

CASE 5651/1+2/E

324348



324348

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

"PROCEDIMIENTO PARA LA SINTESIS DE COMPUESTOS POLIGLICOLICOS ANFOTEROS", a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, domiciliada en BASILEA (Suiza).

- . -
MEMORIA DESCRIPTIVA

Objeto de este invento es un procedimiento para la síntesis de nuevos compuestos poliglicólicos, aptos para agentes auxiliares de la tintorería.

- Estos compuestos son derivados anfóteros de
5. compuestos poliglicólicos que contienen:
- a) un radical hidrocarburo alifático con 12 a 24 átomos de carbono, ligado al nitrógeno, y
 - b) grupos $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-)_k$ (donde k significa un número entero positivo y existen en total de 4 a 12 grupos $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}$ en la molécula) ligados al nitró-
- 10.

**POOR
QUALITY**



= 2 =

324348

geno,

y los cuales están:

de una parte, cuaternizados con compuestos halogenados orgánicos, y

5. de otra parte, esterificados con ácidos de oxígeno por lo menos dibásicos, con formación de grupos de éster ácido.

Estos nuevos compuestos poliglicólicos anfóteros se sintetizan convenientemente con compuestos poliglicólicos que contienen:

10.

(A) un hidrocarburo alifático con 12 a 24 átomos de carbono, ligado al nitrógeno,

(B) grupos $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_k-\text{H}$ (donde k significa un número entero positivo y existen en total de 4 a 12 grupos $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}$ en la molécula) ligados al nitrógeno, y

15.

(C) grupos amínicos exclusivamente terciarios,

al cuaternizarlos, de una parte, con compuestos de halógeno orgánicos y esterificarlos, de otra parte, en un grupo

20.

$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ por lo menos, convirtiéndolos en ésteres ácidos derivados de un ácido de oxígeno por lo menos dibásico.



= 3 =

324348

Los compuestos poliglicólicos contienen de preferencia de 6 a 9 grupos $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}$ (grupos etenoxi). Contienen además radicales hidrocarburos alifáticos saturados o insaturados, que son ramificados o, de preferencia, no ramificados y que presentan con ventaja de 16 a 18 átomos de carbono. La cuaternización y la esterificación pueden efectuarse por el orden de sucesión que se quiera. Los grupos $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ se esterifican con los derivados funcionales de ácidos de oxígeno bibásico o polibásico en condiciones tales que se introduzca por lo menos un grupo de éster ácido, de preferencia en forma de una sal alcalina, amónica o amínica.

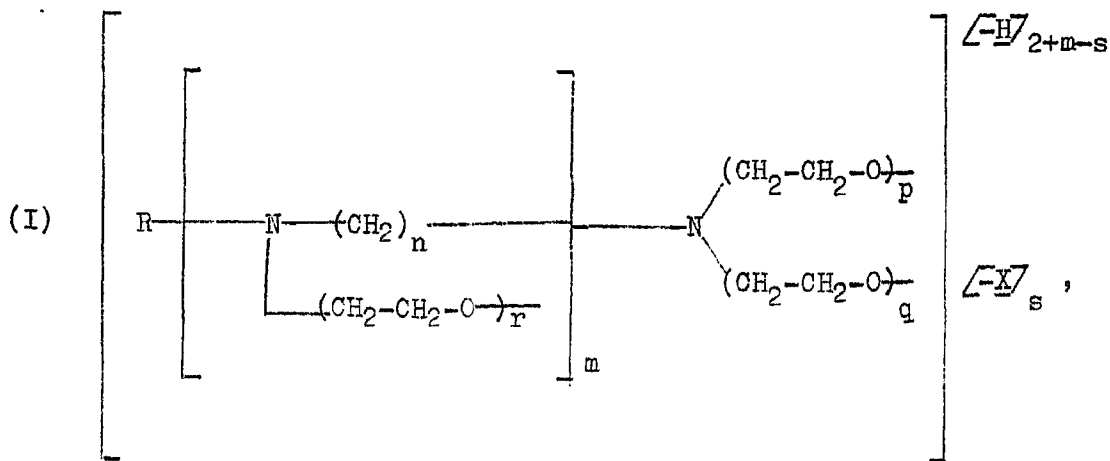
5.

10.

15.

Un subgrupo preferido de los nuevos derivados poliglicólicos que se distinguen por suma facilidad de obtención lo constituyen los compuestos cuaternarios que se derivan de agente de cuaternización orgánicos halogenados y de ésteres de la fórmula

20.





= 4 =

324348

en la que

R significa un radical hidrocarburo alifático con 12 a 24 átomos de carbono, de preferencia no ramificado,

5. X el radical originado al desdoblarse un grupo HO de un ácido de oxígeno polibásico, orgánico o inorgánico, radical que se halla preferentemente en forma de la sal alcalina, amónica o amínica,

m significa el número 0 o 1,

10. n significa el número 2 o 3,

s significa un número entero por valor 1 por lo menos y $2+m$ a lo sumo y

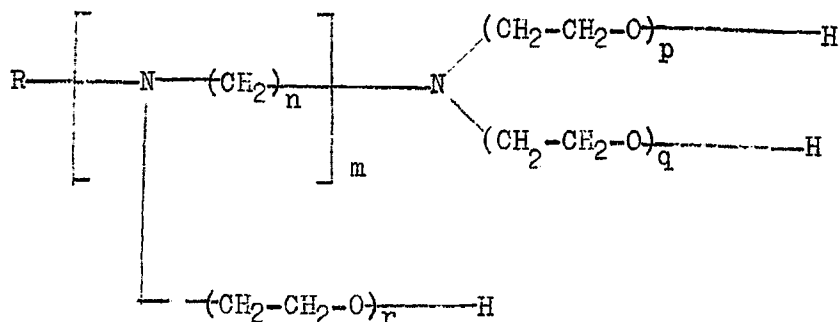
p, q y r significan números enteros, de modo que la suma $p+q+r$ valga de 4 a 12, y preferentemente, de 6 a 9.

15. Los compuestos poliglicólicos anfóteros de la fórmula (I) pueden obtenerse si, con compuestos poliglicólicos nitrogenados de la fórmula



= 5 =

324348



5. donde R, n, m, p, q y r tienen el mismo significado que en la fórmula (I),

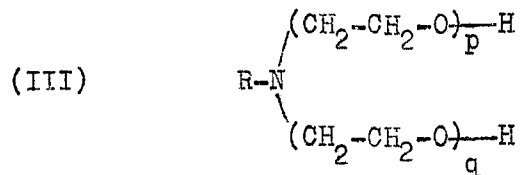
se procede, por el orden de sucesión que se quiera, de una parte a cuaternizarlos con compuestos de halógeno orgánicos y, de otra parte, a esterificarlos en un grupo $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ por lo menos, convirtiéndolos en ésteres ácidos derivados de un ácido de oxígeno por lo menos bibásico, para lo cual se eligen de preferencia tales condiciones de reacción que los grupos de éster ácido se introduzcan en forma de sus sales alcalinas, amónicas o amínicas.

15. En calidad de materias de partida para la síntesis de los nuevos compuestos poliglicólicos de este invento que contienen tanto grupos de éster ácido como grupos amónicos cuaternarios, son sumamente aptos los éteres poliglicólicos de la fórmula



= 6 =

324348



en la que

5. R significa un radical hidrocarburo alifático, de preferencia no ramificado, con 12 a 24 y, preferentemente, 16 a 20 átomos de carbono y
- p y q significan números enteros, tales que la suma
10. p + q valga de 4 a 12 y, preferentemente, de 6 a 9.

Como compuestos de la fórmula (III) cabe citar, a título de ejemplos:

- el producto de la reacción de 1 mol de dodecilamina con unos 6 moles de óxido de etileno,
- 15.
- el producto de la reacción de 1 mol de oleilamina con 6, 8 o 12 moles de óxido de etileno,
 - el producto de la reacción de 1 mol de palmitilamina, esteirilamina, araquidilamina o behenilamina con 4, 8 o 12 moles de óxido de etileno, y

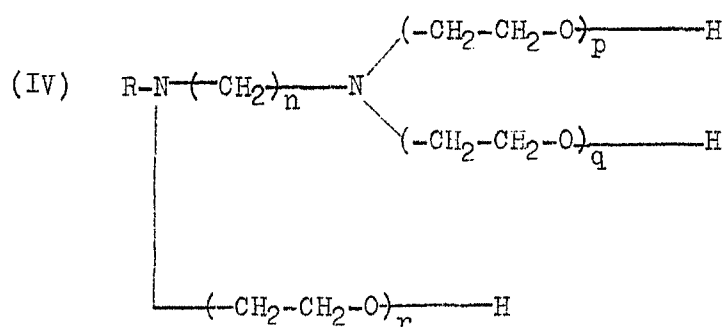


1966

= 7 = **324348**

- los productos de la reacción de mezclas de tales a-
minas con 4 a 12 moles de óxido de etileno por cada
mol de mezcla de aminas.

5. Asimismo son sumamente aptos los compuestos
poliglicólicos de la fórmula



10.

en la que

15. R significa un radical hidrocarburo alifático, de
preferencia no ramificado, con 12 a 24, y prefe-
rentemente 16 a 18, átomos de carbono,

n significa el número 2 o 3, y

p, q y r significan números enteros tales que la suma

p+q+r valga 4 a 12, y preferentemente 6 a 9.



= 8 =

324348

Como compuestos de la fórmula (IV) cabe citar,
a título de ejemplos:

5. - el producto de la reacción de monoalkilpropilendia-
mina cuyo radical alílico corresponde al radical
de los ácidos sebácicos y 8 moles de óxido de etileno y
10. - el producto de la reacción de monoalkilpropilendia-
mina cuyo radical alílico no está ramificado y con-
tiene 16 a 18 átomos de carbono, con 6 moles de óxi-
do de etileno.

Tanto la cuaternización como la esterificación
se efectúan ventajosamente por métodos conocidos, sin que
sea necesaria ninguna separación intermedia.

15. Para la cuaternización pueden utilizarse los
agentes de alquilación y aralkilación halogenados usuales,
como el bromuro de etilo o el cloruro de bencilo; pero se
prefieren como agentes cuaternizantes la cloroacetamida,
la etilenclorohidrina, la etilenbromohidrina, la epiclora-
hidrina o la epibromohidrina, porque su empleo conduce a
20. coadyuvantes tintóreos de propiedades sumamente buenas, so-
bre todo como agentes igualadores para teñir lana no tejida
con colorantes para lana que contengan grupos ácidos.



17

= 9 = 324348

En concepto de ácidos de oxígeno polibásicos para la formación de los ésteres ácidos pueden servir los ácidos policarboxílicos orgánicos, como por ejemplo ácido succínico-ácido sulfónico, o los ácidos de oxígeno inorgánicos polibásicos, como el ácido sulfúrico. En lugar de los ácidos pueden emplearse sus derivados funcionales, como los anhídridos de ácido, los haluros de ácido, los ésteres de ácido o las amidas de ácido. Según una modalidad de realización del invento particularmente preferida, los ésteres ácidos de ácido sulfúrico se preparan directamente en forma de sus sales amónicas calentando las materias de partida con ácido amidosulfónico en presencia de urea. Tanto la curternización como la esterificación parcial se efectúan convenientemente por simple mezcla de los componentes de la reacción, con calentamiento, o ser posible a temperatura entre 50° y 100°C.

Los compuestos poliglicólicos obtenidos según este invento, que contienen tantos grupos amónicos curternarios como grupos de éster ácido o grupos de éster ácido en forma de sal, son compuestos de buena solubilidad en agua y con carácter anfótero manifiesto.

Como ya se ha dicho antes, los nuevos derivados de éter poliglicólico poseen valiosas propiedades técnicas en concepto de agentes igualadores para teñir fibras



nitrogenadas, en particular la lana, con colorantes para lana ácidos, provistos de grupos hidrosolubilizantes, y en especial con colorantes reactivos y colorantes complejos de metal 1:1. Ciertamente es que se han propuesto ya para este fin

5. diversos tipos de derivados de éter poliglicólico provistos de grupos amínicos, como por ejemplo los compuestos poliglicólicos básicos obtenidos por adición, por ejemplo, de 6 a 30 moles de óxido de etileno a monoaminas alifáticas primarias de peso molecular alto, como la oleilamina. Pero estos agentes

10. igualadores conocidos, que se aplican como de costumbre en cantidades de 0,1 a 3% en peso, aproximadamente, y ventajosamente en cantidades de 0,5 a 3% en peso, respecto a la cantidad en peso de género para teñir, no son aptos para emplearlos de modo general con la lana. Mientras que, cuando

15. se emplean los agentes igualadores del tipo indicado en condiciones de equipo ideales, pueden obtenerse tinturas muy iguales, en cambio, cuando se tiñe en condiciones de equipo desfavorables, como en el caso del peinado de lana, y particularmente al teñir hilo de lana en aparatos por el sistema llamado "de teñido en suspensión", con colorantes para

20. lana y en presencia de los citados agentes igualadores, se producen normalmente diversos efectos perturbadores. Así, además de la enojosa aparición de espuma visible, prenden muy pertinazmente a la superficie de la fibra burbujas de

25. aire, que dificultan la penetración uniforme en el género que se ha de teñir y hacen que éste tienda a subir a la



= 11 =

324348

superficie del baño. Esto da por resultado una deformación del material, sobre todo cuando se tiñen bobinas cruzadas.

- Asimismo, los igualadores conocidos aumentan la adhesión de las diversas fibras entre sí, lo que produce una conglutinación más o menos intensa del hilo y conduce a la formación de canales en el género y, por tanto, a la desigualdad. Los igualadores conocidos tienen además la desventajosa propiedad de que al calentar, la mayoría de las veces aún por debajo de la temperatura de ebullición, a causa de la deshidratación se precipitan compuestos de adición de colorante y agente igualador, en gotitas (es el llamado "punto de turbidez"), que son retenidas mecánicamente por el material. Este fenómeno, que se designa como "formación de jarabe" (en inglés "draining effect"), puede dar lugar a tinturas desiguales y poco sólidas.

- Se ha propuesto suprimir estas propiedades desventajosas de los igualadores conocidos mediante la adición de preparados de combinación especiales, como por ejemplo mezclas de aceite de parafina, emulgentes y antiespumantes. Pero el empleo de tales preparados vuelve la operación tintórea complicada y cara.

Por último, se conoce también el empleo, como igualadores para la lana, de compuestos que se obtienen haciendo actuar sobre compuestos poliglicólicos esterifi-



1966

- cables, que contienen en la molécula por lo menos un átomo de nitrógeno básico, un radical lipófilo y una cadena poliglicólica de 4 grupos etoxi por lo menos, agentes de sulfatación o fosfatación y cuaternizando con sulfato de dimetilo un átomo de nitrógeno terciario, por lo menos. Pero los compuestos conocidos de esta composición sólo son utilizables limitadamente como igualadores de los colorantes para lana y además ocasionan una deformación de las bobinas cruzadas.
- 5.
10. Sorprendentemente, los nuevos compuestos poliglicólicos de este invento no muestran ninguno de los inconvenientes antes citados de los igualadores conocidos en la tinción de la lana, de modo que por vez primera se han creado para este fin unos agentes igualadores que, añadidos solos al baño tintóreo, satisfacen todas las exigencias de la práctica y por tanto hacen por primera vez superfluo el empleo conjunto de preparados auxiliares que complican y encarecen la operación tintórea..
- 15.
20. Objeto de este invento es también, por consiguiente, un procedimiento para teñir fibras nitrogenadas, en particular lana, teñibles con colorantes ácidos, para lo cual se tratan estas fibras, en medio acuoso, con colorantes que contienen grupos ácidos hidrosolubilizantes, en particular grupos de ácido sulfónico, en presencia de los
25. nuevos compuestos anfóteros de éter poliglicólico definidos al



= 13 =

324348

principio, en calidad de igualadoras.

Por el procedimiento tintóreo de este invento pueden teñirse las fibras nitrogenadas que admiten la tinción de la manera ordinaria con colorantes ácidos; por ejemplo, seda, fibras de poliamida a base de épsilon-caprolactamo o fibras a base de ácido adípico y hexametilendiamina. Particularmente ventajoso resulta el procedimiento en la tinción de lana, eventualmente mezclada con otras fibras nitrogenadas o no nitrogenadas.

10.

El hilo de lana se tiñe en este caso con colorantes para lana, por los métodos tintóreos usuales para la lana. Entran en consideración los colorantes para lana corrientes, que contengan por lo menos un grupo hidrosolubilizante ácido, es decir, un grupo de ácido carboxílico o

15.

ácido sulfónico no participante en un enlace de complejo metálico, como por ejemplo los colorantes ácidos para lana exentos de metal ligado en complejos; y asimismo los complejos crómicos complejos, provistos de grupos de ácido sulfónico, de colorantes monoazoicos en que 1 átomo de cromo

20.

esté ligado en complejo a 1 molécula de colorante azoico, los colorantes ftalocianínicos provistos de grupos de ácido sulfónico y, en particular, los colorantes reactivos solubles en agua.



- Los colorantes reactivos empleados preferentemente deben tener, por lo menos, un grupo reactivo con las fibras nitrogenadas o un sustituyente reactivo. Por lo demás, pueden pertenecer a las más diversas clases de colorantes; por ejemplo, pueden utilizarse colorantes estilbénicos, colorantes perinónicos, colorante de imida de ácido peridicarboxílico, colorantes nitro, colorantes trifenilmetánicos, ftalocianinas y, sobre todo, los colorantes azoicos y antraquinónicos ácidos y tanto
5. los colorantes monoazoicos o poliazoicos desmetalizados como los metalizables y los metalizados que presentan agrupaciones o un sustituyente capaces de reaccionar con las fibras nitrogenadas. Los colorantes contienen por lo menos un grupo hidrosolubilizante ácido y por lo general dos o
10. más de ellos, y se obtienen normalmente resultados muy buenos con los colorantes que presentan tres grupos de ácido sulfónico.
- 15.

- Entre los grupos o sustituyentes reactivos que se han citado para los colorantes reactivos cabe señalar, por ejemplo, el grupo etilenimido, los grupos epoxi, la agrupación vinílica en un grupo de vinilsulfona o en el radical de ácido acrílico y, sobre todo, los sustituyentes lábiles que se disocian fácilmente con arrastre del par de electrones de enlace.
- 20.

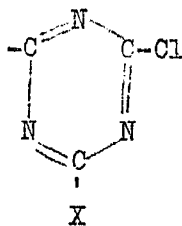


= 15 =

324348

- En concepto de sustituyentes lábiles disocia-
bles con arrastre del par de electrones de enlace cabe ci-
tar, por ejemplo, los grupos de éster de ácido fosfórico
o sulfúrico ligados alifáticamente, los grupos sulfoniloxi
5. ligados alifáticamente y, sobre todo, los átomos de haló-
geno, en particular un átomo de cloro móvil. De convenien-
cia, estos sustituyentes lábiles se hallan en posición
gamma o beta de un radical alifático ligado a la molécula
de colorante directamente o por medio de un grupo amino,
10. sulfónico o sulfonamido; en los colorantes reactivos que
contienen como sustituyentes lábiles átomos de halógeno,
estos átomos de halógeno sustituíbles pueden hallarse tam-
bién en un radical acílico alifático (por ejemplo, en la
posición beta de un radical propionílico), de preferen-
15. cia, en un anillo heterocíclico; en este último caso entran
en consideración tanto los colorantes que presentan un a-
nillo heterocíclico monohalogenado, por ejemplo un radical
1,3,5-triazínico monoclorado como el radical 1,3,5-triací-
nico de la fórmula

20.





donde

X significa un radical alquílico, arílico, aralquílico, alquilmercaptico o arilmercaptico, y en particular un grupo amínico (eventualmente, substituído) o un grupo oxi (de preferencia, substituído),

5.

como los colorantes con un radical diclorotriazínico o los colorantes con un radical dicloropirimidínico. Asimismo entran en cuenta los colorantes reactivos con grupos alfa-bromo- o cloro-acrilamínicos provistos de radicales de

10.

2,3-dicloroquinoxilinoilo, dihalogen-ftalacina, dicloropiridazona, 2-cloro-tiazol o sulfona de ácido propiónico o radicales de las fórmulas $\text{CH}_2\text{-NH-OC-alkil-dihalógeno}$, $\text{-CH}_2\text{-NH-OC-alkenil-halógeno}$ o $\text{-NH-SO}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-SO}_3\text{H}$.

15.

Los colorantes reactivos del tipo que se ha indicado en lo que precede pueden sintetizarse por métodos ya de sí conocidos; por ejemplo, a partir de componentes colorantes que, por métodos ya conocidos, incluyen en la molécula del colorante los substituyentes lábiles que se han mencionado, o respectivamente el radical que presenta tales substituyentes lábiles, después de la síntesis de colorante. Así, por reacción de colorantes azoicos o antraquinónicos que contienen un grupo reactivo -OH , -SH o,

20.

sobre todo, -NH_2 , por ejemplo con cloruro de cloroacetilo,



= 17 =

324348

5. con cloruro de beta-bromo- o beta-cloro-propionilo, con anhídrico de ácido cloropropiónico, con cloruro de tricianógeno o con productos primarios de condensación de cloruro de tricianógeno que contienen dos átomos de cloro y, en lugar del tercer átomo de cloro del cloruro de tricianógeno, un radical orgánico, se obtienen colorantes reactivos que contienen todavía un átomo de cloro sustituible. Los colorantes reactivos de esta índole que presentan un grupo oxi sulfonilado pueden sintetizarse, por
10. ejemplo, haciendo reaccionar 1 mol de un colorante que presenta un grupo oxialkílico (por ejemplo, un grupo de N-oxialquilamida de ácido sulfónico o de ácido beta-oxialquilsulfónico) con 1 mol, por lo menos, de un haluro de ácido sulfónico orgánico (por ejemplo, cloruro de ácido p-toluensulfónico, cloruro de bencensulfónilo o cloruro de etansulfonilo) o con ácido sulfúrico o clorosulfónico concentrado, de tal modo que se acile el grupo oxi.
- 15.

20. Las cantidades de las materias que en este procedimiento tintórico han de agregarse a los baños tintóreos acuosos pueden variar dentro de amplios límites. La cantidad de colorante se determina, como es natural, según la intensidad de colorido que se desee. Es recomendable ajustar la cantidad del compuesto nitrogenado entre 0,25 y 6% y preferentemente entre 0,5 y 3%, respecto al peso de lana.
- 25.



1966

= 18 =

324348

Sin embargo, la cantidad de compuesto nitrogenado debe ser por lo menos de 1/4% (igualmente respecto al peso de fibra), aún para las tinturas claras en las que se emplea menos del 1% de colorante (respecto al peso de fibra).

5.

Resulta conveniente, además, teñir en medio ácido de modo que el pH del baño tintórico sea aproximadamente de 2 a 6. Este pH puede ajustarse mediante adición de ácido acético y, si se quiere, también por adición de ácido fórmico o ácido sulfúrico. Es asimismo recomendable añadir al baño tintórico sulfato sódico.

10.

Como es costumbre general cuando se tiñen fibras nitrogenadas, en particular lana, se actúa a temperatura elevada, de conveniencia empezando la operación tintórica propiamente dicha a unos 50-80°C, calentando hasta 70-80°C o hasta la temperatura de ebullición y prosiguiendo y terminando la operación a esta temperatura.

15.

Para que la acción del compuesto nitrogenado se desarrolle con seguridad desde el principio, es recomendable introducir el género en el baño, que contiene el ácido, eventualmente sulfato sódico y además el agente auxiliar, o sea el compuesto nitrogenado, a la temperatura ambiente o, a lo sumo, a temperatura moderadamente elevada, calentar el baño tintórico y añadir en caliente (por ejem-

20.



324348

plo, a 50-80°C) el colorante en forma de una solución acuosa.

En los ejemplos que siguen, las partes significan, en tanto no se indique otra cosa, partes en peso, y los porcentajes, porcentajes en peso.

5.

EJEMPLO 1.

Se calientan a temperatura de 60 a 65°C, 580 partes (1 mol) del aducto de 1 mol de una amina grasa obtenible en el comercio (amina de sebo), que contiene 35% de hexadecilamina, 25% de octadecilamina y 45% de octadecenilamina, y unos 7 moles de óxido de etileno.

10.

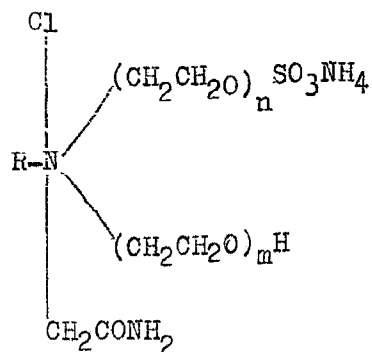
Agitando, se introducen en 30 minutos 145 partes de clorcacetamida y luego, en 15 minutos, 107 partes de urea y, en 30 minutos más, 107 de ácido amidosulfónico. A continuación se calienta en 1 hora hasta 95°C y se agita durante 6 horas a temperatura de 95 a 98°C, se disuelve la mezcla en 600 partes de agua y se obtiene una solución al 50% aproximadamente (= preparado A), que contiene el compuesto

15.



= 20 =

324348



n+m : por término medio = 7

5. donde

R significa el radical hidrocarburo de la amina de sebo.

EJEMPLO 2.

10. Se calientan a 90°C 580 partes (1 mol) del aducto de 1 mol de una amina grasa corriente en el comercio, que contiene 35% de hexadecilamina, 25% de octadecilamina y 45% de octadecenilamina, y unos 7 moles de óxido de etileno.

15. Agitando, se añaden en unos 15 minutos 120 partes de etilenclorehidrina y se cuaterniza durante 24 horas a 120°C. Luego se trata, a unos 60°C, con 107 partes de urea y 107 de ácido amidosulfónico y se prosigue

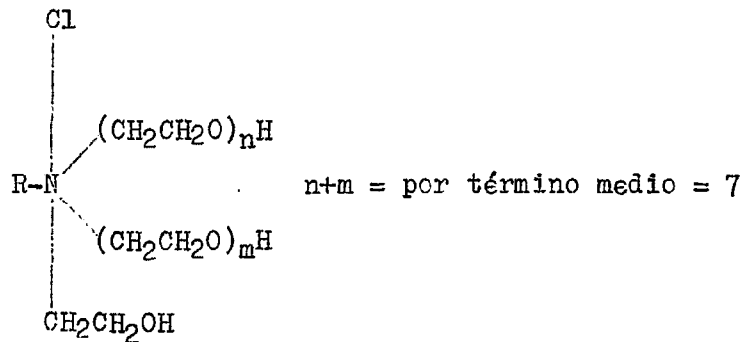


= 21 =

324348

otras 6 horas a unos 95°C. Se disuelve el contenido del recipiente de reacción en 600 partes de agua y se obtiene una solución al 50% (= preparado B) que contiene la sal amónica del éster monosulfúrico del compuesto

5.



donde

R significa el radical hidrocarburo de la amina de sebo.

EJEMPLO 3.

10.

368 partes (1 mol) de una alkilpropilendia-
mina de la fórmula R-HN-(CH₂)₃-NH₂ (en la que R significa
el radical hidrocarburo correspondiente a la amina de grasa



= 22 =

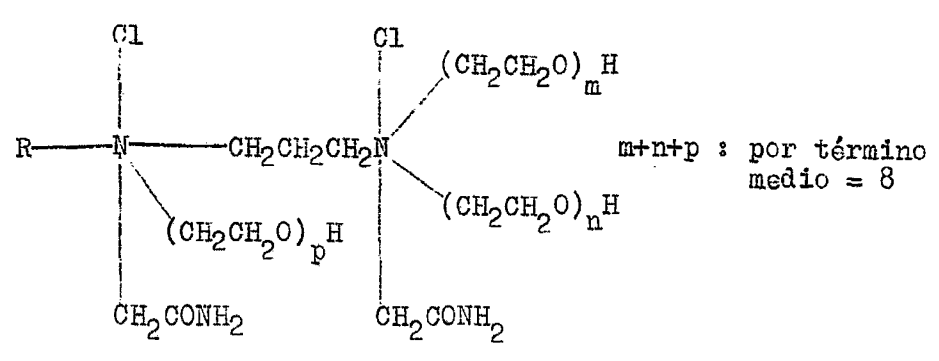
324348

de soja), corriente en el comercio, se hacen reaccionar con 352 partes (8 mclcs) de óxido de etileno.

Se calientan a temperatura de 60 a 65°C 144 partes (1/5 de la cantidad obtenida), del aducto, se añaden

- 5. 50 partes de clorcacetamida en 30 minutos y agitando y se mantiene durante 10 horas la temperatura de 95 a 100°C. Después del enfriamiento hasta 60°C, se trata la mezcla en 15 minutos con 22,4 partes de urea y, en 30 minutos, con 22,4 partes de ácido amidosulfónico. A continuación se
- 10. mantiene la mezcla, durante 6 horas, a temperatura de 95 a 98°C y se la disuelve en 290 partes de agua. Se obtiene una solución al 40% (preparado C) que contiene la sal amónica del éster monosulfúrico ácido del compuesto

15.





324348

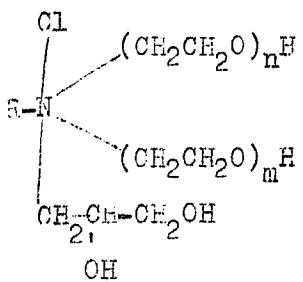
donde

R significa el radical de la amina de grasa de soja.

EJEMPLO 4.

- Se procede del mismo modo que en el ejemplo 1, pero se reemplaza la clorcacetamida por la misma cantidad
5. (145 partes) de epiclorchidrina. Se obtiene una solución al 50% aproximadamente (= preparado D) que contiene la sal amónica del éster monosulfúrico del compuesto

10.



n+m : por término medio = 7

donde

15.

R significa el radical hidrocarburo de la amina de sebo.



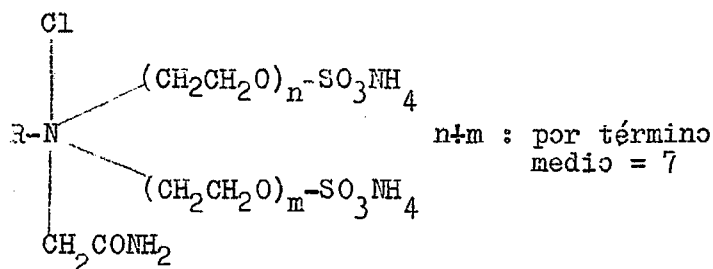
= 24 =

324348

EJEMPLO 5.

5. A 500 partes del aducto que se ha descrito en el ejemplo 1, párrafo primero, se añaden agitando y a temperatura de 60 a 65°C 93,5 partes (1 mol) de cloroacetamida y luego se mantiene la mezcla durante 24 horas en baño de agua hirviente.

10. A temperatura de 60 a 65°C, se agregan a continuación 214 partes de urea y 214 partes de ácido amidosulfónico y se esterifica durante 6 horas en baño de agua hirviente. Luego se disuelve el producto en 440 partes de agua, con lo que se obtiene una solución al 50% aproximadamente (= preparado E) que contiene el compuesto



donde

15. R significa el radical de la amina de sebo.



= 25 =

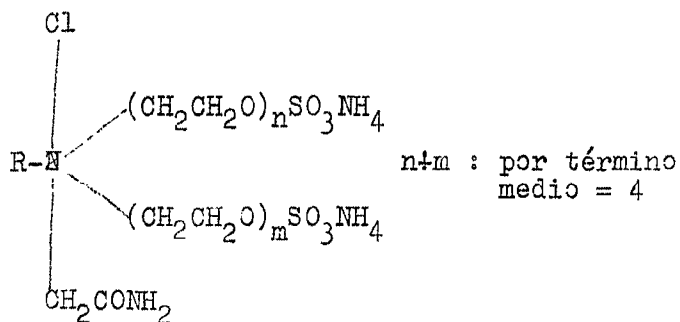
324348

EJEMPLO 6.

Se cuaternizan a temperatura de 100 a 105°C, durante 6 horas y con 145 partes de cloroacetamida, 480 partes (1 mol) del aducto de 1 mol de una amina de sebo

5. obtenible en el comercio, que contiene 35% de hexadecilamina, 25% de octadecilamina y 45% de octadecenilamina, y 4 moles de óxido de etileno. Luego se añaden, a 60°C, 107 partes de urea y 214 partes de ácido amidosulfónico y se esterifica durante 6 horas a temperatura de 100 a 105°C.

10. A continuación se disuelve la mezcla en 660 partes de agua y se obtiene una solución al 40% (= preparadp F) que contiene el compuesto de la fórmula



15. donde

R significa el radical de la amina de sebo.

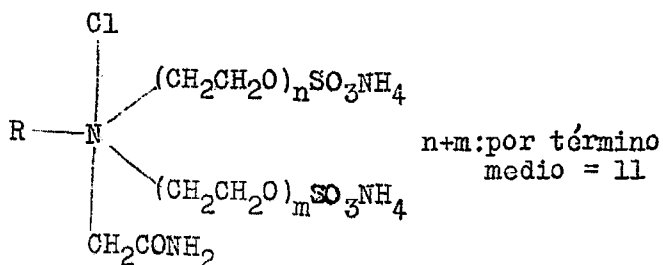


324348

EJEMPLO 7

Se procede de la misma manera que en el ejemplo 6, pero se emplean 795 partes (1 mol) del aducto de amina de sebo y 11 moles de óxido de etileno. Después de cuaternizar y esterificar, se disuelve el producto en 1220 partes de agua, con lo que se obtiene una solución al 50 % aproximadamente (= preparado G) que contiene el compuesto

10.



15.

donde

R significa el radical de la amina de sebo.

EJEMPLO 8

Se cuaternizan con 145 partes de cloroacetamida y a temperatura de 100 a 105° C, durante 12 horas, 665 partes (1 mol) de un aducto de 1 mol de una amina grasa obtenible en el comercio, que contiene alrededor de 10 %

20.

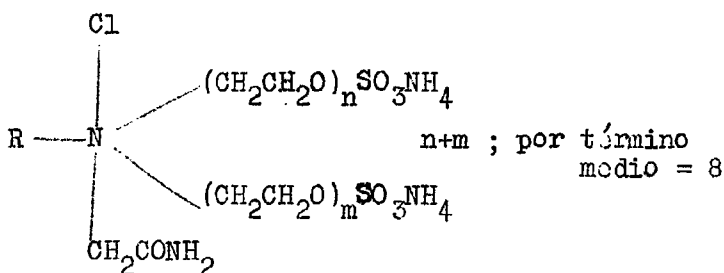


= 27 =

324348

- de estearilamina, 55 % de araquidilamina y 35 % de behenilamina, y 8 moles de óxido de etileno. Se añaden gradualmente, a 80° C, 107 partes de urea y 214 partes de ácido amidosulfónico y se esterifica durante 6 horas a temperatura de 100 a 105° C. Luego se disuelve el producto en 760 partes de agua y se obtiene una pasta al 50% aproximadamente (= preparado H) que contiene el compuesto
- 5.

10.



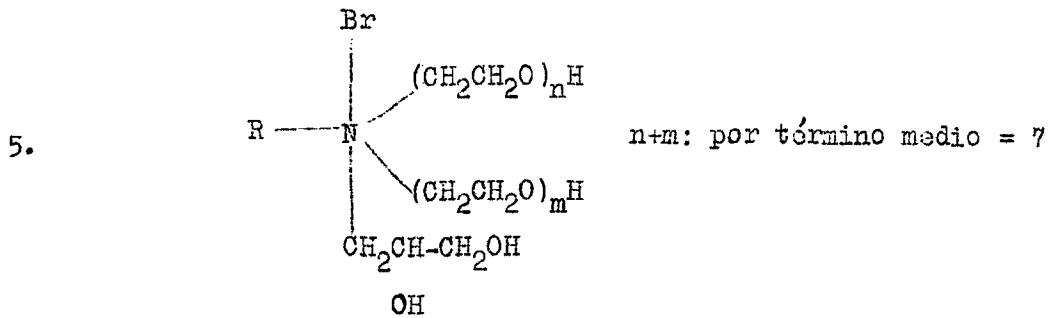
15. donde R significa el radical de la amina de sebo.

EJEMPLO 9

- Se procede como en el Ejemplo 1, pero reemplazando la cloroacetamida por 196 partes de epibromohidrina. Después de la reacción con epibromohidrina y ácido amidosulfónico, se añaden 635 partes de agua y se obtiene así una solución al 50% aproximadamente (= preparado I) que
- 20.



contiene la sal amónica del éster monosulfúrico del compuesto.



donde

10. R significa el radical hidrocarburo de la amina de soho.

EJEMPLO 10

15. Se procede como en el Ejemplo 2, pero se reemplaza la etilenclorohidrina por 188 partes de etilenbromohidrina y se custerniza durante 24 horas a temperatura de 105 a 110° C.

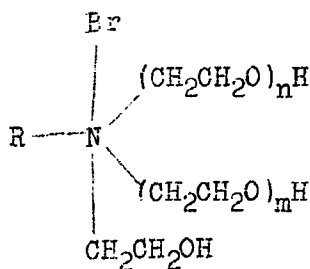
Se obtiene de este modo una solución al 50 % aproximadamente (= preparado K) que contiene la sal amónica del éster monosulfúrico ácido del compuesto

= 29 =



324348

17



n+m : por término medio = 7

5.

donde

R significa el radical hidrocarburo de la amina de sebo.

EJEMPLO 11

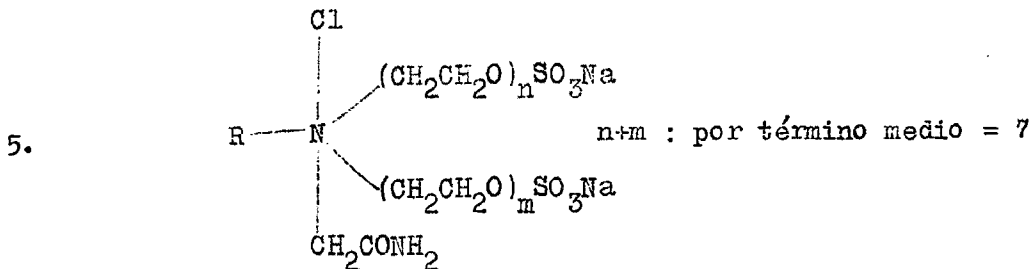
10. 580 partes del aducto que se ha descrito en el Ejemplo 1, párrafo primero, se cuaternizan durante 12 horas con 145 partes de cloroacetamida, a temperatura de 100 a 105°C, y luego se disuelven en 500 partes de piridina anhidra.
15. La solución obtenida se agrega despacio y agitando a una solución, preparada a 5°C, de 256 partes de ácido clorosulfónico en 1400 partes de piridina anhidra. Se prosigue luego durante 3 horas a temperatura de 40 a 45°, se neutraliza a temperatura de 20 a 30°C con lejía de sosa cáustica al 30 %, se filtra por succión y se expulsan del filtrado, mediante destilación en vacío, las porciones volátiles. Se disuelve el residuo en
- 20.



= 30 =

324348

820 partes de agua y se obtiene un producto (= preparado
L) que contiene alrededor de 50 % del compuesto



10. donde

R significa el radical de la amina de sebo.

EJEMPLO 12

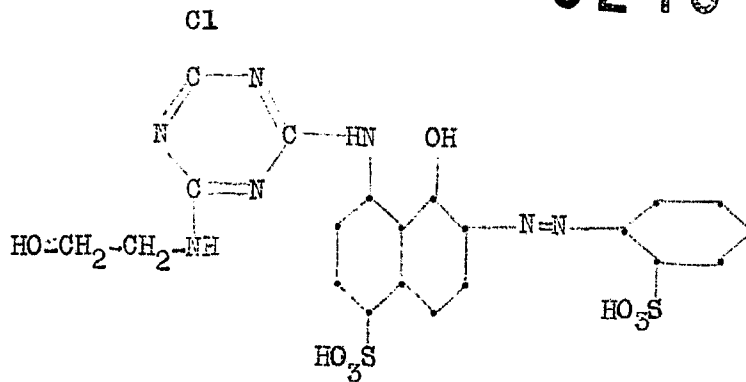
580 partes (1 mol) del aducto que se ha descrito en el Ejemplo 1, párrafo primero, se cuaternizan con

15. 122 partes de cloroacetamida a temperatura de 95 a 100° C, durante 24 horas. A 80° C, se agregan luego 108 partes de anhídrido de ácido maleico, en 30 minutos, y se mantiene a continuación la temperatura durante 30 minutos a 100° C y durante 30 minutos más a 120° C. Después se añaden, a 95-

20. 100° C, 780 partes de agua y 200 partes de sulfito sódico y se prosigue una hora más a temperatura de 95 a 100° C. Se obtiene una pasta (= preparado M) que contiene alrede-



324348



5.

Se aumenta la temperatura, en 45 minutos, hasta la ebullición y se tiñe a esta temperatura durante 1 hora. Luego se enfría, se enjuaga en frío y se seca. Se obtiene una tinte roja uniforme.

10.

Durante la tinción no se presentan, por las particulares propiedades del preparado A, ninguna deformación del paquete de material, ninguna formación de canales, ninguna espuma ni ninguna flotación del género para teñir.

15.

Los hilos de peinado fino no propenden al afieltramiento.

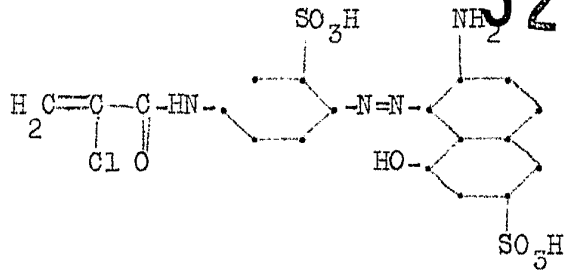
El compuesto de adición preparado A-colorantes reactivos es soluble en agua en todo tiempo. No se producen por lo tanto precipitaciones ni fenómenos de deshidratación (la llamada "formación de jarabe").

20.

Resultados semejantes se obtienen con los colorantes de las fórmulas siguientes:

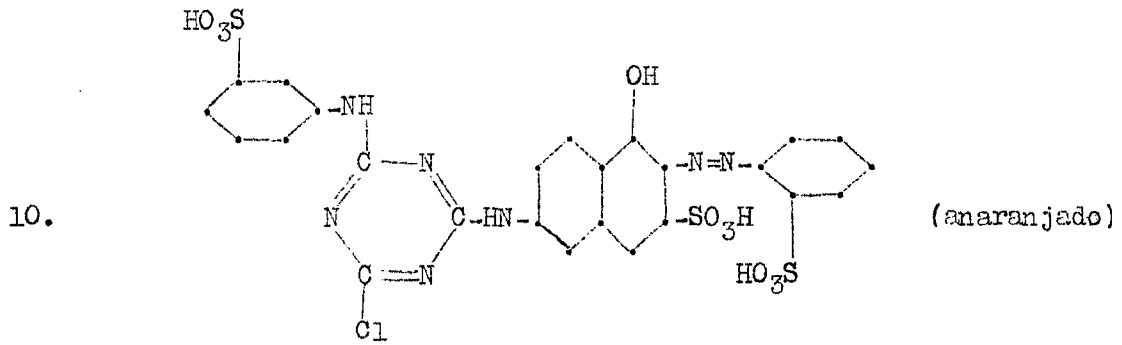


324348



(rojo)

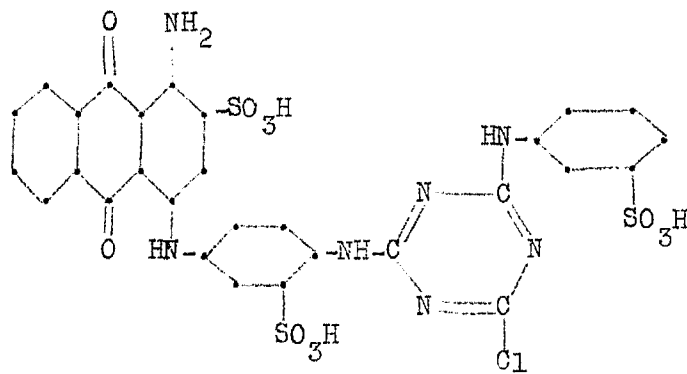
5.



10.

(anaranjado)

15.



(azul)

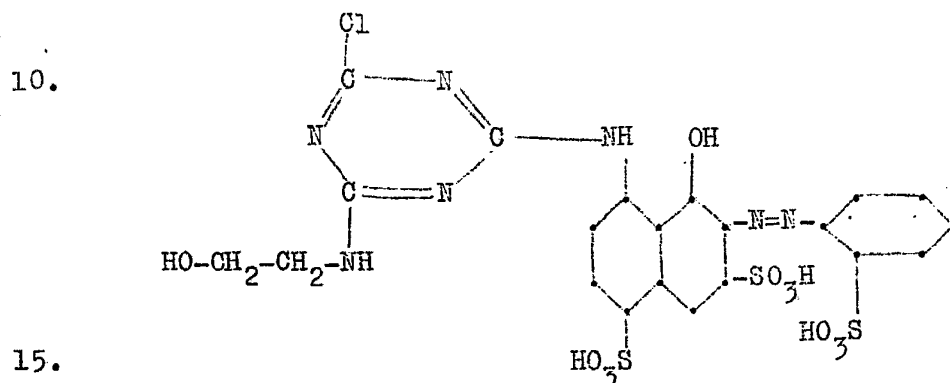
20.



1958

EJEMPLO 14

En un aparato para teñir bobinas cruzadas, se humectan a 50° C con 1500 litros de agua, durante 10 minutos, 100 kg de bobinas cruzadas de hilo de lana previamente clorado. Se agregan luego 3 kg de ácido acético al 80%, 10 kg de sulfato sódico cristalizado, 1,5 kg del preparado B compuesto según el Ejemplo 2 y 3 kg del colorante rojo de la fórmula



Se aumenta la temperatura en 60 minutos hasta la ebullición y se hierve durante 1 hora. Cortado el vapor, se añaden al baño tintóreo 3,2 kg de amoníaco al 25 % y se trata el género durante 20 minutos en el baño que se va enfriando. A continuación se enjuaga a fondo y, en el último baño de en-



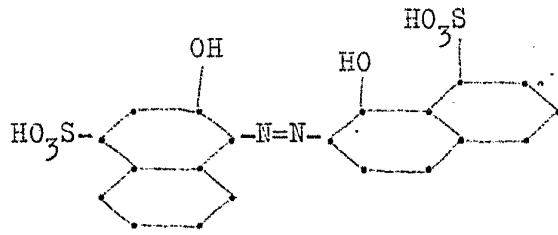
juegue, se acidifica durante 10 minutos con 2 kg de ácido fórmico al 85 %. Después se desaguan y secan las bobinas cruzadas. Resulta una tintura de color rojo brillante, sólida.

5. Durante el proceso tintóreo no se presenta espuma ni se deforman las bobinas cruzadas. Tampoco se produce ningún trastorno de la circulación del líquido por formación de canales, de modo que la igualación es perfecta.

- Se logran también resultados ventajosos si en este ejemplo se emplea, en lugar del preparado B, la misma cantidad del preparado A (Ejemplo 1), C (Ejemplo 3), D (Ejemplo 6).

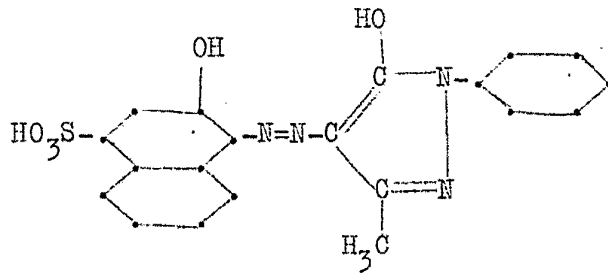
EJEMPLO 15

15. En una tina de aspadera se humectan en 4000 litros de agua a 50° C 4 piezas de tejido de lana de un peso total de 100 kg. Luego se añaden al baño 5 kg de ácido sulfúrico al 98 %, 10 kg de sulfato sódico cristalizado, 2 kg del preparado C compuesto según el Ejemplo 3 y 0,46 kg del complejo crómico 1:1 del colorante de la fórmula



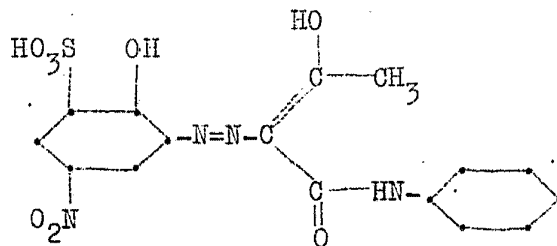
(azul)

5. 0,40 kg del complejo crómico 1:1 del colorante de la fórmula



(rojo) y

10. 0,21 kg del complejo crómico 1:1 del colorante de la fórmula



(Amarillo)

15.



5. Se calienta en 45 minutos hasta la temperatura de ebullición y se hierve durante 1 hora. A continuación se enfría despacio por aflujo de agua fría, se enjuaga a fondo, se centrifuga y se seca. Resultan unas piezas de matiz gris, con buena igualdad superficial y de las fibras, Durante la tinción las piezas no tienden a flotar, sino que se hallan siempre dentro del líquido tintóreo (salvo, naturalmente, durante el paso por la aspedera). Tampoco se produce precipitación ninguna.

10. EJEMPLO 16

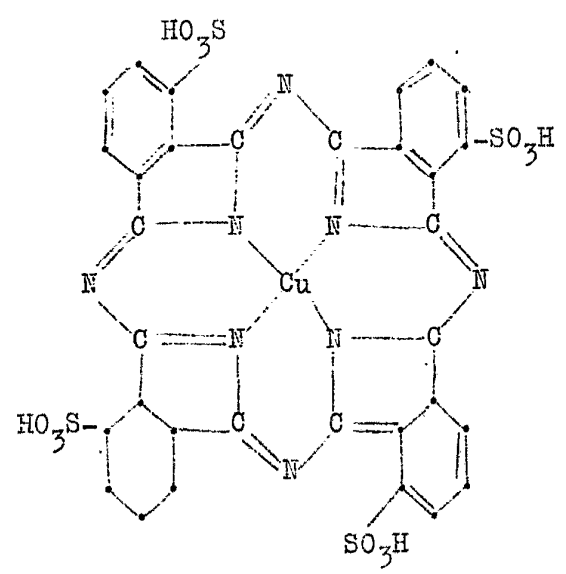
15. En un aparato de circulación se humectan en 2000 litros de agua a 50° C 100 kg de lana suelta (copos). Luego se añaden 2 kg de ácido acético glacial, 10 kg de sulfato sódico cristalizado, 2 kg del preparado D compuesto según el Ejemplo 4 y 1 kg del colorante azul de la fórmula

324348



= 38 =

5.



10.

Se calienta en 60 minutos hasta la temperatura de ebullición y se hierve durante 60 minutos. A continuación se enjuaga bien y se seca. Resulta una tintura azul turquesa, igual y de buenas propiedades de solidez. Durante la tinción no se produce ninguna espuma molesta. Dado que

15.

en virtud del comportamiento peculiar del preparado D no se forman canales en el paquete de material, la igualación es excelente.

EJEMPLO 17

20.

En un aparato para teñir bobinas cruzadas se depositan 100 kg de bobinas cruzadas de hilo de lana limpio.



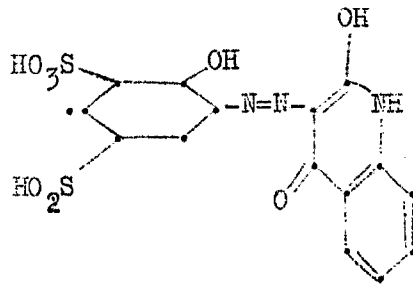
En el depósito complementario de este aparato se prepara el baño siguiente: Se introducen

- 1200 litros de agua a 50° C y luego se añaden
- 5 kg de sulfato sódico,
5. 2 kg de ácido acético glacial,
- 1 kg del colorante de la fórmula indicada
en el Ejemplo 16 y, por último
- 1 kg del preparado D.

- Se hace circular este baño tintóreo por el
10. aparato para teñir bobinas cruzadas, se calienta en 40 minutos hasta la temperatura de ebullición y se hierve durante 1 hora. Luego se enjuaga a fondo y se seca. Se obtiene una tintura azul turquesa, igual y de buenas propiedades de solidez. Durante la tinción las bobinas cruzadas no se deforman, ni se producen canales en el material.
- 15.

EJEMPLO 18

- En un aparato para bobinas cruzadas se humectan en 2000 litros de agua a 50° C, durante 10 minutos, 100 kg de hilo de lana en forma de bobinas cruzadas. Luego se
20. añaden 6 kg de ácido sulfúrico al 96 %, 10 kg de sulfato sódico cristalizado, 1 kg del preparado A compuesto según el Ejemplo 1 y 1 kg del colorante rojo de la fórmula



Complejo crómico 1:1

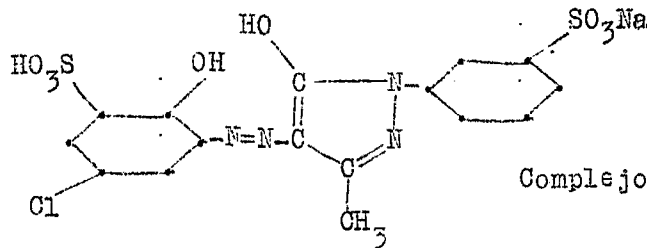
5.

Se aumenta la temperatura en 30 minutos hasta 80° C y se tiñe a esta temperatura durante 1 hora. A continuación se enjuaga y se amortigua con acetato sódico. Resulta una tintura roja, igual y sólida, de hilo de lana. Las bobinas cruzadas no se deforman.

10.

En lugar del preparado A pueden emplearse también los preparados F y L. Asimismo son utilizables con el mismo buen resultado los colorantes de las fórmulas siguientes:

15.



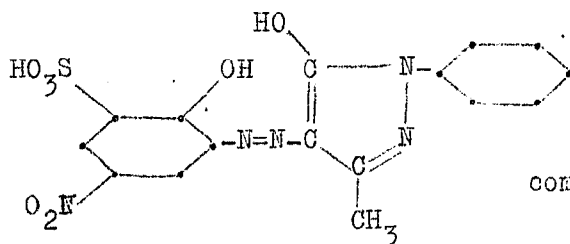
Complejo crómico 1:1

(rojo)

32434817



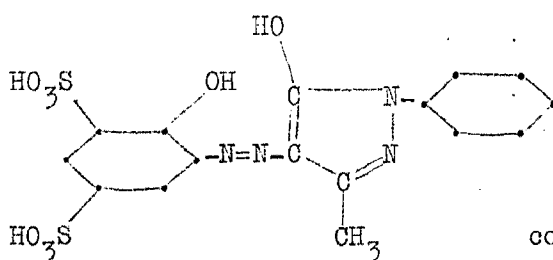
= 41 =



complejo crómico 1:1

(orange)

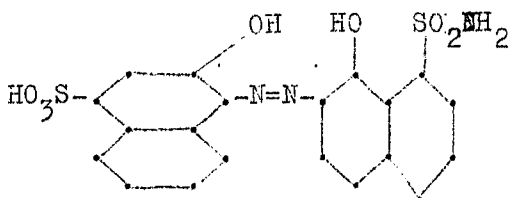
5.



complejo crómico 1:1

(anaranjado)

10.



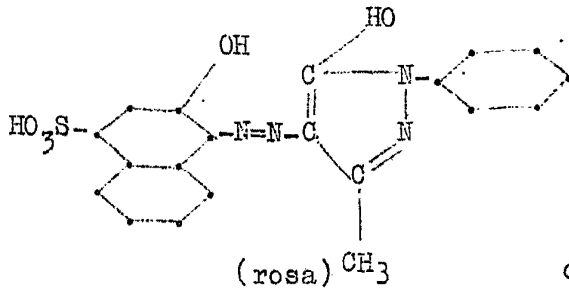
complejo crómico 1:1

(azul)

15.

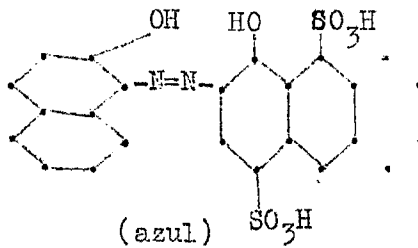


324348



complejo crómico 1:1

5.



complejo crómico 1:1

10.

EJEMPLO 19

En un aparato para teñir bobinas cruzadas se humectan en 1500 litros de agua a 50° C, durante 10 minutos, 100 kg de hilo de lana en forma de bobinas cruzadas. Luego se efectúa la adición de 5,5 kg de ácido sulfúrico al 96 %, 10 kg de sulfato sódico cristalizado, 1 kg del preparado G compuesto según el Ejemplo 7 y 2 kg de uno de los colorantes del Ejemplo 18.

15.

Se aumenta la temperatura en 50 minutos hasta la ebullición, se hierve durante 1 hora y a continuación se enjuaga a fondo. Se obtiene una tintura azul, sólida e i-

20.

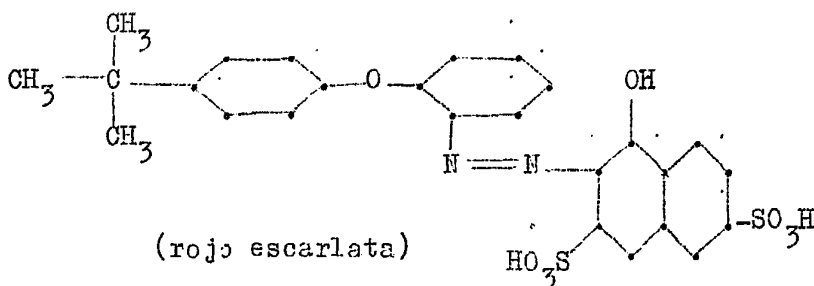


gual, de hilo de lana. Las bobinas cruzadas no se deforman durante la operación de teñido. En lugar del preparado G pueden emplearse también los preparados H y M.

EJEMPLO 20

5. En un aparato para teñir en madejas se humectan previamente durante 10 minutos 100 kg de hilo de lana en 2000 litros de agua, con adición de 2 kg de ácido acético al 80% y 1 kg del preparado A. Luego se efectúa la adición de 1 kg del colorante de la fórmula

10.

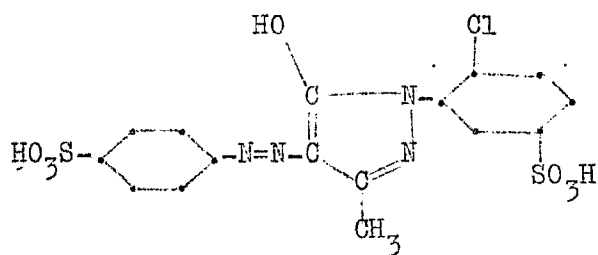


15. Se aumenta la temperatura an 30 minutos hasta 70° C y se tiñe durante 60 minutos a esta temperatura. A continuación se enjuaga y se seca. Resulta una tintura roja, igual y sólida, de hilo de lana. El colorante anterior puede reemplazarse también por los colorantes de las fórmulas:

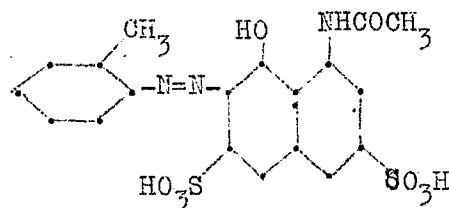


= 44 =

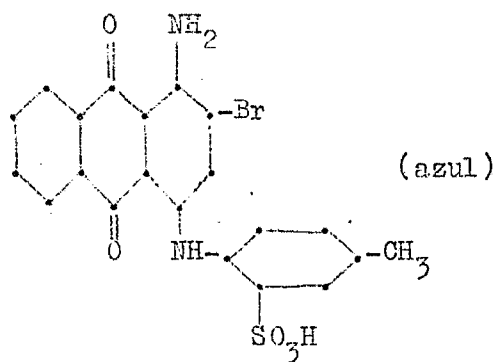
324348



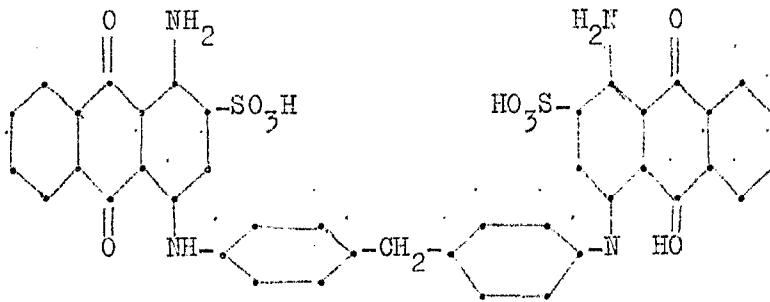
5. (amarillo)



10. (rojo)

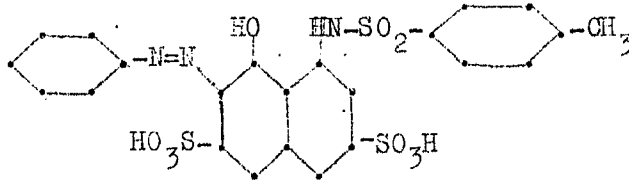


15. (azul)



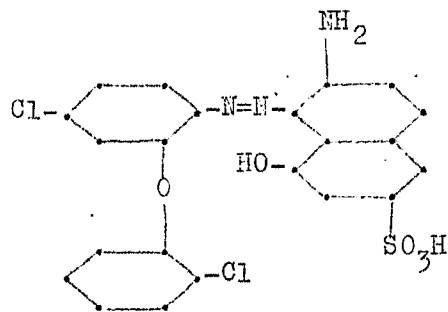
5.

(azul)



10.

(rojo)



15.

(rojo)

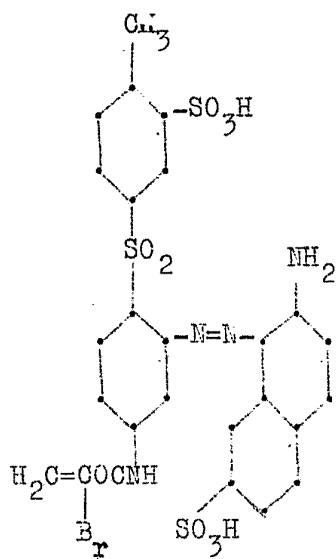
= 46 =

324348



EJEMPLO 21

En un aparato para teñir en madejas de un solo piso se humectan previamente durante 10 minutos 100 kg de hilo de lana en 2000 litros de agua a 50°C, con adición de 2 kg de ácido acético al 80 %, 10 kg de sulfato sódico cristalizado y 2 kg del preparado J. Luego se efectúa la adición de 1 kg del colorante reactivo de la fórmula

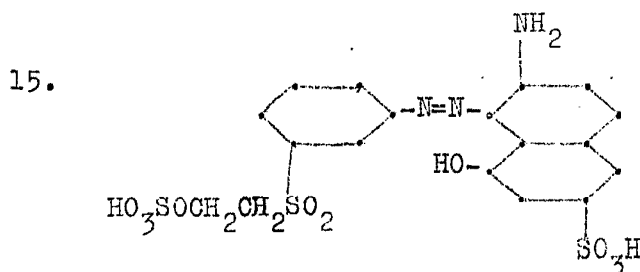
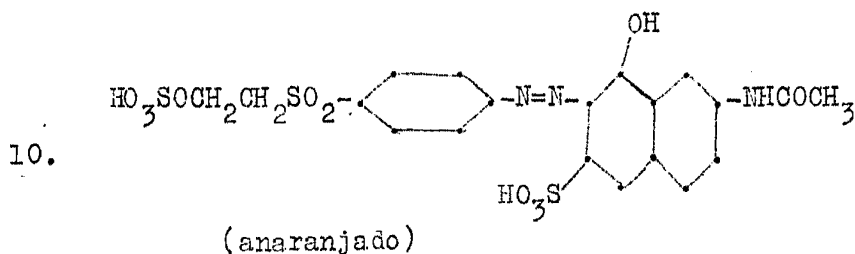


(rojo)

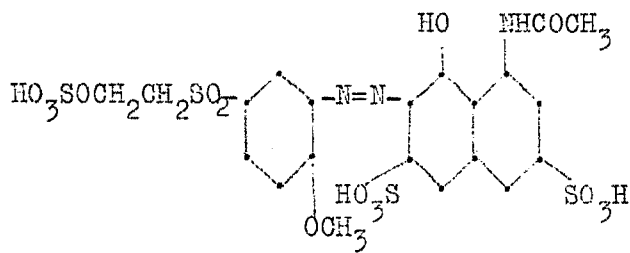


Se calienta en 40 minutos hasta ebullición, se hierve durante 1 hora, se añaden 3 kg de amoníaco al 25 %, se trata el género durante 20 minutos en el baño en enfriamiento, se enjuaga y, en el último baño de enjuague se acidifica con 1 kg de ácido fórmico al 85%.

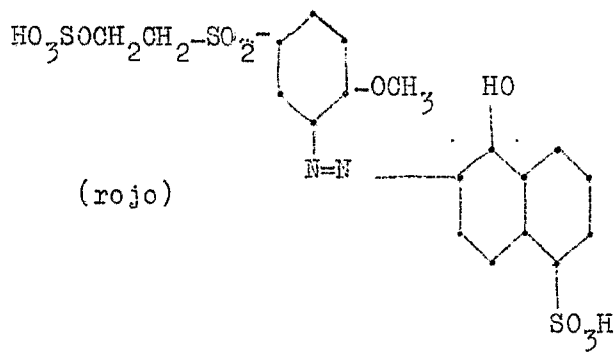
Resulta una tintura roja sólida, viva e igual de la lana. En lugar del colorante anterior pueden utilizarse también los colorantes siguientes:



20. (rojo)

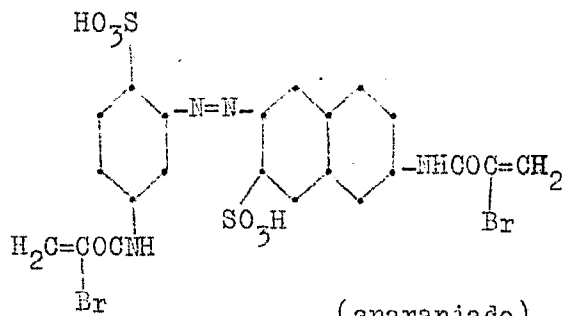


5. (rojo)



(rojo)

10.



15.

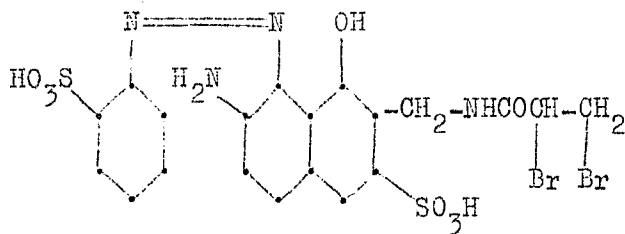
(anaranjado)



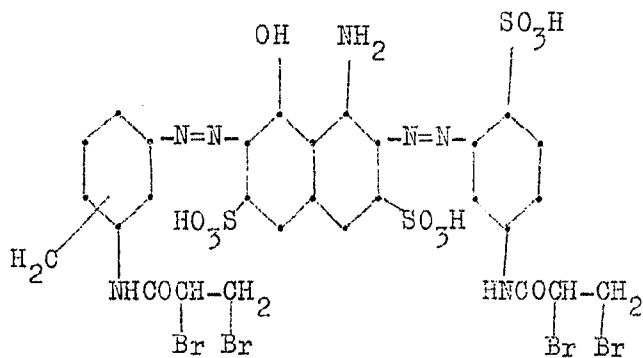
1964

= 49 =

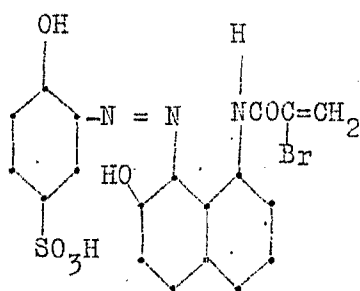
324348



(rojo)



(azul)



(gris)

complejo cromoico 1:1



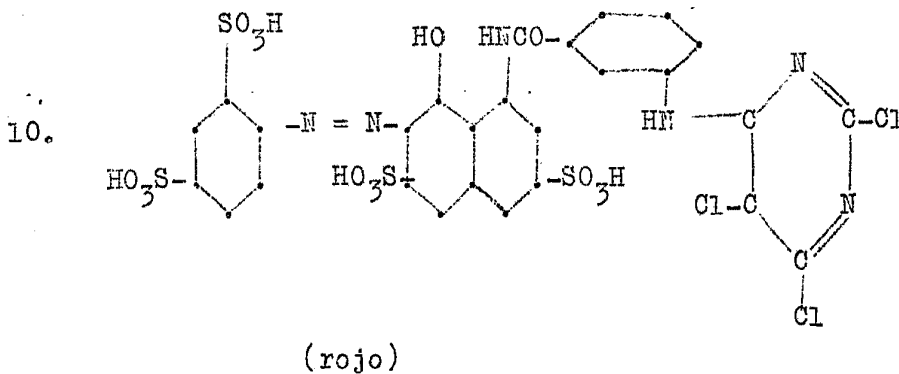
1500

= 50 =

324348

EJEMPLO 22

En un aparato para teñir bobinas cruzadas se humectan previamente a 50° C, durante 10 minutos, 100 kg de bobinas cruzadas en 2000 litros de agua, con adición de 2 kg del preparado K, 2 kg de ácido acético al 80 % y 10 kg de sulfato sódico cristalizado. A continuación se añaden 2 kg del colorante de la fórmula



15. Se calienta en 30 minutos hasta ebullición y se hierve durante una hora, luego se enjuaga y se seca. Resulta una tintura igual y sólida del hilo de lana. Durante la tinción, las bobinas cruzadas no se deforman.

= .. =



1966

324348

REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de las solicitudes de patentes suizas núms. 3812/65 del 18.3.65; 10691/65 del 29.7.65;

5. del 21.2.66, existiendo en ellas unidad de invención

1. Procedimiento para la síntesis de compuestos poliglicólicos anfóteros, que se caracteriza en que compuestos poliglicólicos que contienen:

10.) un hidrocarburo alifático con 12 a 24 átomos de carbono, ligado al nitrógeno
) grupos $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_k-\text{H}$ (donde k significa un número entero positivo y existen en total de 4 a 12 grupos $-\text{CH}-\text{CH}-\text{O}$ en la molécula) ligados al nitrógeno y

15.) grupos amínicos exclusivamente terciarios se cuaternizan, de una parte, con compuestos de halógeno orgánicos y se esterifican, de otra parte, en un grupo $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ por lo menos, convirtiéndolos en ésteres ácidos derivados de un ácido de oxígeno por lo menos bibásico.

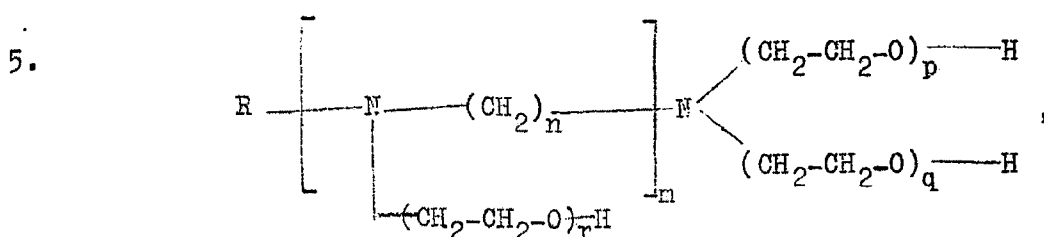


1960

= 52 =

324348

2. Procedimiento según la reivindicación 1, que se caracteriza en que compuestos poliglicólicos nitrogenados, de la fórmula



10. en la que

R significa un radical hidrocarburo alifático con 12 a 24 átomos de carbono, de preferencia no ramificado,

m significa el número 0 o 1,

15. n significa el número 2 o 3 y

p, q y r significan números enteros tales que la suma

p+q+r valga de 4 a 12,

se someten, por el orden de succión que se quiera, de una parte a cuaternización con compuestos de halógeno orgánicos

20. y, de otra parte, a esterificación, en un grupo $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$

por lo menos, convirtiéndolos en ésteres ácidos que se derivan de un ácido de oxígeno por lo menos bibásico.

324348

324348



5. 3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 y 2, que se caracteriza por emplearse, en concepto de agente de cuaternización, cloroacetamida, etilenclorohidrina, etilenbromohidrina, epiclorohidrina o epibromohidrina.

4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, que se caracteriza por esterificarse por lo menos un grupo $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$, convirtiéndolo en grupo ácido de éster sulfúrico.

10. 5. Procedimiento según la reivindicación 4, que se caracteriza por efectuarse la esterificación con ácido amidosulfónico.

6. Procedimiento para la síntesis de compuestos poliglicólicos anfóteros.

15. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 53 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 17 de Marzo de 1966

p.a.

JAI ME ISERN

P. P.

Firmado: JOSE RODRIGUEZ