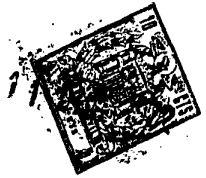


409508

409508



PATENTE DE INVENCION
=====

Ref: Fall 161/171.

f.e. 26-7-75

Int. Cl.²: D06P

Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento de obtención de emulsionantes para limpiar, batanar, teñir y blanquear en disolventes orgánicos.

=====

Solicitante: CHEMISCHE FABRIK PFERSEE GMBH, entidad alemana, residente en Färberstrasse 4, 8900 Augsburg, República Federal Alemana.

=====

Por lo general, como emulsionantes (reforzadores de la limpieza) para la limpieza en disolventes orgánicos, esto es, para la limpieza química, se emplean compuestos tensioactivos, aniónicos, tales como alquilsulfonatos, alquilarilsulfonatos y alquilsulfatos, y prepa



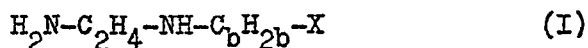
- rados tensioactivos, no iónicos, tal y como se obtienen por condensación de óxidos alquilénicos con alcoholes alifáticos, alquilfenoles y aminas, bien solos o en mezcla entre si. También los ésteres de ácido fosfórico, ácidos de alcoholes superiores etoxilados y fenoles y sus sales, son conocidos por si solos, o en mezcla con los productos aniónicos o no iónicos arriba mencionados, como emulsionantes para la finalidad mencionada. Los mismos productos se pueden emplear además, solos o en mezcla entre si, también como emulsionantes en el batanado en disolventes orgánicos en el así llamado batanado en seco. Estos y productos similares se conocen también como emulsionantes para el teñido y blanqueo en disolventes orgánicos.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- La desventaja de estos emulsionantes conocidos consiste, ante todo, en su reducida capacidad de emulsión del agua, de manera que la estabilidad de la emulsión no es suficiente, especialmente al ser empleados como emulsionantes en el batanado, en el disolvente orgánico, para lograr una igualdad óptima. Además, la fuerza de limpieza y la capacidad portadora de suciedad de estos emulsionantes conocidos, al ser empleados en la limpieza química, no es suficiente para cumplir las actuales exigencias. Además, se les imparte a los textiles de fibras sintéticas, especialmente a los poliésteres y poliámidas, al emplear los emulsionantes conocidos como reforzadores de la limpieza, un efecto antiestático solamente limitado. Otra desventaja de estos emulsionantes o bien mezclas de emulsionantes conocidos consiste en que, en caso de que sea necesaria una impregnación ulterior de los textiles limpiados, se provoca una influenciación injustificadamente elevada de la impregnación por los restos de estos emulsionantes sobre el



tejido.

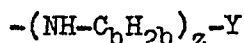
Se ha descubierto ahora un procedimiento para la obtención de emulsionantes que son adecuados tanto para la limpieza y el batanado, como también para el teñido y el blanqueo en disolventes orgánicos y que no muestran las desventajas arriba mencionadas, que se caracteriza porque comprende la reacción

5.



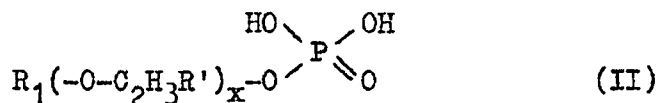
10.

en la que b es igual a 2 ó 3 y X representa $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$ ó un resto de fórmula general

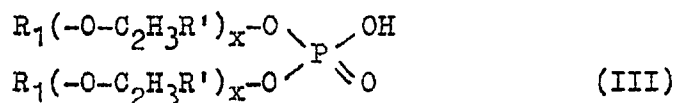


y z es igual a 1 ó 2, e Y significa $-\text{NH}_2$ ó $-\text{OH}$, a una temperatura de hasta 260°C , bajo disociación de 1,4 moles de agua como mínimo y ulterior reacción, a continuación, de los productos de condensación obtenidos con compuestos de fórmula general

15.



y/o



en las que con $x = 0$, el grupo R_1 significa un resto alquilo saturado con 2 a 7 átomos de carbono o un resto alquilfenilo con un resto alquilo, saturado, de como mínimo 3, preferentemente 4 a 10 átomos de carbono, con $x = 1$ a 12 el grupo R_1 sig

20.



- nifica un resto alquilo saturado con 4 a 18 átomos de carbono o un resto alquilfenilo, con un resto alquilo, saturado, de como mínimo 3, preferentemente 4 a 10 átomos de carbono, con R' igual a hidrógeno o un resto metilo. Emulsionantes
5. especialmente útiles se obtienen si los productos de condensación obtenidos, antes de la ulterior reacción con los compuestos de fórmulas (II) y/o (III) se siguen condensando ulteriormente, además, con úrea y en caso dado poliaminas o aminoalquilalcanolaminas inferiores.
10. Los emulsionantes según la presente invención reúnen, en grado inesperadamente elevado, una alta capacidad de aceptación y emulsión de agua que, especialmente en la emulsión del agua en la flota, tienen un papel decisivo. Al emplearlos en la limpieza química y batanado en disolventes es, además, de
15. importancia la buena filtrabilidad de estos emulsionantes. Al emplearlos como reforzadores de la limpieza es de destacar, adicionalmente, la alta fuerza limpiadora y la buena capacidad portadora de suciedad. Debido al efecto antiestático que se logra al emplear estos emulsionantes se puede reducir o
20. evitar totalmente, ante todo, la deposición de pelusas sobre la ropa limpiada. También es digna de mención la reducida influenciación de la impregnación al emplear estos emulsionantes. Tanto al emplearlos como reforzadores de la limpieza y auxiliares para el batanado en disolventes, como también al
25. emplearlos para el teñido y blanqueo en los disolventes orgánicos, es de mencionar la ventaja de que, mediante el empleo de los emulsionantes según la presente invención, se hace considerablemente más suave el tacto de la mercancía tratada, de manera que, ante todo, en el batanado resulta innecesario el
30. empleo de un reblandecedor adicional.

409508

- 5 -



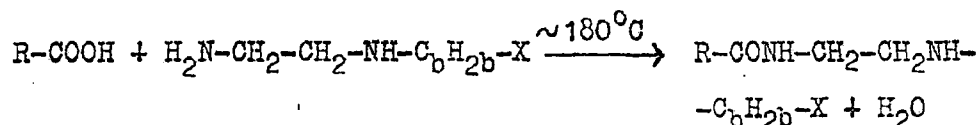
- La obtención de los productos de condensación mediante calentamiento de los mencionados ácidos grasos con los compuestos de fórmula (I) en una proporción aproximadamente molar es conocida (vease, por ejemplo, la patente US 2 267 965).
5. Para la obtención de estos productos de condensación se emplean ácidos grasos saturados o insaturados, en caso dado sustituidos con grupos OH, como mínimo con 12 átomos de carbono. Como ejemplos sean mencionados: ácido esteárico, ácido palmítico, ácido laurílico, ácido behénico, ácido oléico y ácidos hidroxisteáricos y -palmíticos, así como el ácido ricinólico y las mezclas de ácidos grasos industriales. Con especial preferencia se emplean los ácidos grasos insaturados, en caso dado sustituidos con grupos OH, con 14 a 18 átomos de carbono y las mezclas de los ácidos grasos industriales. Como compuestos de fórmula (I) son especialmente adecuados la dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, aminoetil-etanolamina y aminoetilpropanolamina, así como la aminoetilpropilendiamina.
- 10.
- 15.

- Para la obtención de los productos de condensación se agitan 1 mol del ácido graso con 1 a 1,2 moles de la poliamina de fórmula (I), en la primera etapa, bajo disociación de 0,7 a 1 mol de agua, a 160 a 180°C, durante 1 a 2 horas aproximadamente. Después, en la segunda etapa, se aumenta la temperatura a 230 - 260°C y, bajo agitación durante 2 a 3 horas, se vuelven a disociar 0,7 a 1 mol de agua. La segunda etapa se puede realizar en presencia de un disolvente inerte que hierva a 180 - 260°C, mediante el cual se facilite la disociación. Como disolventes se emplean aquí preferentemente las fracciones de bencina de punto de ebullición más alto.
- 20.
- 25.
30. Para facilitar la reacción en la segunda etapa se puede traba

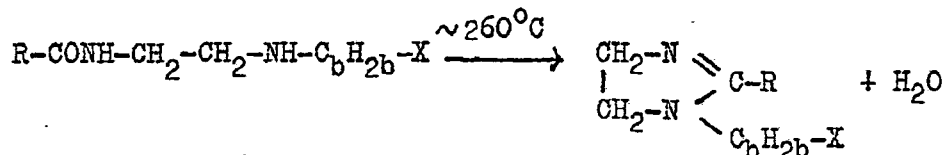


- jar también en presencia de catalizadores, por ejemplo, de ácido fosforoso. Para eliminar los últimos restos de agua del producto de reacción es ventajoso trabajar aún durante $\frac{1}{2}$ hora aproximadamente a unos 250°C bajo presión reducida,
5. por ejemplo, a 10 - 30 Torr. En esta última etapa se extrae también la poliamina eventualmente en exceso. En la obtención de estos productos de condensación se forma posiblemente una imidazolina, realizándose en la primera etapa la formación de la amida y en la segunda etapa el cierre de anillo.
10. Para ambas etapas pudiera valer aproximadamente el siguiente esquema de fórmulas:

Etapa 1



Etapa 2



- Se logra la obtención de emulsionantes especialmente adecuados si, antes de la reacción con los compuestos de las fórmulas (II) y/o (III), los productos de condensación se siguen condensando aún con 0,25 a 1 mol de úrea por mol del ácido graso empleado como sustancia de partida. Para la obtención de estos ulteriores productos de reacción, se enfrían
15. los productos de condensación obtenidos, arriba descritos, a unos 120°C , se introduce la úrea bajo agitación y se mantiene durante 2 horas a una temperatura de 130 a 140°C y después se sigue agitando durante otras 2 horas a 180 - 190°C con lo que
- 20.



por mol de úrea se disocian 1,8 moles de NH_3 . A continuación se vuelve a tratar bajo presión reducida, preferentemente a 10 a 30 Torr, durante un periodo de hasta $\frac{1}{2}$ hora, para retirar de la masa de reacción todos los componentes volátiles.

5.

Los productos de condensación reaccionados ulteriormente con úrea se pueden volver a modificar lográndose como ventaja adicional una disminución de la corrosión, especialmente sobre el cobre, cuando los mismos se condensan ulteriormente, además, con unos 0,2 a 0,5 moles, por mol de ácido graso empleado como sustancia de partida, de un compuesto de fórmula general

10.



donde X significa $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}-\text{C}_z\text{H}_{2z}-\text{NH}_2$ ó $-\text{NH}-\text{C}_z\text{H}_{2z}-\text{OH}$, y a y z significan los números, iguales o diferentes, 2 ó 3.

15.

Esta condensación se efectúa por agitación durante 1 a 2 horas aproximadamente a $180 - 200^\circ\text{C}$ y final tratamiento durante 30 minutos bajo presión reducida a unos 2000C . Como compuestos de fórmula (IV) entran aquí especialmente en consideración la aminoetiletanolamina, etanolamina, aminoetilpropanolamina, aminopropiletanolamina, aminopropilpropanolamina, dietilentriamina y dipropilentriamina. Con especial preferencia se emplean aminoetiletanolamina y dietilentriamina. En general, se pueden emplear aquellas aminas que, a 10 - 15 Torr, se puedan destilar hasta unos 210°C .

25.

Naturalmente, la ulterior condensación con úrea, y con ello también una ulterior reacción con compuestos de fórmula (IV), solo es posible en aquellos productos de condensación que aún contienen hidrógeno enlazado con el nitrógeno.



- Los emulsionantes según la presente invención, se obtienen por reacción de los productos de condensación, o bien productos de condensación modificados, obtenidos como arriba se ha descrito, con los ésteres de mono- y/o diésteres de ácido fosfórico ácidos de fórmulas generales (II) y/o (III). Convenientemente, se hacen reaccionar tales cantidades de los ésteres mencionados de manera que la solución, después de diluir 1:1 con agua, alcance un pH de 4-7, preferentemente de 4,5-6, a temperatura ambiente. La temperatura, durante la adición de los ésteres ácidos, no deberá sobrepasar un valor de 60°C. Después, o bien ventajosamente antes de la reacción con los ésteres ácidos mencionados, se agregan, para licueficar, un 10 a 45 % de disolvente y hasta un 25 % de agua, referido en cada caso al producto de reacción obtenido. Como disolventes entran aquí en consideración el etilglicol, isopropanol, hexilenglicol, etilhexanodiol y similares. Además, para la dilución, es decir, para la mejor manipulación de los emulsionantes, también son adecuados los hidrocarburos clorados, tal como el tetracloroetileno y los hidrocarburos tales como las bencinas con un punto de ebullición superior a los 180°C, o los aceites minerales. Por lo general se emplean los emulsionantes para el uso industrial ajustados a un contenido de un 30 - 80 % de sustancia activa de lavado.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

- Para la ulterior reacción se emplean los ésteres del ácido fosfórico ácidos de las fórmulas (II) y/o (III). Con $x = 0$ entran en consideración los ésteres mono- y/o dialquílicos del ácido fosfórico ácidos del alcohol etílico, isopropílico, amílico, isoamílico, hexílico o isohexílico, o bien los ésteres del mono- y/o diésteres de ácido fosfórico del hexil- y laurilfenol. Los mono- y diésteres de los alcoholes con 3 ó 4 áto-
- 25.
- 30.



- mos de carbono se emplean con preferencia. Como ulteriores compuestos de las fórmulas (II) y/o (III) sean mencionados: los diésteres del ácido fosfórico del butilfenoldietilenglicoléter y del octilfenolpentaetilenglicoléter. También se pueden
5. emplear los ésteres del mono- y/o diésteres de ácido fosfórico del dodeciltrietilenglicoléter, del octilpentaetilenglicoléter, del butilheptaetilenglicoléter y del deciltetraetilenglicoléter, pudiendo el óxido de etileno estar, sin más, intercambiado por óxido de propileno. De los compuestos de fórmulas
10. (II) y (III) son especialmente adecuados aquellos que contienen un resto alquílico con 8 a 12 átomos de carbono y en total 2 a 8 restos de etileno o bien de propileno. Los mencionados ésteres de mono- y/o diésteres de ácido fosfórico se emplean especialmente en forma de mezclas industriales que, adicional-
15. mente, pueden contener hasta un 10 % de ácido fosfórico libre.
- La solubilidad en agua y la capacidad de emulsión del agua de los emulsionantes de la presente invención, que han sido modificados por condensación de los mencionados ácidos
20. grasos con los compuestos de fórmula general (I) y reacción de los productos de condensación obtenidos, que en caso dado han sido modificados con úrea y compuestos de la fórmula (IV), con los compuestos de las fórmulas (II) y (III), se pueden mejorar más aún, si a los mismos se les agrega un 2 a 40, pre-
25. ferentemente un 5 a 25 % en peso, referido a la sustancia activa de lavado de los emulsionantes obtenidos, de sustancias activas de lavado no ionógenas. Como tales tensioactivos no ionógenos entran en consideración los poliglicoléteres de áci-
30. dos grasos, alcoholes grasos y amidas de ácido graso con un resto alquilo saturado o insaturado, como mínimo con 12, preferentemente 14 a 20 átomos de carbono, y los poliglicoléteres



- de alquil- o bien dialquilfenoles con un resto alquilo, como mínimo con 4, preferentemente 8 a 12 átomos de carbono, conteniendo el resto poliglicoléter 4 a 20 óxidos de etileno. Como ejemplos de tales compuestos sean mencionados: el nonil- o bien dinonilfenolpoliglicoléter con 9 óxidos de etileno, el hexil- o bien dihexilfenolpoliglicoléter con 15 óxidos de etileno y el decil- o bien didecilfenolpoliglicoléter con 4 ó 18 óxidos de etileno, los poliglicolésteres de ácido laurico, palmítico, esteárico, oléico y bencénico, o bien sus amidas con 5, 10 ó 15 óxidos de etileno y el lauril-, cetil-, oleil- y estearilalcoholpoliglicoléter con 10 ó 15 óxidos de etileno.

- Como al emplear simultaneamente estos poliglicoléteres no se puede evitar una cierta influenciación de la impregnación, que es especialmente desventajosa en la limpieza química, se emplean con especial preferencia los correspondientes polipropilenglicoléteres de ácidos grasos, alcoholes grasos y amidas de ácido graso con un resto alquilo, saturado o insaturado, como mínimo con 12, preferentemente 14 a 20 átomos de carbono, y de alquil- o bien dialquilfenoles con un resto alquílico, como mínimo con 4, preferentemente 8 a 12 átomos de carbono. Si bien así se aumenta en igual forma la solubilidad en agua y la capacidad de emulsión en agua, no se observa, sin embargo, una influenciación de la impregnación debido a esta adición. De los polipropilenglicoléteres se emplean especialmente aquellos que contienen 4 a 10 óxidos de propileno.

Como sustancias activas de lavado no ionógenos se pueden emplear, además, los ésteres de ácido fosfórico de fórmula general



ante todo los hidrocarburos halogenados, tales como tetraclo-
roetileno, tricloroetileno, trifluortricloroetano y monofluor-
tricloroetano.

5. El proceso de limpieza normal a máquina se efectúa en la forma usual por el procedimiento de uno o de dos baños, limpiándose durante 3 a 5 minutos a través de un filtro con una flota que contiene 3 a 5 g de reforzador de limpieza con un contenido de un 30 a 80 % de sustancia activa de lavado por litro y a continuación durante 3 a 5 minutos, sin filtro,
10. con un aditivo de un 3,0 % de agua y un 1 % de reforzador de limpieza, referido al peso de la mercancía. Después se efectúa la limpieza a través del filtro con la nueva flota en el plazo de 3 minutos. Después de retirar la flota del tambor se centrifugan los textiles durante unos 2 a 5 minutos y después se secan. Mediante interconexión de etapas adicionales
15. entran las ya descritas, tales como pulverización de vapor, con y/o sin secador de vapor, y enjuagado intermedio con disolvente puro, especialmente tetracloroetileno, se puede modificar el proceso de limpieza química normal en el sentido más
20. amplio.

- La limpieza previa de manchas se efectuaba hasta ahora con aparatos manuales para retirar de los textiles no solo las manchas solubles en agua, sino también las manchas de pintura, albúmina y sangre antes de introducirlos en el tambor
25. de limpieza. Para esta finalidad son inmejorablemente adecuados los emulsionantes de la presente invención. Una limpieza previa de las manchas más sencilla, más cómoda, más ahorrativa y más rápida se efectúa, sin embargo, en el tambor según el así llamado procedimiento de pulverización de vapor. Para
30. este procedimiento de pulverización de vapor se pueden emplear



- asimismo muy bien los reforzadores de limpieza según la presente invención. A través de dos toberas independientes, que se encuentran por debajo de la abertura de la chimenea de aire, aún dentro de la puerta, se pulveriza vapor y mezcla de reforzador de la limpieza en seco-disolvente, volteándose el material textil constantemente en una mezcla de vapor y de reforzador de limpieza. Mediante un contacto íntimo de las superficies textiles entre si se logra, especialmente el emplear los reforzadores de la limpieza según la presente invención, un mejor efecto que sobre la mesa de limpieza previa de manchas con aparatos manuales.
- 5.
- 10.

- La flota de limpieza aplicada según el procedimiento de pulverización de vapor contiene entre 20 a 50 g de reforzador de limpieza con un 30 a 80 % de sustancia activa de lavado por 1 litro de flota. El agua introducida simultáneamente en forma de vapor se calcula como sigue:
- 15.

- a) tejidos de lana ligeros y tejidos tricotados, así como artículos que contienen lana, máximo un 2 % de agua,
- b) ropas ligeras, ante todo tejidos sintéticos y tejidos mixtos, sin partes de lana, máximo un 3 % de agua,
- 20.
- c) ropa de caballero, independientemente de la clase de tejido, máximo un 4 % de agua, y
- d) popelinas de algodón, sin partes de lana, con forros lisos normales, máximo un 5 % de agua, en cada caso referido al peso de la mercancía.
- 25.

- Una ventaja de la eliminación previa de las manchas, según el procedimiento de pulverización de vapor en la máquina de limpieza, es un consumo ahorrativo de reforzador de la limpieza y de vapor en comparación con la eliminación previa de las manchas a mano. Simultáneamente se puede reducir con-
- 30.



siderablemente todo el tiempo de limpieza por este procedimiento empleándose los reforzadores de la limpieza en seco según la presente invención.

5. La proporción de textiles que se ha de someter a una limpieza previa a mano se reduce como mínimo en un 50 % por el nuevo procedimiento de limpieza, según el cual, en la máquina, bajo pulverización de vapor y de mezcla de reforzador de limpieza en seco-disolvente, se limpian previamente las manchas y después se limpia bajo empleo del reforzador de limpieza según la presente invención, es decir que, en comparación con una proporción de limpieza previa en promedio de un 15 a 20 %, en la limpieza en seco normal, ésta se reduce aproximadamente a un 4 a 10 %.

10. Todo el desarrollo de la limpieza se puede, además, según este procedimiento, incluyendo la limpieza previa, automatizar y programar en tiempo y cantidad.

15. Al emplear los emulsionantes según la presente invención como reforzadores de la limpieza es de destacar que los textiles así tratados muestran solo una influenciación muy reducida de la impregnación después de la hidrofobización en seco, un tacto suave y efectos antiestáticos. Como característica especial de estos emulsionantes es de mencionar la elevada capacidad ligadora de agua. Además, estos emulsionantes se pueden emplear, en su utilización como reforzadores de la limpieza, para todo el proceso de limpieza en seco, incluyendo la limpieza previa de las manchas.

20. En el batanado en seco, es decir, en el batanado en disolventes orgánicos se batanan artículos de lana pura, así como tejidos mixtos de lana y poliamida, poliéster, poliacrilonitrilo y celulosa en el disolvente, ante todo tetracloroeti-

25.
30.

409508

- 15 -



- leno, bajo adición de los emulsionantes según la presente invención y una cantidad de agua dosificada. Según el grado de ensuciamiento de los artículos tratados se puede antecnectar una limpieza previa que corresponde aproximadamente a una limpieza en seco. La flota empleada para el batanado contiene, en dependencia del tacto de la mercancía deseado y del contenido de sustancia activa de lavado en el emulsionante, un 1 a 5 % de emulsionante y, en dependencia del efecto de batanado deseado, un 5 a 25 % de agua, en cada caso referido al peso de la mercancía. El batanado mismo se efectúa de la manera siguiente: El tambor de la máquina de batanado o de limpieza se llena, hasta un 70 % de la carga nominal indicada, con la mercancía a tratar; en caso necesario se limpia previamente, primero durante 3 minutos, en caso dado bajo adición de reducidas cantidades de reforzador de la limpieza, después se centrifuga durante unos 2 minutos, a continuación se alimenta la flota de batanado, compuesta como arriba descrito, y después se batana durante 1 a 2 minutos con el tambor girando, después durante 2 a 3 minutos con el tambor parado (en caso dado con un pequeño circuito de bomba conectado) para su esponjamiento, después se batana durante 1 a 5 minutos según el efecto de batanado deseado, se centrifuga brevemente y a continuación se seca durante unos 10 a 15 minutos a 65 a 70°C.
5. 10. 15. 20. 25. 30.
- Las ventajas de los emulsionantes según la presente invención para el batanado en disolvente se encuentran, ante todo, en que por la elevada capacidad ligadora de agua se garantiza una distribución igualada del agua en la flota de batanado, es decir, que está dada una elevada estabilidad de la emulsión y con ello se logra una igualdad óptima. Como los



emulsionantes empleados simultaneamente hacen mas suave el tacto de la mercancía se puede suprimir un empleo de reblan-
decador adicional.

5. Los emulsionantes según la presente invención se caracterizan, en su empleo para el teñido y el blanqueo en que, ya empleados en cantidades relativamente reducidas, dan unas emulsiones de agua en disolventes orgánicos estables. Por regla general bastan un 0,5 a 3 %, preferentemente un 1 a 2 % calculado sobre el peso de la mercancía, lo que bajo las condiciones usuales corresponde a un 3 a 20 %, preferentemente a un 5 a 10 % de la cantidad de agua empleada. Si la formación de la emulsión es apoyada por un movimiento mecánico, por ejemplo, en máquinas de teñir de tambor y aparatos de circulación, se puede, bajo circunstancias, bajar más aún con la dosificación, por ejemplo, hasta un 1 % referido a la cantidad de agua. Los emulsionantes tienen, al teñir de disolventes orgánicos, la ulterior ventaja de que casi no retienen los colorantes ácidos en el baño de teñido y casi no influyen las solidez del teñido.
- 10.
- 15.
20. Con estos emulsionantes se compensa además ampliamente la formación de veteados implicadas por el material.
- En la preparación de las flitas se parte convenientemente de soluciones o de dispersiones acuosas de colorante que ya contienen un aditivo del emulsionante correspondiente.
25. Sin embargo, el emulsionante se puede agregar a la flota también como solución acuosa concentrada, o como tal, antes, durante o después de la adición de las soluciones de colorante. En lugar de colorantes se pueden emplear naturalmente, en cada caso, blanqueadores óptimos.
30. La emulsión de las soluciones de colorante o bien de



- blanqueador en el disolvente orgánico se efectúa, por ejemplo, mediante una simple agitación, en caso dado con ayuda de un agitador rápido o similares. El contenido en agua de la flota, lista para su empleo asciende a un 0,5 a 5 % en peso,
5. referido al peso de la flota. El teñido o bien el blanqueo de los materiales textiles se efectúa con ayuda de los sistemas o bien aparatos usuales, por ejemplo, aparatos de paquetes, máquinas de teñir en tiras, jiggers o tinas de bobinas o en máquinas de teñido jet.
10. El teñido de vestimentas confeccionadas se puede efectuar también en las instalaciones usuales para la limpieza química siempre que éstas estén dotadas de un dispositivo calefactor. Se pueden teñir y blanquear materiales fibrosos naturales y sintéticos, por ejemplo, de albúmina, celulosa, ésteres de celulosa, poliamidas, poliésteres, poliacrilonitrilo, alcohol polivinílico, cloruro polivinílico. El procedimiento es especialmente adecuado para aquellos materiales textiles que tienen una capacidad receptora de agua relativamente alta, tales como lana, seda, algodón, lino y celulosa regenerada.
15. Además, también se pueden tratar materiales de fibras o textiles solubles en agua o sensibles al agua, por ejemplo, las fibras de alginato o de alcohol polivinílico, así como los textiles terminados de confeccionar, papel y similares.
20. Como materiales fibrosos especialmente adecuados, según la presente invención, entran preferentemente en consideración las fibras de poliacrilonitrilo y poliamida. En las fibras de poliamida se puede tratar de fibras naturales, tales como lana, o de fibras sintéticas, tales como Nylon 6, Nylon 6,6, Nylon 6,10 (de hexametilendiamina y ácido sebacínico),
25. 30.



Nylon 11 ó Nylon 6,6/6 (copolímero de hexametildiamina, ácido adipínico y ϵ -caprolactama) así como también de tejidos mixtos que contengan fibras de poliamida sintética. El material fibroso se puede encontrar en estados de elaboración arbitrarios.

5.

Disolventes adecuados son, por ejemplo, los disolventes no miscibles o solo limitadamente miscibles con agua, tales como los hidrocarburos de bencina, por ejemplo, éter de petróleo, benceno y los bencenos halogenados o sustituidos

10.

por grupos alquilo de bajo peso molecular, tales como, por ejemplo, tolueno, xileno, etilbenceno, cumol, mono- y dicloro benceno; los compuestos alicíclicos, tales como tetralina y ciclohexano, ciclohexanol; preferentemente, sin embargo, los

15.

hidrocarburos halogenados, tales como, por ejemplo, los disolventes empleados en la industria de la limpieza química, tricloroetileno y tetracloroetileno, además, cloroformo, cloruro de metileno, tetracloruro de carbono, dibromoetileno y los etanos clorados, tales como 1,1-dicloroetano, 1,2-dicloroetano, 1,1,1-tricloroetano y 1,1,2,2-tetracloroetano.

20.

Las flotas pueden contener en caso dado un aditivo de reguladores del pH, tales como ácidos o cededores de ácido, por ejemplo, ácido acético, ácido fórmico o sulfato amónico.

25.

Al teñir poliacrilonitrilo en aparatos sin presión es recomendable la adición de un agente esponjador de las fibras, tal como por ejemplo, carbonato de etileno.

La aplicación de la flota de teñido o bien del blanqueador se efectúa desde flotas de disolventes orgánicos, por regla general según el proceso de agotamiento.

30.

Los márgenes de temperatura para la aplicación se encuentran entre 20° y 120°, preferentemente entre 70 y 100°C.

409508

- 19 -



Los tiempos de tratamiento se encuentran entre unos 10 y 60, preferentemente 30 y 45 minutos.

5. El colorante, o bien el blanqueador, penetra en un plazo breve en forma igualada y total en el material fibroso. A continuación del ennoblecimiento se centrifuga el material en la forma usual, se separa por succión o se exprime, y se seca a unos 40 a 120°C.

10. En ciertos casos es conveniente, al teñir, fijar los colorantes aplicados mediante un tratamiento ulterior térmico o de otra índole, y, de esta manera, mejorar la solidez de los teñidos. Esto se efectúa en forma conocida mediante vaporización con vapor saturado o por saponificación ulterior y similares. También se puede realizar un tratamiento ulterior con los agentes auxiliares usuales para mejorar las solideces al mojado, tales como resinas catiónicas, compuestos amónicos cuaternarios y derivados de aminas. Los agentes auxiliares se pueden dispersar en la flota de teñido agotada directamente a continuación del proceso de teñido y, de esta manera, especialmente sencilla, ser aplicados sobre el material fibroso teñido.

20. Las flotas agitadas se pueden regenerar sin dificultad alguna separando los disolventes por destilación o similar. Quedan solamente reducidas cantidades de residuos que son fáciles de eliminar. También los restos de disolvente, que se evaporan durante el secado del material fibroso, se puede recuperar fácilmente, por ejemplo, con carbón activo.

25. Los colorantes de ácido, de dispersión, reactivos y de metal complejos adecuados para el teñido de los materiales fibrosos pertenecen, por ejemplo, a las conocidas clases de los colorantes mono- y disazoicos, así como a los colorantes

30.



antraquinónicos, metínicos, azometínicos, azoestirílicos y formazánicos. Estos colorantes solubles en agua, o solamente dispersables en agua, se pueden emplear solos o como mezclas. En caso dado se pueden emplear también otros tipos de colorantes adecuados.

5.

Como blanqueadores ópticos, que se pueden aplicar en presencia de los emulsionantes de la presente invención, a partir de medio orgánico, son asimismo adecuados los representantes de las más distintas clases de blanqueadores ópticos,

10.

por ejemplo: los ácidos 4,4-diamino-estilben-2,2'-disulfónicos, los ácidos 4,4'-bis-(acilamino)-estilben-2,2'-disulfónicos, los ácidos 4,4'-bis-(triazinilamino)-estilben-2,2'-disulfónicos, los ácidos 4,4'-bis-(azolil)-estilben-2,2'-disulfónicos, los estilbil-naftotriazoles, los derivados de bis-(benzimidazol-2-ilo),

15.

los derivados de bis-(benzoxazol-2-ilo), las monometin-cianinas, los ácidos 2,7-bis-(aroilamino)-dibenzotiofendióxido-3,6-disulfónicos, las 1,3-diaril-pirazolinas, las 7-amino-cumarinas, los derivados de 7-amino-3-fenil-cumarina, las naftalimidas, los derivados de 7-amino-3-fenil-

20.

carboestirilo, los derivados de ácido diestirildifenilsulfónico.

Instrucciones para la obtención:

1. Obtención de los productos de condensación

Producto de condensación A

25.

Se agitan 847,5 g (3 moles) de ácido oleico y 340 g (3,3 moles) de dietilentriamina, durante una hora y media, a 160 a 180°C, con lo que se disocian 50 g de agua. Después se agregan 600 cc de bencina (margen de ebullición 200 a 240°C) y 10 g de ácido fosforoso y, bajo lento aumento de la tem

30.

peratura (después de unas 2½ horas se ha alcanzado una tempe-



- ratura de 250°C) y agitación, se retiran nuevamente 48 g de agua bajo separación simultanea por destilación del disolvente de la mezcla de reacción. Por último, para retirar los últimos restos de componentes volátiles del producto de condensación obtenido, se trata éste aún durante 30 minutos a 250°C y 12 a 15 Torr.

Producto de condensación B

- Se agitan 1100 g del producto de condensación A (unos 3 moles), después de enfriar a 120°C, con 48 g (0,8 moles) de úrea. La temperatura se aumenta entonces a 140°C, se mantiene durante 2 horas a esta temperatura y después se agita durante otras dos horas a 180 a 190°C. Como final se retiran a esta temperatura el amoniaco restante, así como los ulteriores componentes volátiles de la masa de reacción mediante aplicación de un vacío a la trompa de agua durante $\frac{1}{2}$ hora. En la reacción se disocian en total 0,8 moles de amoniaco.

Producto de condensación C

- Se tratan 565 g del producto de condensación B (unos 1,5 moles) con 45 g (0,4 moles) de dietilentriamina durante una hora y media, a 180 a 200°C, y a continuación se retiran, mediante un tratamiento durante 30 minutos a unos 20 Torr y unos 200°C, los componentes volátiles de la mezcla de reacción.

Producto de condensación D

- 895 g (3 moles) de ácido ricinólico y 567 g (3 moles) de tetraetilenpentamina se hacen reaccionar como se ha indicado para el producto A.

Producto de condensación E

- Se hacen reaccionar 1300 g del producto de condensación D con 72 g (1,2 moles) de úrea en igual forma como se ha



indicado para el producto B.

Producto de condensación F

5. Se hacen reaccionar 670 g del producto de condensación con 30 g (0,5 moles) de etilendiamina en la forma indicada para el producto C.

Producto de condensación G

10. 1 mol de ácido palmítico y 1 mol de aminoetiletanolamina se calientan, bajo agitación, a 160 - 180°C, y se deja a esta temperatura hasta que se hayan disociado unos 15 g de agua (duración unas 2 horas). A continuación se agregan 3 g de ácido fosfórico, se aumenta la temperatura y hasta unos 255°C se disocian otros 15 g de agua (duración unas 2 horas). Para retirar los últimos restos de componentes volátiles y agua de la mezcla de reacción se vuelve a destilar durante ½ hora a unos 250°C y 25 Torr.

Producto de condensación H

20. 1 mol de ácido linólico y 1 mol de trietilentetramina se calientan bajo agitación a 175°C y se deja durante aproximadamente 1½ horas a esta temperatura. Se disocia escasamente 1 mol de agua. Después se agregan 170 g de tolueno y lentamente se destila de manera que se separe por destilación una mezcla azeotrópica de agua y tolueno. Sube aquí la temperatura a 240°C. Esta temperatura se mantiene aún durante ½ hora y después se aplica vacío (unos 15 Torr) al aparato y en el plazo de ½ hora se aumenta a 250°C, con lo que nuevamente se disocia escasamente 1 mol de agua. El producto de condensación obtenido está libre de componentes volátiles. El producto de condensación se deja enfriar a unos 120°C, se agregan 0,5 moles de úrea, bajo agitación se aumenta la temperatura en el plazo de 2 horas a 140°C y se sigue agitando a con

409508

- 23 -



tinuación durante 2 horas a 180° - 190°. Se disocian así unos 14,5 g de amoníaco. Para terminar se trata la mezcla de reacción nuevamente durante 20 minutos a unos 30 Torr para retirar todos los componentes volátiles.

5. En lugar del ácido linólico se puede emplear la misma cantidad de ácido de grasa de coco industrial (mezcla de ácidos grasos C₁₀-C₁₄ saturados e insaturados, con un peso molecular promedio de 213).

2. Obtención del emulsionante

10. Emulsionante A

Se disuelven 160 g del producto A en 26 g de isopropanol y 36 g de agua a unos 25°C y se mezcla con 120 g de una mezcla de un 50 % de monobutiléster de ácido fosfórico y un 50 % de dibutiléster de ácido fosfórico hasta unos 55°C (pH aprox. 5, medido después de diluir 1:1 con agua).

15.

Emulsionante B

Se disuelven 160 g del producto A como se ha descrito para el emulsionante A y con 340 g de una mezcla industrial de éster de mono- y diéster de ácido fosfórico del 2-etilhexanol (en promedio 5 grupos etoxi por cada alcohol) se ajusta, hasta 50°C, a un pH de 5 (1:1 diluido en agua) y a continuación se diluye con otros 30 g de agua y 30 g de etilglicol.

20.

Emulsionante C

Se disuelven 160 g del producto A como arriba se ha indicado y con una mezcla de éster de mono- y diéster de ácido fosfórico de alcohol graso C₁₀ a C₁₂ propoxilado (en promedio 4 grupos propoxi por cada alcohol) se ajusta, hasta 45°C, a un pH de 5,0 (diluido 1:1 con agua) y a continuación se diluye con otros 55 g de agua y 55 g de etilhexandiol.

25.

30.

Emulsionante D

Se agitan 100 g del emulsionante A con 6,5 g de dinonil fenolpropoxilato (4 grupos propoxi) y 5 g de etilglicol.

Emulsionante E

5. Se disuelven 80 g del producto de condensación B en 13 g de isopropanol y 13 g de agua y con 25 g de la mezcla de éster de ácido fosfórico descrita en la obtención del emulsionante A se ajusta, hasta 60°C, a un pH de 4,5 (medido después de diluir 1:1 con agua).

10. Emulsionante F

Se disuelven 80 g del producto de condensación C como se ha descrito para la obtención del emulsionante E, se ajusta a un pH de 4,5 y a continuación se diluye con otros 5 g de agua y 7 g de etildietilenglicoléter.

15. Emulsionante G

- Se disuelven 160 g del producto D en 25 g de isopropanol y 25 g de agua y a una temperatura de 45 a 55°C se ajusta con una mezcla industrial, compuesta de un 40 % a 55 % de mono- y un 35 % a 55 % de dietiléster de ácido fosfórico (ácido fosfórico libre aprox. un 6 %) a un pH de 5,5 (diluido 1:1). Para su mejor manipulación se agregan después aún 10 g de isopropanol y 10 g de agua.

Emulsionante H

25. Se disuelven otros 160 g del producto de condensación D en 15 g de isopropanol, 18 g de bencina (margen de ebullición más de 180°C) y 30 g de agua y, a continuación, se ajusta con una mezcla industrial de mono- y diéster de ácido fosfórico de hexanol-(1) etoxilado (en promedio 8 grupos etoxi por cada alcohol, proporción entre mono- y diéster 1:4) a unos 50°C a un pH de 5 a 6 (medido después de diluir 1:1 con
- 30.



agua).

Emulsionante I

5. Se disuelven 160 g del producto de condensación D en 40 g de isopropanol y 45 g de agua y con una mezcla de mono- y diéster de ácido fosfórico de decanol-(1) propoxilado (en promedio 5 grupos propoxi por cada alcohol; proporción molar entre mono- y diéster 1:1 aproximadamente) a 40 a 45°C se ajusta a un pH de 4,5 a 5 (diluido 1:1 con agua). A continuación se diluye el emulsionante en una mezcla de etilglicol/agua en
10. una proporción en peso 1:1 a un 60 % de sustancia activa de lavado.

Emulsionante J

15. Se neutralizan 160 g del producto de condensación E en la forma indicada para la obtención del emulsionante G.

Emulsionante K

Se neutralizan 160 g del producto de condensación F en la forma indicada más arriba para la obtención del emulsionante G.

Emulsionante L

20. Se disuelven 240 g del producto de condensación G en 30 g de aceite mineral y con una mezcla industrial de mono- y diéster de ácido fosfórico del producto de adición de hexilfenoletilenóxido (en promedio 5 grupos etoxi por cada hexilfenol; proporción molar entre mono- y diéster 1:6) a 50°C se
25. ajusta a un pH de 5 aproximadamente, medido después de la dilución usual. Después se diluye mediante adición de agua e isopropanol (proporción en volumen 1:4) a un contenido de un 40 % de sustancia activa de lavado.

Emulsionante M y N

30. En cada caso a 50 g del emulsionante L se agrega un



14 % de palmitato de poliglicol con 10 grupos etoxi (emulsionante M) o bién un 10 % de oleilalcoholpoliglicoléter con 15 grupos etoxi (emulsionante N) referido a la sustancia activa de lavado.

5. Emulsionante O

Se disuelven 160 g del producto de condensación H en 60 g de una mezcla de partes iguales de isopropanol y agua a 30° y mediante adición de diéster de ácido fosfórico industrial del nonilfenol (ácido fosfórico libre menos de un 3 %) hasta 55°C se ajusta a un pH de 6,3 (medido después de diluir 1:1 con agua) y con hexilenglicol se diluye a un 70 % de sustancia activa de lavado.

Emulsionante P

15. Se ajustan 80 g del producto de condensación A con una mezcla industrial de un 50 % aproximadamente de mono- y un 50% aproximadamente de diéster de ácido fosfórico del alcohol laurílico etoxilado con 6 óxidos de etileno, hasta 50°C, a un pH de 5,5 (diluido 1:1 con agua) y mediante adición de agua, isopropanol y etilenglicol en una proporción en volumen de 2:1:1 se ajusta a un 75 % de sustancia activa de lavado. En esta 20. mezcla se introducen bajo agitación 12 g de nonilfenolpoliglicoléter con 9 óxidos de etileno.

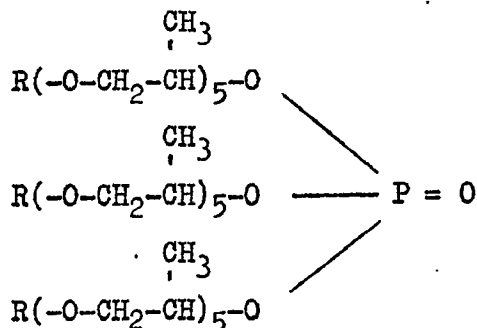
Este emulsionante es capaz de ligar sin mas 20 veces la cantidad de su peso en agua formándose emulsiones estables.

25. Emulsionante Q

Se disuelven 50 g del producto de condensación A en 24 g de isopropanol y 28 g de agua y se mezcla con 140 g de un éster de ácido difosfórico industrial del octanol-(1) etoxilado (en promedio 6 moles de óxido de etileno por cada mol de alcohol) hasta 50°C. En la mezcla asi obtenida se introdu- 30.



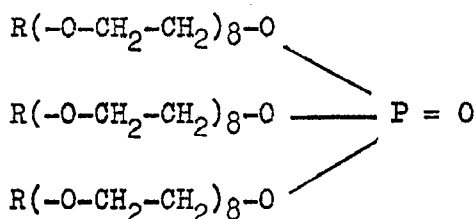
cen; bajo agitación. 17 g de una sustancia no ionógena, activa de lavado de fórmula



R = 10 a 12 átomos de carbono).

Emulsionante R

5. 40 g del producto de condensación B se ajustan como arriba indicado para el emulsionante Q, hasta 50°C, a un pH de 4,5 (diluido 1:1 con agua) y mediante adición de una mezcla de partes iguales de agua e isopropanol se diluye a un 75 % de sustancia activa de lavado. En esta mezcla se introducen bajo agitación 10 g del compuesto definido con más detalle a continuación:



R = 16 a 18 átomos de carbono.

Ejemplo 1

15. Para señalar la ventaja técnica de los emulsionantes A a F, en comparación con el estado de la técnica, se efectuaron una serie de ensayos.

Ensayo A (capacidad de ligación de agua)

1 litro de flota de limpieza (tetracloroetileno) que



contiene 2 g de los emulsionantes A a F (sustancia activa de lavado un 75 a 80 %) se mezcla en una proporción 1:1 a 1:20 con agua (referido a la sustancia activa de lavado) y se enjuicia la estabilidad de las emulsiones obtenidas. En igual forma se determina la capacidad de ligación de agua de un reforzador de la limpieza (RV) que se compone de dodecilsulfonato, laurilpoliglicoléter con 7 grupos etoxi y nonilfenolglicoléter con 9 grupos etoxi (proporción en peso unos 6:2:1) empleándose, sin embargo, 4 g/l ya que este reforzador de la limpieza solo contiene un 40 % de sustancia activa de lavado (el resto disolventes usuales).

Capacidad de ligación de agua de 1 litro de flota de limpieza compuesta de tetracloroetileno y 2 g/l de los emulsionantes A a F ó bien 4 g/l del emulsionante RV (adición de agua referido a la sustancia activa de lavado de los emulsionantes):

Sustancia
activa de
lavado:
agua

	1 : 1	1 : 5	1 : 10	1 : 15	1 : 20
Emulsio- nante A	Emulsión estable	Emulsión estable	Emulsión con reducida formación de nata	Formación de nata pero bien emulsio nable	Ninguna emulsión
B	Emulsión estable	Emulsión estable	Emulsión estable	Emulsión estable	Emulsión con ligera formación de nata
C	Emulsión estable	Emulsión estable	Emulsión con reducida formación de nata	Formación de nata pero bien emulsio nable	Emulsión con formación de nata más rápida

409508

- 29 -

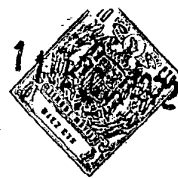


Sustancia activa de lavado: agua	1 : 1	1 : 5	1 : 10	1 : 15	1 : 20
Emulsionante					
D	Emulsión estable	Emulsión estable	Emulsión con reducida formación de nata	Formación de nata pero bien emulsionable	Emulsión con formación de nata más rápida
E	Emulsión estable	Emulsión estable	Emulsión con reducida formación de nata	Formación de nata pero bien emulsionable	Formación de nata pero bien emulsionable
F	Emulsión estable	Emulsión estable	Emulsión estable	Emulsión estable	Emulsión con ligera formación de nata
RV	Emulsión estable	Formación de nata inmediata	no emulsionable		

Ensayo B (capacidad portadora de suciedad y engrisamiento)

- Para determinar la capacidad portadora de suciedad y del engrisamiento, se limpió una muestra de ensayo, preparada como se describe a continuación, con las siguientes flotas en una proporción de flota de 1:6 durante 15 minutos. En cada caso 2 g/l de los emulsionantes A a F ó bien 4 g/l del reforzador de limpieza RV en tetracloroetileno y a) sin agua, así como b) con 4 g/l de agua. Después de la limpieza se enjuagaron las muestras con tetracloroetileno puro durante 3 minutos, se centrifugó y se secó a 80°C.

El tejido de ensayo se preparó de la manera siguiente:
De un tejido sucio de algodón standard (Wäschereiforschung Krefeld) se cosieron recortes de 8 x 8 cm con correspondientes secciones de un refuerzo de algodón blanco (peso por



m² unos 110 g) formando un saquito que, para su lastrado, se llenó con unos 60 g de perlas de vidrio.

5. Los resultados se aprecian en la tabla dada a continuación donde la comprobación se efectuó tanto de la capacidad portadora de suciedad (determinado en el tejido sucio standard) como también del engrisamiento (determinado en el refuerzo de algodón blanco) mediante mediciones de la reflexión en el fotómetro de Pulfrich en comparación con blanco de barita (= 100 %):

Emulsio nante	Capacidad portadora de sucie dad (en %)		Engrisamiento (en %)	
	sin agua	4 g/l de agua	sin agua	4 g/l de agua
A	72	78	88	88
B	71	74	85	86
C	70	75	86	86
D	76	77	89	89
E	71	76	85	87
F	69	79	89	87
RV	65	67	81	82
Sin tra tar	42	-	93	-

10. Ensayo C (Influenciación de la impregnación)

- Para poder enjuiciar la influenciación de la impregnación de los distintos emulsionantes (reforzador de la limpieza) se trató un popelín de algodón (peso por m² 165 g) limpiado en la forma usual con una flota de tetracloroetileno, con
15. teniendo 10 g/l de los emulsionantes ya mencionados (cantidad más elevada para reforzar la influencia del reforzador de la limpieza) y 5 g/l de agua, como sigue:

El tejido se foulardó con una flota de tetracloroeti-

409508

- 31 -



1972

5. leno que contenía 100 g/l de un agente de hidrofobización en seco usual (compuesto de un 38 % de parafina blanda, un 10 % de aceite de parafina, un 10 % de resina de melamina modificada con grasa según el ejemplo 1 de DAS 1 420 294, un 6 % de isopropilato de circonio, el resto hidrocarburos clorados), se exprimió a un 120 % de recepción de flota y se secó durante 15 minutos a 110 a 120°C. Los resultados se han resumido en la tabla a continuación efectuándose la comprobación del efecto repeledor del agua mediante una comprobación por riego según DIN 53 888 (Determinación de la recepción de agua recogida después de 10 minutos, enjuiciamiento del efecto segregador de gotas después de 1, 5 y 10 minutos) (el tejido no limpiado previamente mostraba una recepción de agua de un 9 % y un efecto segregador de gotas con la nota 444):
- 10.

Emulsionante	Recepción de agua en %	Efecto segregador de gotas
A	10	444
B	15	433
C	11	444
D	13	444
E	15	444
F	17	443
RV	23	421

15. Para enjuiciar el efecto segregador de gotas sirve la clave siguiente:

- 5 = pequeñas gotas se agregan vivamente
4 = formación de gotas más grandes
3 = las gotas se quedan localmente colgadas del tejido
20. 2 = el tejido parcialmente humectado
1 = el tejido humectado en toda la superficie



Ensayo D (Carga estática)

5. Un tejido de poliamida (peso por m² 70 g) se limpia en la forma usual con una flota de tetracloroetileno que contiene 2 g/l de los emulsionantes A a F ó bien 4 g/l del reforzador de la limpieza RV, y se determina el efecto antiestático. Los resultados se han resumido en la tabla a continuación:

Emulsionante	Carga estática	
	Voltios	Tiempo valor medio (segundos)
A	70	2,0
B	65	1,5
C	75	2,5
D	60	1,5
E	70	0,5
F	No se puede medir	No se puede medir
RV	105	4,5
Sin tratar	150	18

Las cifras de los voltios indican la carga estática producida por cinco frotos con una barra de hierro.

10. Bajo tiempo de valor medio se entiende el tiempo dentro del cual la tensión inicial ha bajado en la mitad.

Ejemplo 2

15. Además del empleo como reforzadores de la limpieza los emulsionantes de la presente invención son, como muestra este ejemplo, excelentemente adecuados como agentes auxiliares para el batanado.

Una máquina de limpieza con una capacidad de 60 kg se carga con 40 kg de mercancía tricotada (lana de Shettland,

409508

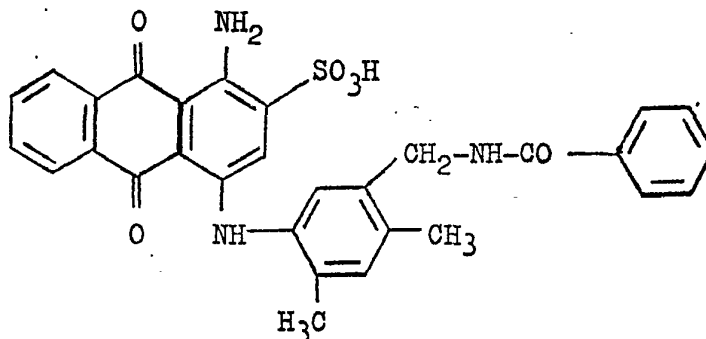


- muy ligeramente tricotada) y se alimentan 250 litros de una flota de batanado de tetracloroetileno que contiene un 3 % del emulsionante B y un 20 % de agua, en cada caso referido al peso de la mercancía. Se deja girar durante 2 minutos, a continuación se deja esponjar con el tambor parado durante 2 minutos (si existe, se conecta un pequeño circuito de bomba), después se efectúa durante 4 minutos, bajo rotación, el batanado propiamente dicho, se centrifuga a continuación durante 2 minutos, alimentándose la flota extraída y centrifugada a la destilación, y finalmente se seca durante 15 minutos a 65 a 70°C. Se obtiene una mercancía tricotada tupida que muestra un tacto suave y que simultáneamente está en grado alto antiestáticamente aprestada.

Ejemplo 3

15. El ventajoso empleo como emulsionantes para teñir en disolventes se muestra en este ejemplo.

Se disuelven 10 g del colorante azul de fórmula



20. en 150 g de agua a 80°, se mezcla con 10 g del emulsionante A y 5 g de ácido acético glacial y después se introduce bajo agitación en 8000 g de tetracloroetileno. Se forma una emulsión con la cual se tiñe una bobina cruzada de hilo texturado de poliamida de 500 g de peso en un aparato de circulación, resistente a la presión. Se introduce a 40°C y la temperatura



se aumenta en el plazo de 20 minutos a 100°C y se deja durante 20 minutos a esta temperatura. A continuación se enjuaga en 8000 g de tetracloroetileno y 150 g de agua.

5. Después de secar el material textil se obtiene un tejido azul igualado, fuerte, con buenas solidez. En lugar del emulsionante A se puede emplear con igual éxito uno de los emulsionantes B a R.

Ejemplo 4

10. La superioridad de los emulsionantes G a K se explica a continuación:

Ensayo A (capacidad portadora de suciedad y engrisamiento)

15. En igual forma como se ha descrito en el ejemplo 1/Ensayo B se determinó la capacidad portadora de suciedad y el engrisamiento conteniendo las flotas de limpieza en cada caso 1,6 g de sustancia activa de lavado. Los resultados de este ensayo se han resumido en la tabla a continuación:

Emulsio nante	Capacidad portadora de su ciedad (en %)		Engrisamiento (en %)	
	sin agua	4 g/l de agua	sin agua	4 g/l de agua
G	74	79	89	89
H	70	74	86	88
I	70	74	87	87
J	70	75	90	89
K	69	73	88	88
RV	65	67	81	82
sin tra tar	42	-	93	-

Ensayo B (Influenciación de la impregnación)

La influenciación de la impregnación se determinó en

409508

- 35 -



igual forma como en el ejemplo 1/Ensayo C y se obtuvieron los resultados siguientes:

Emulsionante	Recepción de agua en %	Efecto segregador de gotas
G	16	443
H	18	433
I	12	444
J	12	444
K	18	443
RV	23	421

Ensayo C. Carga estática

5. Para comprobar el efecto antiestático de estos emulsionantes se procedió como indicado en el ejemplo 1/Ensayo D (unos 1,6 g de sustancia activa de lavado por litro de flota). Los resultados se han resumido a continuación:

Emulsionante	Carga estática	
	Voltios	Tiempo valor medio (segund)
G	no se puede medir	no se puede medir
H	50	0,5
I	75	2,5
J	20	no se puede medir
K	no se puede medir	no se puede medir
RV	105	4,5
sin tratar	150	18

Ejemplo 5

10. Una máquina de limpieza (carga nominal 12 kg por carga) se alimenta con 9 kg de trajes mixtos (proporción en lana



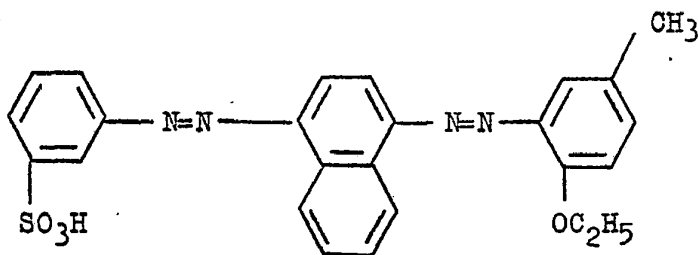
un 20 a 35 %). La mercancía se limpia previamente de las manchas como sigue:

A través de una tobera de vapor acoplada, con un taladro de 0,8 mm, se pulveriza en el plazo de 2 minutos en total aproximadamente un 2 % de vapor, referido al peso de la mercancía. Simultáneamente se pulverizan, a través de una segunda tobera (diámetro 1,5 mm), en el plazo de 3 minutos, 4,5 litros de tetracloroetileno que contiene 45 g/l de los emulsionantes L, M y N, en el tambor de limpieza bajo rotación. Después se realiza un ciclo de enjuague de 3 minutos con una flota corta de 25 litros de tetracloroetileno puro. La flota de enjuague y las partes de la misma liberadas durante el centrifugado se reciclan para su destilación.

Después se limpia a través de un filtro con una flota que contiene 4,5 g/l de los emulsionantes L, M y N en una proporción de flota 6:1 en el plazo de 5 minutos para retirar la suciedad restante y ligar la humedad residual. La flota y la proporción centrífuga se evacúan al depósito de trabajo. La mercancía se seca en el tambor a unos 70°C y después se enfría a 30°C. Los tres reforzadores de la limpieza le dan a los textiles limpiados un tacto extraordinariamente suave y una buena protección contra la carga estática. El efecto de limpieza es excelente, de manera que solo una parte muy reducida precisa de una limpieza ulterior de las manchas.

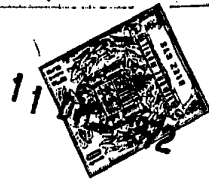
Ejemplo 6

32 g del colorante de fórmula



409508

- 37 -



- se disuelven en 1200 g de agua caliente, se agregan 40 g del emulsionante A y 40 g de ácido acético glacial y bajo agitación se emulsiona en 9000 g de tetracloroetileno. En una máquina para la limpieza química provista de calefacción se introducen entonces 4 kg de un tricotado de poliamida con 120 kg de tetracloroetileno y la emulsión de colorante de arriba se agrega a 40°C. Después se aumenta la temperatura del baño de teñido en el plazo de 15 minutos a 85°C y se tñe durante 20 minutos a esta temperatura. A continuación se enjuaga dos veces con 120 kg de tetracloroetileno y 4 kg de agua a 60°C. Después de secar el tejido textil se obtiene un teñido naranja muy igualado y fuerte. En lugar del emulsionante A se puede emplear con igual éxito uno de los emulsionantes B a R.
- 5.
- 10.
- Ejemplo 7
15. Se procede como indicado en el ejemplo 3, en lugar del hilo texturizado de poliamida se emplean, sin embargo, 500 g de un tejido de lana. Se obtiene asimismo un teñido azul igualado y fuerte con buenas solidez.
- Ejemplo 8
20. 14,5 kg de chaquetas y vestidos, cada uno con aproximadamente 1/3 de lana, fibras de celulosa y sintéticas se pulverizan para la limpieza previa de las manchas en una máquina de limpieza de 18 kg de carga nominal durante 4 minutos con a) vapor, a través de una tobera (diámetro 1 mm; rendimiento 100 g/minuto) y b) una flota (disolvente trifluortricloroetano) conteniendo 23 g/l del emulsionante O a través de una tobera (diámetro 1,5 mm, rendimiento 1,5 l/minuto) bajo rotación. Después se efectúa el enjuague con 40 kg de una flota corta en el plazo de 3 minutos.
- 25.
30. Después de bombear la solución de limpieza hacia el



destilador y centrifugar se efectúa la limpieza en el plazo de 6 minutos a través de un filtro de tierra de infusorios con una flota que contiene 2,8 g/l del mismo emulsionante en proporción de flota 6:1, referido al peso de la mercancía.

5. Después de llevar la flota al depósito de trabajo se centrifuga la mercancía durante 3 minutos, se seca a 70°C y con aire se enfría a 30°C.

La mercancía limpiada muestra un tacto suave, agradable. Especialmente en los vestidos de fibras sintéticas se reduce considerablemente la carga estática. La influencia de la impregnación en los textiles hidrofobizados ulteriormente es reducida.

10.

Ejemplo 9

Una máquina de limpieza con una carga nominal de 50 kg se alimenta con 35 kg de lana de oveja finamente tricotada. El batanado en el tambor se efectúa entonces como sigue: El tambor se alimenta, bajo rotación, con una flota de tetraclo roetileno que contiene un 5 % del emulsionante P y un 15 % de agua, en cada caso referido al peso de la mercancía, en una proporción 6:1 referido al peso de la mercancía y se batana previamente durante 1 minuto. A continuación, con el tambor parado, pero con un circuito de bomba pequeño conectado, se produce el esponjamiento de la lana y después se batana durante 3 minutos bajo rotación. La flota residual, que queda después del batanado, se alimenta, al igual que la flota centrifugada que se obtiene después de la centrifugación (2 minutos), a la destilación. El secado ulterior se efectúa a 70°C durante 15 minutos. Soplando aire frío se enfría a continuación la mercancía.

15.

20.

25.

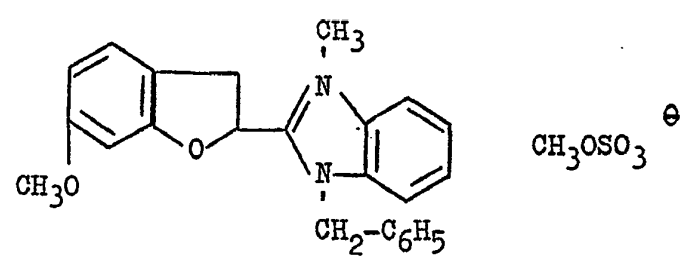
30. Debido a la gran estabilidad de la emulsión se logra



un efecto igualado de batanado. La mercancía batanada muestra un tacto blando, lanoso, sin que se presenten desplazamientos de la tonalidad de color.

Ejemplo 10

5. Se disuelven 30 mg del blanqueador óptico



10. en una mezcla de 1,5 g de agua y 0,5 g de etilencarbonato bajo ligero calentamiento. Esta solución se emulsiona entonces lentamente en 160 g de tetracloroetileno a la cual antes se habían añadido 300 mg del emulsionante A. Se forma una emulsión blanca, muy estable que se calienta a 45° y se mezcla con 10 g de tejido de poliacrilonitrilo. Bajo continua agitación de la flota se calienta en una bomba de teñido rotativa en el plazo de 10 minutos a 75°C y a esta temperatura se trata durante 20 minutos. Después de enfriar se retira el tejido;
15. se exprime y se seca a 70 a 80°C. Se obtiene un tejido intensamente blanqueado ópticamente con un tacto agradable de la mercancía.

En lugar del emulsionante A se puede emplear con igual éxito uno de los emulsionantes B a R.

20. Ejemplo 11

Los emulsionantes Q y R muestran, como se aprecia de la tabla a continuación una excelente capacidad ligadora de agua (determinación según el ejemplo 1/Ensayo A):



Emulsio nante	1 : 1	1 : 10	1 : 20	1 : 30
A	Emulsión estable	Emulsión estable	Reducida forma- ción de nata fácil de agitar	Emulsión con for- mación de nata bien de agitar
B	Emulsión estable	Emulsión estable	reducida forma- ción de nata fá- cil de agitar	Emulsión con li- gera formación de nata

Debido a la buena capacidad ligadora de agua estos emulsionantes son adecuados tanto en forma excelente como reforzadores de la limpieza y emulsionantes en el batanado en seco como también como emulsionantes para teñir y blanquear en disolventes orgánicos.

5.

- N O T A -

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento, corresponde a dos Solicitudes de Patente, presentadas en Alemania, con fechas y bajo los números siguientes: 11 de diciembre de 1971, nº P 21 61 602.4 y 10 de octubre de 1972, nº P 22 49 610.2, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE EMULSIONANTES PARA LIMPIAR, BATANAR, TEÑIR Y BLANQUEAR EN DISOLVENTES ORGANICOS; ca

10.

15.

20.

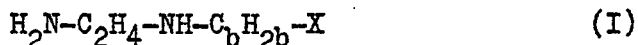
1ª.- Procedimiento de obtención de emulsionantes para limpiar, batanar, teñir y blanquear en disolventes orgánicos,

Rey

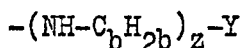
409508



caracterizado porque comprende hacer reaccionar 1 mol de un ácido graso, saturado o insaturado, en caso dado sustituido con grupos OH, como mínimo con 12 átomos de carbono, con 1 a 1,2 moles de un compuesto de fórmula general

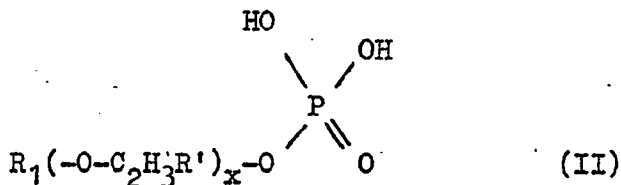


5. en la que b es igual a 2 ó 3 y X significa $-NH_2$, $-OH$ ó un resto de fórmula general

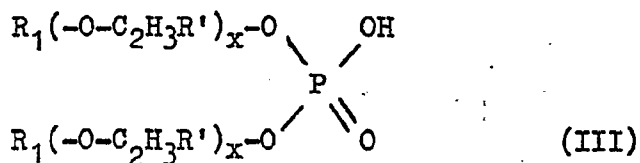


en la que z es igual a 1 ó 2 e Y significa $-NH_2$ ó $-OH$, a una temperatura de hasta $260^\circ C$, bajo disociación de 1,4 moles como mínimo de agua, y hacer reaccionar a continuación los productos de condensación obtenidos con compuestos de fórmula general

10. general



y/o



15. en las que con $x = 0$, los grupos R_1 significan un resto alquilo saturado con 2 a 7 átomos de carbono o un resto alquilfenilo con un resto alquilo saturado, como mínimo con 3, preferentemente 4 a 10 átomos de carbono, con $x = 1$ a 12 los grupos R_1 significan un resto alquilo saturado con 4 a 18 átomos de carbono o un resto alquilfenilo con un resto alquilo saturado de como mínimo 3, preferentemente 4 a 10 átomos de carbono y

PS



R' significa hidrógeno o un resto metilo.

5. 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como ácidos grasos insaturados, en caso dado sustituidos con un grupo OH, se hacen reaccionar aquellos con 14 a 18 átomos de carbono.

10. 3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque antes de la ulterior reacción con los compuestos de fórmula general (II) y/o (III) se condensan aún 0,25 a 1 mol de úrea por mol de los ácidos grasos empleados como sustancias de partida.

4ª.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque antes de la ulterior reacción se condensan además 0,2 a 0,5 moles de poliamina por mol de los ácidos grasos empleados como sustancias de partida de fórmula general



15. en la que X significa $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{NHC}_z\text{H}_{2z}-\text{NH}_2$ ó $-\text{NHC}_z\text{H}_{2z}-\text{OH}$ y a y z representan números iguales o diferentes de 2 ó 3.

5ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque como compuestos de fórmulas (II) y (III) se emplean mono- y/o dipropil- ó bien -butilfosfato.

20. 6ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque como compuestos de fórmulas (II) y/o (III) se emplean aquellos en los cuales R₁ significa un resto alquilo con 8 a 12 átomos de carbono y en total están contenidos 2 a 8 restos de etilen- ó bien propilen-óxido.

25. 7ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque para la ulterior reacción se emplean mezclas industriales de los compuestos de fórmulas (II) y/o (III) que contienen hasta un 10 % de ácido fosfórico libre.

PS

409508

- 43 -



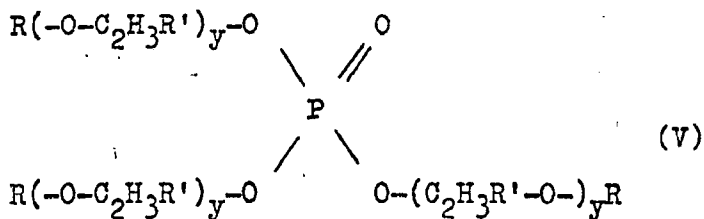
8ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque con los compuestos de fórmulas generales (II) y/o (III) se ajusta a un pH de 4 a 7.

5. 9ª.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque se ajusta a un pH de 4,5 a 6.

10. 10ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque se añade además de un 2 a 40, preferentemente de un 5 a 25 % en peso, referido a la sustancia activa de lavado obtenidos por la ulterior reacción con compuestos de fórmulas (II) y/o (III) de sustancias activas de lavado no ionógenas.

15. 11ª.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque como sustancias no ionógenas, activas de lavado, se emplean polietilenglicol- ó bien polipropilenglicoléter de ácidos grasos, amidas de ácidos grasos y alcoholes grasos con un resto alquilo saturado o insaturado, como mínimo con 12, preferentemente 14 a 20 átomos de carbono, así como de alquil- ó bien dialquilfenoles con un resto alquilo de como mínimo 4, preferentemente 8 a 12 átomos de carbono, conteniendo el resto
20. polietilenglicoléter 4 a 20 óxidos de etileno, ó bien el resto polipropilenglicoléter 4 a 10 óxidos de propileno.

12ª.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque como sustancias no ionógenas, activas de lavado, se emplean ésteres de ácido fosfórico de la fórmula general



409508

- 44 -



en la que R significa un resto alquilo saturado o insaturado con 7 a 22 átomos de carbono, R' significa hidrógeno o un resto metilo e y representa números iguales o diferentes de 3 a 15.

5. 13^a.- Procedimiento de obtención de emulsionantes para limpiar, batanar, teñir y blanquear en disolventes orgánicos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 44 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

10.

Madrid 11 DIC. 1972

CHEMISCHE FABRIK PFERSEE GMBH.

J. GOMEZ ACEBO Y MODEY
P. P. Firmado por La Gaceta Fernández