaminas N-subs-
tituidas de esta naturaleza.

15. Para la acilación de estas diaminas son utilizados
ácidos grasos o sus derivados funcionales que ceden los radi-
cales acilo respectivos, como cloruros, que contienen por lo
menos 12 y, preferentemente, a lo sumo 22 átomos de carbono.
También estos compuestos, convenientemente, no presentan ra-
mificaciones, a lo sumo uno hasta dos enlaces dobles de car-
20. bono-carbono, y un número par de por lo menos 12 y a lo sumo
22 átomos de carbono. Como ejemplos para ácidos grasos de
esta naturaleza se menciona ácido láurico, ácido mirístico,
ácido palmítico, ácido esteárico, ácido aráquico, ácido behé-
nico, ácido oleico, así como mezclas a base de, o con un con-
25. tenido principal en ácidos de esta naturaleza, como el ácido
graso de coco y ácido esteárico técnico.

La acilación de los compuestos de fórmula (2) con los
ácidos grasos de peso molecular más alto puede ser llevada a

259933



5. cabo de modo de por sí conocido, por ejemplo, calentando en un disolvente inerte de alto punto de ebullición los dos componentes reaccionales en la proporción molecular de 1:1 entre sí, y separando continuamente por destilación el agua que se origina durante la transposición.

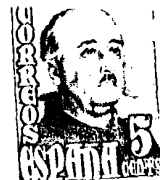
10. Entonces es acumulado a los acilcompuestos obtenibles de esta manera óxido de etileno, y eso hasta la absorción de por lo menos 8, y a lo sumo 100 moles de óxido de etileno por 1 mol del acilcompuesto. Bajo la suposición de que los acilcompuestos correspondan a la fórmula (3), existen buenas razones para suponer que el óxido de etileno se acumula preponderantemente al átomo de nitrógeno enlazado con el radical R_1 . Si también óxido de etileno es acumulado, y en que medida, al átomo de nitrógeno del grupo acilamino, es incierto. Particularmente bien apropiados como sustancias de partida del presente procedimiento son los poliglicolcompuestos que son obtenidos mediante acumulación de óxido de etileno a acilaminocompuestos de la composición indicada, en la proporción molecular de 10:1 hasta 70:1, siendo logrados en algunos casos resultados particularmente interesantes con una proporción molecular de a lo sumo 20:1.

20. La transposición de los acilaminocompuestos con el óxido de etileno tiene lugar, ventajosamente, a temperatura aumentada y con exclusión de oxígeno del aire, convenientemente en presencia de catalizadores apropiados, por ejemplo de cantidades reducidas de metal alcalino, hidróxido alcalino, carbonato alcalino, o acetato alcalino.

25. Los poliglicolcompuestos pueden ser obtenidos, asimismo introduciendo en las acilaminas cadenas de éter poliglicólico con ayuda de compuestos que ya contienen tales cadenas.

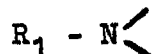
30.

250963



Como compuestos de esta clase se prestan particularmente los halogenuros de éter poliglicólico y es obvio que en la transposición de un compuesto de fórmula (3) con un halogenuro de esta naturaleza es substituído solamente el átomo de hidrógeno enlazado al radical

5.



por un radical de poliglicol.

Como ácidos polibásicos con los que han de ser esterificados en el presente procedimiento los poliglicolcompuestos, entran en consideración, por ejemplo, ácidos tribásicos como ácido ortofosfórico, o ácido succínico-sulfónico, pero particularmente los ácidos bibásicos, como ácido maleico, ácido succínico, ácido furandicarboxílico, ácido sacárico, ácido acético-sulfónico, pero preferiblemente el ácido sulfúrico.

10.

En algunos casos es ventajoso, utilizar para la esterificación en lugar de los ácidos libres sus derivados reactivos, por ejemplo los halogenuros o anhídridos. Para la preparación de los ésteres sulfúricos es utilizado ventajosamente, por ejemplo ácido clorosulfónico ($Cl-SO_3H$, monocloruro del ácido sulfúrico). Lo mismo se muestra aquí como ventajoso el ácido amidosulfónico (H_2N-SO_3H , monoamida del ácido sulfúrico).

15.

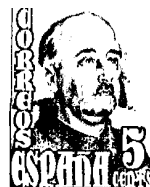
La esterificación en el éster fosfórico es efectuada convenientemente con fosfato de urea. Por regla general se utiliza un exceso del ácido polibásico, o bien del derivado reactivo del mismo, por ejemplo 2 a 5, preferentemente 2,2 a 4,4 moles de ácido amidosulfónico por 1 mol del producto de acumulación de óxido de etileno.

20.

25.

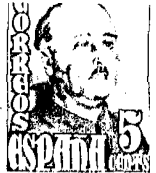
Por los derivados reactivos de los ácidos, aquí han de entenderse todos los compuestos que se derivan de estos áci-

259963



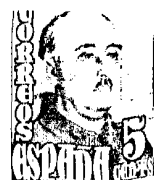
- dos que son capaces de esterificar grupos oxi alifáticos. La esterificación puede llevarse a cabo a temperaturas entre 30 - 170°, preferentemente entre 40 a 160°; depende particularmente de la aptitud reaccional del medio de esterificación. En muchos casos es conveniente adicionar medios auxiliares adecuados como por ejemplo urea. La esterificación con ácido clorosulfónico tiene lugar, convenientemente, en una base de piridina anhidra a temperaturas de 30 a 60°, y una tal con ácido amidosulfónico o fosfato de urea, ventajosamente, en presencia de urea, la indicada en primer lugar, convenientemente, a temperaturas de 80 a 110°. En el caso del ácido amidosulfónico y del fosfato de urea no se origina el ácido libre, sino inmediatamente la sal amónica del éster ácido. En otros casos, por ejemplo, con aplicación del ácido clorosulfónico o del anhídrido maleico, no obstante, son obtenidos los ácidos libres que pueden ser transformados por la acción de álcalis en sales hidrosolubles. Entre las sales hidrosolubles son valiosas, ante todo, las sales alcalinas, por ejemplo las sales potásicas y, particularmente las sales sódicas y las sales amónicas.
5. Los nuevos ésteres, obtenibles según el presente procedimiento, particularmente las sales hidrosolubles son muy bien apropiados como medios para el desplazamiento del equilibrio de distribución de colorante entre baño acuoso y fibras básicas que contienen nitrógeno, particularmente la lana. Es sabido que en un sistema que se compone de baño acuoso, fibras que contienen nitrógeno y un colorante con afinidad para la fibra, se presenta con el tiempo un equilibrio entre la cantidad de colorante que está disuelta en el baño y la que está fijada en la fibra. Bajo las condiciones tintóreas usuales con la mayoría de los colorantes de la lana este equilibrio presenta la condición de que la porción mayor está fijada sobre
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

259963



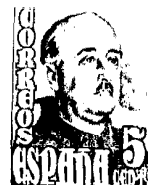
- la fibra y que, sólo un resto reducido está disuelto en el baño. Ahora bien, ya son conocidos medios que causan un desplazamiento del equilibrio en favor del baño. Utilizados en cantidades adecuadas, preferiblemente reducidas, tales medios, particularmente con los colorantes que se desarrollan de modo
5. rápido y prácticamente completo sobre la fibra, sólo pueden retardar el proceso tintóreo, de modo que las tinturas, si bien prácticamente resultan apenas menos intensas, se hacen no obstante marcadamente más homogéneas, lo cual se denota,
10. como es sabido, como efecto igualador. Pero están también en condiciones, particularmente si son adicionadas cantidades mayores, de invertir el proceso tintóreo, de manera que el colorante es desmontado de la fibra teñida hasta en la región del equilibrio entonces muy intensamente desplazado.
15. Se ha mostrado que los ésteres, obtenibles con arreglo al presente procedimiento, de derivados de éter poliglicólico, son particularmente bien apropiados para el desplazamiento del equilibrio, es decir, por consiguiente, como adiciones al teñir, o para el aclarado o desmontaje de tinturas.
20. Al efecto puede operarse de modo usual, de por sí conocido.
25. Como colorantes pueden ser utilizados en la tintura los colorantes conocidos que se desarrollan de baño ácido hasta neutro en las fibras que contienen nitrógeno, como la lana, por ejemplo colorantes de lana ácidos, no metalizables, colorantes de cromado, o colorantes con metal en enlace complejo. Se logra resultados particularmente valiosos con compuestos metálicos complejos, preferentemente, con compuestos de cromo o de cobalto complejos de monoazocolorantes en los que un átomo de los metales indicados se encuentra en enlace complejo
30. con dos moléculas de azocolorante y la molécula del compuesto

259963



- complejo está libre de grupos de ácido carboxílico y sulfónico, o contiene a lo sumo un grupo único de esta naturaleza. Con estos colorantes, como es sabido, son teñidas la lana y otras fibras que contienen nitrógeno, por regla general, de
5. baño débilmente ácido, vg. acético hasta neutro. Para el logro de un efecto igualador, o bien para evitar el llamado teñido de punta de la lana, el éster del poliglicol compuesto puede ser añadido al baño tintóreo simultáneamente con el colorante. También se muestra como ventajoso, tratar el material fibroso, por ejemplo la lana, primero, convenientemente
10. a temperatura aumentada, en un baño que contiene el éster, y adicionar el colorante hasta más tarde. La cantidad del éster añadido al baño tintóreo puede oscilar dentro de amplios límites; usualmente se puede adicionar por ejemplo cantidades
15. de 0,1 a 2% (referidos al peso del material fibroso). Como particularmente ventajoso se ha mostrado una adición del éster al baño tintóreo en cantidades de 0,5 a 1,5% referidos al peso del material fibroso, pudiendo importar a la vez la cantidad del éster indicado, por ejemplo, en cifras redondas 50%,
20. referidos al peso del colorante adicionado. Las sales de ésteres hidrosolubles pueden agregarse a los baños también en forma de soluciones concentradas.
- Al teñir con arreglo al presente procedimiento es logrado, no solamente el mencionado efecto igualador que entre
25. otro puede manifestarse asimismo en el hecho de que lana de propiedades diversas, vg. lana clorada y no clorada, es teñida uniformemente, pudiéndose observar aún ulteriores efectos ventajosos, así por ejemplo que la solidez al frote de las tinturas aquí no es perjudicada, en tanto que por otros medios
30. igualadores, anteriormente propuestos, es esencialmente disminuída.

259963



- Con algunas de las sustancias utilizadas hasta el presente para la misma finalidad, es decir como medios igualadores en la tintura con complejos metálicos, ya ha sido observado que a base de los colorantes que contienen metal y los medios igualadores se forman compuestos complejos que se desarrollan en la fibra a temperaturas más altas, por ejemplo a temperatura de ebullición en la fibra, sin disociarse y que con descenso de temperatura vuelven a pasar en el baño tintóreo, o bien en el baño de enjuagado. Esta desventaja sobreviene principalmente en la tintura de material a granel o hilo en aparatos cerrados. Las sales hidrosolubles de los ésteres ácidos de la composición indicada al principio presentan a este respecto un comportamiento esencialmente más favorable.
- 5.
- 10.
15. Como medio de desmontaje, o medio de aclaración, son utilizados los ésteres de la naturaleza indicada al principio para tinturas que hayan sido producidas con cualesquiera colorantes que se encuentren en las fibras mencionadas, por ejemplo con aquellos que son apropiados para la tintura de baño intensamente ácido (sulfúrico), o débilmente ácido (acético), y que pueden contener metal en enlace complejo o ser, preferentemente, libres de metal en enlace complejo. Según el efecto deseado se puede añadir a los baños por ejemplo 1 a 10% de éster (referidos al peso de la lana). Desde luego existe también la posibilidad de adicionar a los baños para el desmontaje de coloraciones, aparte de estos compuestos, aun otros medios de desmontaje, por ejemplo reductores adecuados para esta finalidad, como hidrosulfito sódico.
- 20.
- 25.
30. Los ésteres según la invención no solamente resultan apropiados para teñir la lana, sino asimismo para la tintura

250



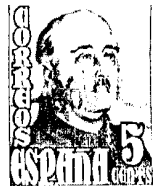
de otras fibras básicas que contienen nitrógeno, como la seda o fibras sintéticas a base de poliamidas.

5. Como ha sido encontrado, además, los ésteres ácidos de derivados de éter poliglicólico obtenibles con arreglo al presente procedimiento, particularmente sus sales hidrosolubles como por ejemplo sales sódicas, potásicas, o amónicas, pueden ser utilizados también como medios purificadores intermedios eficaces en la tintura de mezclas de fibras de poliésteres y de lana según el procedimiento tintóreo de dos baños.

10. En la tintura de mezclas a base de fibras de poliésteres y lana según el llamado procedimiento tintóreo de dos baños, según el cual es teñida en un primer baño tintóreo la porción de poliéster con colorantes de dispersión de la naturaleza de los colorantes de la seda al acetato, y entonces en un
15. segundo baño tintóreo la porción de lana con colorantes de lana, como es sabido, cada vez una parte de los colorantes de dispersión se desarrolla superficialmente en la lana y ensucia con ello ésta de un modo no deseado. En virtud de este ensuciamiento de lana de los colorantes de dispersión que no es sólido a
20. humedad, ni a luz, ni a frote, es influida la tintura del hilado mixto de modo perjudicial en sus solideces de conjunto.

Ahora bien, la presente invención se refiere también a un procedimiento para la tintura de mezclas a base de fibras de poliésteres y lana según el procedimiento tintóreo de dos
25. baños, en el cual después de la tintura de la porción de poliésteres con colorantes de dispersión, y antes de la tintura de la porción de lana con colorantes de lana es efectuada una purificación intermedia de la porción de lana ensuciada con el colorante de dispersión que se caracteriza porque para la
30. purificación intermedia de la porción de lana ensuciada son

250033



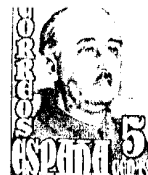
utilizados baños acuosos que contienen ésteres de derivados de éter poliglicólico de la naturaleza indicada, particularmente las sales hidrosolubles de los mismos.

5. La tintura de la porción de poliésteres que pueden ser por 100 partes de la mezcla de poliéster y lana, por ejemplo de 45 hasta 60 partes, tiene lugar según el método usual para fibras de poliésteres al 100%, con colorantes de dispersión de la naturaleza de los colorantes de seda al acetato, bajo adición de medios auxiliares débilmente hinchantes, los llamados "carriers" o de soporte, como por ejemplo difenil-, o p-fenilfenol, difenilamina, hidrocarburos halogenados como clorobenceno, ácidos carboxílicos aromáticos o sus ésteres alquílicos, aralquílicos, oarílicos, como ácido benzoico, ácido salicílico, metilésteres benzoico o salicílico, y otros más, y convenientemente también de dispersantes eficaces. Las mezclas de poliéster y lana pueden estar presentes por ejemplo en forma de hilo, tejidos o géneros de punto.
- 10.
- 15.

- La subsiguiente purificación intermedia de la porción de lana ensuciada con el colorante de dispersión puede ser llevada a cabo de tal manera que las mezclas de poliéster y lana son tratadas durante algún tiempo, vg. 30 a 60 minutos a temperaturas aumentadas de unos 50 a 100°, con un baño de purificación acuoso, particular, que contiene los compuestos de ésteres en una cantidad de aproximadamente 1 g a 3 g por litro. Al efecto se utiliza ventajosamente baños de purificación débilmente ácidos.
- 20.
- 25.

- Se puede llevar a cabo la purificación intermedia de la porción de lana ensuciada por el colorante de dispersión, en vez de en un baño separado, ventajosamente ligeramente ácido que contiene el compuesto de ésteres, también de tal modo que
- 30.

259



5. se adiciona el medio de purificación intermedia de la naturaleza indicada, después de terminado el proceso tintóreo, al baño utilizado para el teñido de la porción de poliésteres, en una cantidad de unos 1 a 3 g por litro, y que se trata los hilados de mezcla durante algún tiempo, por ejemplo durante 30 a 60 minutos, a temperaturas aumentadas, particularmente a 90 - 100°, con el baño obtenido.

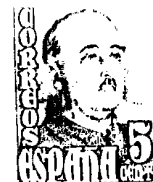
10. Después del enjuagado entonces es teñido, en un segundo baño tintóreo, la porción de lana con colorantes de lana adecuados, con arreglo a los métodos tintóreos usuales. Al efecto entran en consideración los colorantes usuales, por ejemplo colorantes de lana ácidos, colorantes de cromado, compuestos de cromo complejos de monoazocolorantes en los que 1 átomo de cromo se encuentra en enlace complejo a una molécula de colorante azoico, o colorantes reactivos hidrosolubles.

15. Colorantes de lana particularmente apropiados son, por ejemplo los compuestos de metal complejos, preferentemente compuestos de cromo o de cobalto complejos de monoazocolorantes en los que un átomo de los metales indicados está en enlace complejo con dos moléculas de azocolorante, y que la molécula del compuesto de complejo está exenta de grupos de ácido carboxílico y de ácido sulfónico o que contiene a lo sumo un grupo único de esta naturaleza. Como es sabido, la lana es teñida, por regla general, con estos colorantes de baño débilmente ácido, vg. acético, hasta neutro.

20. En los ejemplos siguientes, en tanto que no se observe otra cosa, las partes significan partes en peso, los porcentajes tantos por ciento en peso, y las temperaturas están indicadas en grados Celsius.

25. Las indicaciones relativas a la cantidad de moles han

30.



259933

de ser consideradas como puras cifras de relación que tienen exclusivamente la finalidad de suministrar información inmediata sobre las relaciones moleculares de las sustancias a transponer una con la otra.

5. E J E M P L O 1.

92 partes (1 mol) de una propilendiamina usual en el comercio en la que un grupo amino presenta el radical hidrocarburo correspondiente al ácido graso de soja, 70,5 partes de ácido oleico (1 mol), 0,7 partes de ácido p-toluensulfónico, y 200 partes de xileno son hechas hervir durante 15 horas haciendo pasar nitrógeno, eliminando de modo continuo, con ayuda de un separador adecuado, el agua que se va originando. Entonces se encuentran en el separador aproximadamente 4 partes de agua. Seguidamente es eliminado el xileno por destilación al vacío. En el recipiente reaccional permanecen 156,5 partes del producto de acilación.

95,5 partes (1 mol) del producto obtenido son calentadas en presencia de 1 parte de sodio finamente desmenuzado en la corriente de nitrógeno a $160 - 170^{\circ}$, después de lo cual se introduce óxido de etileno en corriente gaseosa finamente distribuída hasta que hayan quedado absorbidas 106 partes (16 moles), lo cual ocurre al cabo de 3 a 4 horas.

107 partes del producto de acumulación de óxido de etileno son fundidas bajo agitación a 60° , después de lo cual se incorpora en el transcurso de 15 minutos 17,6 partes de urea y entonces dentro de 30 minutos 17,6 partes de ácido amidosulfónico.

Entonces se agita ulteriormente y se mantiene durante 6 horas en el baño maría hirviendo. Se obtiene 141,5 partes de la sal amónica del semiéster sulfúrico que contiene un poco de urea.

259903



La solución acuosa presenta reacción neutra. La preparación es un producto igualador muy eficaz para la tintura con colorantes de complejo metálico.

E J E M P L O 2.

5. 62,3 partes (1 mol) del producto de acilación obtenido según el ejemplo 1, párrafo 1, son transpuestas en presencia de 0,6 parte de sodio del modo indicado en el ejemplo 1, párrafo 2, con 132 partes (30 moles) (a), 220 partes (50 moles) (b) y 308 partes (70 moles) (c) de óxido de etileno.
10. Los productos de acumulación de óxido de etileno así obtenidos son esterificados como se indica en el ejemplo 1, párrafo 3, a cuyo efecto se transpone 39 partes (a) con 4,4 partes de urea y 4,4 partes de ácido amidosulfónico, 57 partes (b) y 74 partes (c) con cada vez 6,6 partes de urea y 6,6 partes de ácido amidosulfónico.
- 15.

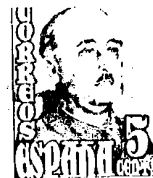
Los productos obtenidos se comportan de un modo muy similar al del ejemplo 1.

E J E M P L O 3.

20. 100 partes (1 mol) de una alquilpropilendiamina usual en el comercio en la que uno de los grupos amino contiene un radical alkilo con 16 a 18 átomos de carbono y 55 partes (1 mol) de un ácido graso de coco, técnico, son mantenidas bajo agitación en un recipiente reaccional con refrigerante descendente durante 8 horas a 160 - 170° y a una presión efectiva de 100 mm de Hg, a cuyo efecto destila agua. Son obtenidas 174 partes de producto de acilación.
- 25.

30. 60 partes (1 mol) del producto obtenido son transpuestas en presencia de 0,6 parte de sodio con 88 partes (20 moles) de óxido de etileno. 29,6 partes del producto de acumulación de óxido de etileno seguidamente son esterificadas con 4,4 partes de urea y 4,4 partes de ácido amidosulfónico como en el

259263



ejemplo 1, párrafo 3, obteniéndose 37,6 partes de la sal amónica del semiéster sulfúrico que puede ser utilizado como igualador al teñir la lana con colorantes de complejo metálico.

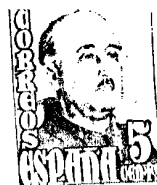
E J E M P L O 4.

5. Se hace reaccionar del modo indicado en el ejemplo 3, párrafo 1, 92 partes (1 mol) de la propilendiamina substituída, utilizada en el ejemplo 1, y 55 partes (1 mol) de un ácido graso de coco, técnico, obteniendo 137 partes de producto reaccional.
10. Seguidamente son transpuestas 57 partes (1 mol) en presencia de 0,6 partes de sodio con 44 partes (10 moles) de óxido de etileno.
15. 22,25 partes del compuesto poliglicólico, así obtenido, son fundidas en un matraz con agitador bajo nitrógeno a 100 - 110°, después de lo cual se adiciona 4,4 partes de urea dentro de 15 minutos. Entonces se deja descender la temperatura a 75° y se incorpora en 30 minutos 4,4 partes de ácido amidosulfónico. A continuación es mantenido aun durante 6 horas en el baño maría en ebullición. El producto obtenido presenta propiedades similares como las sustancias finales de los ejemplos precedentes.
- 20.

E J E M P L O 5.

25. 62,5 partes (1 mol) del producto de acilación obtenido en el ejemplo 1, párrafo 1, son transpuestas en presencia de 0,6 partes de sodio del modo indicado en el ejemplo 1, párrafo 2, con 88 partes (20 moles) de óxido de etileno.
30. 50 partes en volumen de piridina anhidra son mezcladas bajo agitación a 5 - 10° con 4,8 partes de ácido clorosulfónico, después de lo cual se añade a gotas 30,1 partes del producto de acumulación de óxido de etileno antes obtenido, disuelto

259963



- en aproximadamente la misma cantidad de piridina anhidra, a 20 - 30°. Después se sigue agitando a 40 - 45° durante 3 horas. A continuación se neutraliza a 20 - 30° con 9,5 partes en volumen de solución de hidróxido sódico al 30%. Después de prolongado reposo es separado por filtración del cloruro sódico formado, lavado con poco metanol, y el filtrado es evaporado a sequedad en el baño maría a presión reducida. Se obtiene 29 partes de la sal sódica del semiéster sulfúrico del producto de acumulación de óxido de etileno indicado. El producto es un egalizador eficaz para la tintura de la lana con colorantes de complejo.

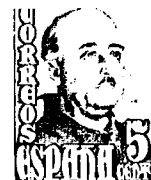
E J E M P L O 6.

- 10,35 partes de fosfato de urea y 11,85 partes de urea son calentadas juntamente a 70 - 80°, seguidamente calentadas dentro de una hora bajo agitación a 155° y mantenidas durante 30 minutos a 155 - 160°. Entonces se deja descender la temperatura a 110°, se adiciona 24,6 partes del producto de condensación de óxido de etileno obtenido en el ejemplo 5, párrafo 1, se calienta en la corriente de nitrógeno a 140° y se mantiene durante 2 horas a 140 - 145°. Entonces se deja bajar la temperatura a 110° y se adiciona al producto reaccional (37 partes) 13 partes de agua.

- De esta manera es obtenida una solución acuosa que contiene un aproximadamente 50% de la sal amónica del éster fosfórico ácido del producto de condensación de óxido de etileno.

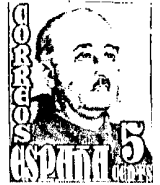
E J E M P L O 7.

- 30 partes del producto de condensación de óxido de etileno obtenido en el ejemplo 5, párrafo 1, son mantenidas con 4,4 partes de anhídrido maleico en la corriente de nitrógeno



259963

- durante 6 horas en el baño maría en ebullición. Después del enfriamiento se disuelve en aproximadamente 40 partes en volumen de etanol y se neutraliza a 20 - 30° con unas 3 partes en volumen de solución de hidróxido sódico al 30%. Seguidamente se
5. elimina el alcohol etílico mediante calentamiento en un baño maría a presión disminuída y se disuelve el residuo (36 partes) en 28 partes de agua, obteniendo una solución al aproximadamente 50% de la sal sódica del éster maleico ácido del producto de condensación de óxido de etileno.
10. E J E M P L O 8.
- 87,75 partes (1 mol) de una oleilpropilendiamina usual en el comercio y 68,5 partes (1 mol) de ácido esteárico son mantenidas bajo agitación en un recipiente reaccional con refrigerante ascendente durante 8 horas a 160 - 165° y una presión de 100 mm de Hg, a cuyo efecto destila agua. En el matraz
15. quedan remanentes 148 partes del producto de acilación.
- 61 partes (1 mol) del producto de acilación así obtenido son transpuestas en presencia de 0,6 parte de sodio a 150 - 160° con 176 partes (40 moles) de óxido de etileno.
20. 23,7 partes del producto de condensación de óxido de etileno son fundidas en un matraz con agitador bajo nitrógeno a 60 - 65°. Seguidamente se adiciona 2,2 partes de urea en 15 minutos y 2,2 partes de ácido amidosulfónico en 30 minutos, manteniendo a continuación durante 6 horas en el baño maría en
25. ebullición.
- El producto obtenido es un egalizador eficaz para la tintura de la lana con colorantes de complejo.
- E J E M P L O 9.
- 62,5 partes (1 mol) del producto de acilación obtenido en el ejemplo 1, párrafo 1, son transpuestas en presencia
30. de 0,6 parte de sodio con 440 partes (100 moles) de óxido de



etileno.

259963

100,5 partes del producto de condensación de óxido de etileno obtenido son fundidas bajo agitación a unos 60°, después de lo cual se incorpora en el transcurso de 15 minutos

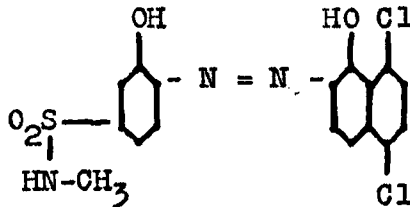
- 5. 8,8 partes de urea y entonces en 30 minutos 8,8 partes de ácido amidosulfónico. Luego se continúa calentando y se mantiene durante 6 horas en el baño maría en ebullición.

El producto obtenido se presta bien como egalizador en la tintura de la lana con colorantes de complejo metálico.

10. E J E M P L O 10.

Se introduce 100 partes de hilo de lana a 60° en un baño que contine en 4000 partes de agua 4 partes de ácido acético al 40%, 10 partes de sulfato sódico que contiene agua de cristalización, 1 parte de la sal amónica obtenible según el

- 15. ejemplo 1, y 0,5 parte del compuesto de cromo complejo del colorante de fórmula



que contiene dos moléculas de monoazocolorante en enlace complejo a un átomo de cromo. Se hace subir la temperatura en 30 minutos a ebullición y se tiñe a temperatura de ebullición

- 20. durante 1/2 hora. Seguidamente la vedija es enjuagada en frío y secada. Se obtiene una tintura azul uniforme de buena solidez al frote.

Se llega a buenos resultados prácticamente idénticos, si son utilizadas, en lugar del producto obtenible según el

- 25. ejemplo 1, las substancias finales de los ejemplos anteriores

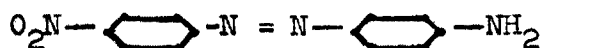


2 a 6 y 8.

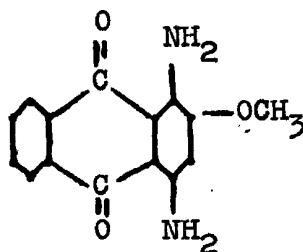
259963

EJEMPLO 11.

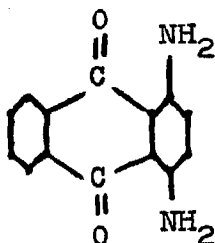
100 partes de un hilado mixto a base de 50 partes de lana y 50 partes de sustancias fibrosas de poliésteres (fibras de éster glicólico de ácido politereftálico) son tratadas durante 15 minutos a 50° en un baño que contiene 1000 partes de agua, 1 a 2 partes de sal sódica del ácido N-bencil-mi-cras-heptadecilbencimidazoldisulfónico, y 3 a 5 partes de fos-fato diamónico. Seguidamente se adiciona al baño 3 a 5 partes de o-oxidifenilo como sal sódica y la temperatura es mantenida durante 15 minutos a 50°. A continuación se adiciona al baño una mezcla bien dispersada que contiene 0,5 parte del coloran-te de dispersión de fórmula



0,12 partes del colorante de dispersión de fórmula

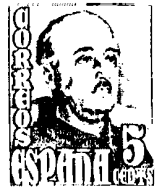


15. y 0,14 partes del colorante de dispersión de fórmula



y se diluye el baño tintóreo con agua a 4000 partes. Se lleva el baño tintóreo dentro de 1/2 hora a ebullición y se tiñe du-rante una a 1 1/2 horas a temperatura de ebullición. Entonces

259963

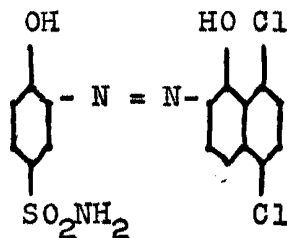


es enjuagado en caliente y en frío.

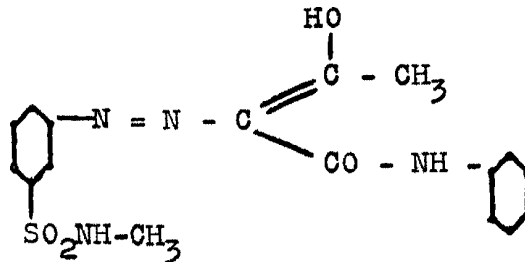
5. El hilado mixto, bien enjuagado, cuya porción de poliéster ha quedado teñida de pardorrojizo, y cuya porción de lana está ensuciada por los colorantes de dispersión, entonces es introducido en un baño de purificación consistente en 1000 partes de agua, 3 partes de la sal amónica obtenible según el ejemplo 1, y 1 parte de ácido acético al 40%. El baño seguidamente es apurado dentro de aproximadamente 30 minutos a ebullición y mantenido durante 30 minutos a temperatura de ebullición.
10. Entonces es enjuagado en caliente y en frío.

Por este tratamiento es ampliamente quitado el ensuciamiento de la lana.

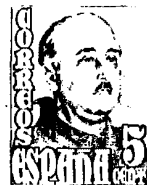
15. Se disuelve 0,12 partes del compuesto de complejo de cobalto que contiene por 1 átomo de cobalto dos moléculas del azocolorante de fórmula



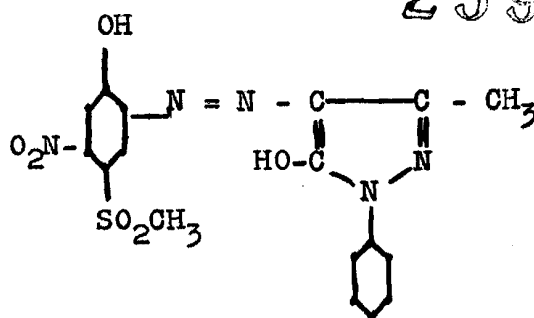
- 0,18 partes del compuesto de complejo de cobalto que contiene por 1 átomo de cobalto dos moléculas del azocolorante de fórmula



20. y 0,7 partes del compuesto de complejo de cromo que contiene por 1 átomo de cromo 2 moléculas del azocolorante de fórmula



259963



5. en 4000 partes de agua y se introduce el hilado mixto a 40 - 50° en el baño tintóreo así obtenido. Entonces se adiciona 4 partes de sulfato de amonio, se apura dentro de 1/2 hora a ebullición y se tiñe durante 3/4 de hora hirviendo. Finalmente el hilado mixto es enjuagado con agua fría y secado.

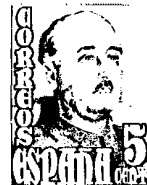
El hilado mixto así tratado presenta una buena coloración rojoparduzca de tono que presenta una elevada solidez a humedad, luz y frote.

10. Se llega a buenos resultados similares, si son utilizadas en lugar del producto obtenible según el ejemplo 1, para la purificación intermedia las sustancias finales de los ejemplos 2 y 8.

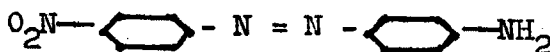
E J E M P L O 12.

15. 100 partes de un hilado mixto a base de 50 partes de lana y 50 partes de sustancias fibrosas de poliésteres (fibras de glicoléster politereftálico) son tratadas durante 15 minutos a 50° en un baño que contiene 1000 partes de agua, 1 a 2 partes de sal sódica del ácido N-bencil-micras-heptadecilbenzimidazoldisulfónico, y de 3 a 5 partes de fosfato de diamonio.

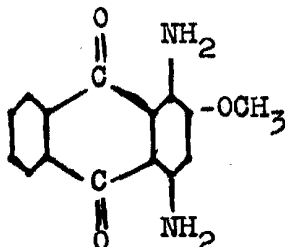
20. Seguidamente son adicionadas al baño 3 a 5 partes de o-oxidifenilo como sal sódica y la temperatura es mantenida durante 15 minutos a 50°. A continuación es adicionada al baño una mezcla bien dispersada que contiene 0,5 partes del colorante de dispersión de fórmula



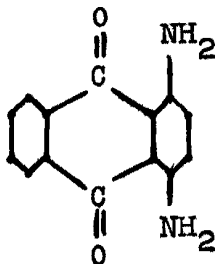
258963



0,12 partes del colorante de dispersión de fórmula



0,14 partes del colorante de dispersión de fórmula

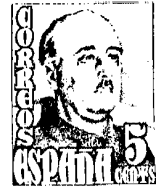


5. y el baño tintóreo es diluido con agua a 4000 partes. Se lleva el baño tintóreo dentro de 1/2 hora a ebullición y se tife durante 1 a 1 1/2 horas a temperatura de ebullición.

10. Después de terminado este proceso tintóreo se adiciona al baño anterior, aún hirviendo, 3 partes de la sal amónica obtenible según el ejemplo 1, y se mantiene el baño con el hilado mixto durante unos 30 minutos a temperatura de ebullición. Por este tratamiento es ampliamente eliminado el ensuciamiento de lana.

Seguidamente la porción de lana es teñida en un baño fresco del modo descrito en el ejemplo 11.

15. El hilado mixto tratado de este modo presenta igualmente una tintura rojopardusca buena de tono en tono que tiene una alta solidez a humedad, luz y frote.



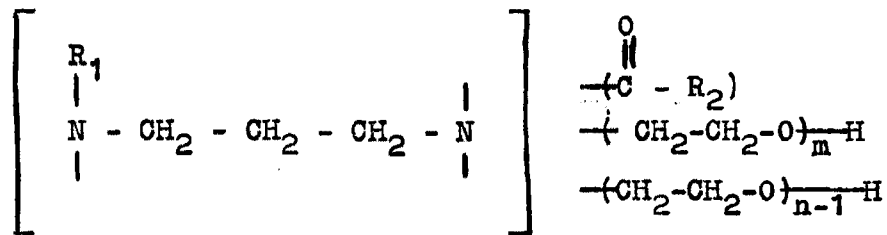
259963

NOTA

Descrito el objeto de la invención se declara nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridades suizas núms. 76 324 del 29 de Julio de 1959 y 6401/60 del 3 de Junio de 1960; existiendo en ambas unidad de invención:

5.

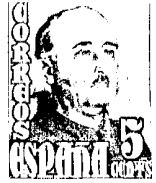
1. Procedimiento para la preparación de ésteres ácidos de ácidos polibásicos, caracterizado porque se convierte por esterificación, poliglicolcompuestos de fórmula



en la que

10. R_1 y R_2 significan radicales hidrocarburo alifáticos, R_1 contiene por lo menos 12, y R_2 por lo menos 11 átomos de carbono, m y n representan números enteros, y la suma de $m + n$ es de por lo menos 9 y a lo sumo 100,
15. con ácidos polibásicos o sus derivados reactivos, en los ésteres ácidos y porque se convierte éstos eventualmente en sales hidrosolubles.

20. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se utiliza tales poliglicolcompuestos de la fórmula indicada como substancias de partida en los que la suma $m + n$ es de por lo menos 11 y a lo sumo 70.



259963

3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se utiliza tales poliglicolcompuestos de la fórmula indicada como sustancias de partida en la que la suma de $m + n$ es de a lo sumo 20.
5. 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque se esterifica los poliglicolcompuestos en ésteres sulfúricos.
10. 5. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque se esterifica los poliglicolcompuestos con ácido amidosulfónico en presencia de urea.
6. Procedimiento para la preparación de ésteres ácidos de ácidos polibásicos.
- Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de veinticuatro hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.
- 15.

Madrid, a 28 de Julio de 1960.

CIBA SOCIETE ANONYME.

p. a.

[Handwritten signature]