

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

20 JUL. 1978



ESPAÑA

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

PATENTE DE INVENCION

(10) ES	(11) NUMERO (21) 456.665	(10) A1
(22) FECHA DE PRESENTACION	9.3.1977	

(30) PRIORIDADES: (31) NUMERO 731.117	(32) FECHA 12.10.1976	(33) PAIS Estados Unidos
---	--------------------------	-----------------------------

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL C09B	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
--------------------------	--	--

(64) TITULO DE LA INVENCION UN METODO PARA HACER UNA MEZCLA DE COMPUESTOS AMONICOS CUATERNARIOS POLIMERICOS LINEALES DE DIVERSOS PESOS MOLECULARES.
--

(71) SOLICITANTE (ES) KEWANEE INDUSTRIES, INC.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE Bryn Mawr, Pennsylvania - USA
--

(72) INVENTOR (ES) Elliot H. Baum y Gerald R. Ferrante

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE D. Juan Botella Pradillo
--

Este invento se refiere a oxidantes de baño de tinte para colorantes de azufre y colorantes a la tina que son reduci-
bles en solución alcalina para conseguir materiales solubles al agua denominados compuestos "leuco". Un compuesto "leuco"
5 debe ser altamente independiente de las fibras naturales y/o sintéticas si es que tiene que convertirse en un colorante eficaz. Los agentes reductores que se utilizan son, por lo general, sulfuro sódico o sulfhidrato sódico.

En el baño de tinte, el colorante reducido se difunde en
10 la fibra y llega a ligarse a ella por medio de ligazón de - hidrógeno y/o por la acción de las fuerzas 'of van der waals'. Después del vaciado del compuesto "leuco" en las fibras, el colorante reducido es después oxidado en solución ácida, - volviendo a su forma insoluble original y color. Sin embar-
15 go, en esta fase, el colorante segá "fijo" porque queda mecánicamente atrapado dentro de la fibra.

La oxidación se realiza, por lo general, en el rango pH de 4-5, aunque un rango o gama más amplia resulta también - eficaz si la solución es acídica. Usualmente, el ácido acé-
20 tico o ácido fórmico se utiliza para acidificar el baño de tinta alcalino, siendo favorecido el ácido acético si las - temperaturas de teñido exceden de aproximadamente 83°C.

En principio, cualquier agente oxidante que no perjudi- que a la fibra o que no altere el colorante puede ser utili-
25 zado. Sin embargo, todos los agentes oxidantes que hasta ahora se han utilizado en el teñido industrial tienen una limi- tación química, física, económica o ecológica o defectuosa.

El aire o el peróxido de hidrógeno, por ejemplo, a menudo oxidan el compuesto "leuco" completamente durante el proce-
30 so de teñido, especialmente con los matices fuertes, porque

ellos reaccionan muy lentamente, incluso a temperaturas más elevadas. Por lo tanto, la oxidación espontánea de airea me nudo continúa mucho tiempo después de que el proceso de teñido comercial ha terminado. Esto ocasiona subsiguientes cambios de color en la fibra teñida. Además, puesto que los compuestos "leuco" no oxidados son solubles al en el agua, los tejidos incompletamente oxidados no son "fijos" para el lavado.

El nitrito sódico ha sido ya utilizado como oxidante, pero también adolece de muchas deficiencias, entre ellas la de que la salida de humos nocivos de óxidos de nitrógeno y la tendencia a reaccionar químicamente con el colorante o compuesto "leuco" en reacciones distintas a la oxidación.

Hasta ahora, los oxidantes que generalmente se habían utilizado eran las sales de bicromato, y , en un menor grado, las sales de cromato de metal alcalino, de permanganato y perborato. Sin embargo, debido a los efectos tóxicológicos de estos compuestos, estos compuestos de cromo, manganeso y boro son ecológicamente inaceptables.

Dos familias de oxidantes recientemente propuestas tienen las apropiadas propiedades químicas para ser ecológicamente aceptables, Son las sales (usualmente las sales de sodio o potasio) de iodato y bromato.

Los iodatos y los bromatos han sido utilizados individualmente y han disfrutado de mucho éxito en el teñido comercial. Sin embargo, cada clase de compuesto, utilizado individualmente, han acusado sus propios defectos y limitaciones prácticas. Por ejemplo, los iodatos son muy costosos: y la necesidad de utilizar iodatos como oxidantes en el teñido de productos textiles de bajo-costos, a menudo viene a crear un gravamen

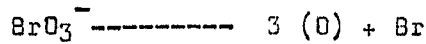
económico. Los bromatos son relativamente menos caros que los iodatos, sin embargo cuando se disuelven en un baño a un pH ácido, a temperaturas superiores a 72°C a 78°C ellos liberan bromo elemental durante el proceso de teñido. Esto da lugar a la liberación de grandes volúmenes de humos de bromo nocivos y también origina la corrosión del equipo de teñido, puesto que el bromo libre en un material altamente corrosivo.

De acuerdo con el presente invento, ahora se ha descubierto que la adición de cantidades relativamente pequeñas del iodato en el bromato, ascendiendo aproximadamente a un 25% del peso del bromato, da como resultado una mezcla que es un oxidante altamente eficaz para el teñido sin que se produzca la liberación de bromo elemental.

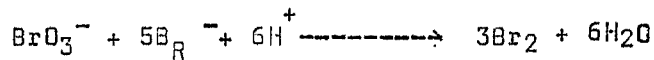
Una mezcla de aproximadamente 4 partes de bromato sódico o bromato potásico y una parte de iodato sódico o iodato potásico, cuando se utiliza como oxidante en el teñido, a una concentración de aproximadamente 1,42 a 8,50 gramos por 4,546 litros de baño de tinte acuoso, a un pH de desde aproximadamente 4 a aproximadamente 5, y una temperatura superior a 56°C sirve como un oxidante altamente eficaz. Además y, de manera sorprendente e imprevisible, no descarga bromo elemental durante el proceso de teñido, incluso a temperaturas superiores a 78°C, de forma que no existe liberación de humos de bromo nocivo y tampoco ninguna visible corrosión del equipo de teñido.

Aunque el motivo de lo más arriba indicado no es fácil y prestamente apreciable y aunque no existe intención de llegar a estar obligado por ninguna hipótesis teórica, parece ser que pueden ocurrir las siguientes reacciones químicas:

Quando los bromatos oxidan los compuestos "leuco" en solución ácida, ellos son, a su vez, reducidos a iones de bromuro, de acuerdo con la ecuación:

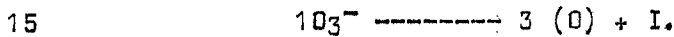


5 En la presencia de bromato no reaccionado, el bromuro es oxidado para convertirse en bromo elemental, conforme a la ecuación:

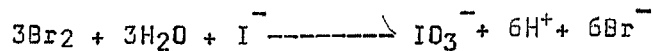


10 Los vapores volátiles de bromuro explican los humos nocivos y el bromo, en o fuera de la solución, explican el hecho de la corrosión del equipo.

De manera similar, cuando los iodatos se utilizan para oxidar los compuestos "leuco", ellos son reducidos a iones de yoduro:



20 Los iones de yoduro no son fácilmente oxidados para liberar yodo por iodato. Sin embargo, el bromo libre es un agente oxidante tan poderoso que puede oxidar fácilmente el ión de yoduro en ión de yoduro en ión de iodato en solución ácida, conforme a la ecuación:



De esta manera, el bromo libre se convierte en iones de bromuro.

25 Por lo tanto, cuando los iodatos y los bromatos son utilizados simultáneamente como oxidantes de colorante, y son, a su vez, reducidos a iones de yoduro y de bromuro, solamente el ion de bromuro es oxidado para liberar bromo elemental - por bromato, mientras que el ión de yoduro, aparentemente no es oxidado para liberar yodo elemental. Si ocurre que una -
30 pequeña de yoduro es oxidado en yodo, no producirá un efecto

Heletéreo sobre el teñido, porque el yodo es insoluble en el agua. Sin embargo, en ninguna momento está presente el bromo libre en suficiente concentración en el baño de tinte para llegar a ser molesto como gas nocivo o como un material corrosivo, puesto que muy poco después de ser liberado por medio de una reacción química, es reducido a bromuro por medio de otra reacción química cuando se oxida el yoduro en iodato. Es reconversión del yoduro en iodato permite que el producto actúe como un oxidante cíclico, alternando entre la forma de yoduro y la forma de iodato.

Al objeto de ensayar la hipótesis explicando la actual conducto química de mezclas de iodato y de bromato durante el proceso de teñido, fué utilizada una técnica experimental incorporada en las pruebas siguientes:

Aproximadamente unos 40 mg. de oxidante sólido y unos 40 gm. de sulfito sódico fueron disueltos en aproximadamente unos 100 ml. de agua y acidificados a un pH de aproximadamente 4 con o bien ácido acético o ácido fórmico en un tubo de ensayo grande. La solución fué reforzada con aproximadamente 5 ml. de tetracloruro de carbono, calentado en agua caliente a aproximadamente 56°C a 78°C y agitado.

Esta prueba fué realizada separadamente en los siguientes oxidantes: bromatos solos, iodatos solos y mezclas separadas de bromatos y yodatos que tengan aproximadamente 4:1, 1:1 y 2:3 proporciones del bromato con el iodato. Estas concentraciones se aproximaron a la concentración más baja de los reactantes del baño de tinte bajo condiciones actuales de teñido.

Un color púrpura en el tetracloruro de carbono vendría a indicar la liberación del yodo libre. Un color rojo-marrón

naranja en el tetracloruro de carbono indicaría la liberación de bromo. El propósito del sulfito sódico era el de actuar como agente reductor para simular la acción química de un compuesto "leuco".

5 Los mismos ensayos fueron después repetidos utilizando aproximadamente unos 300 mg. de oxidantes sólido y 300 mg. de sulfito sódico sólido en aproximadamente 100 ml. de agua. Estas concentraciones se aproximaron a la concentración más elevada de reactantes en el baño de tinte bajo condiciones de teñido actuales.

10 Los resultados del ensayo desmonstraron que cuando son utilizados los bromatos solos como oxidantes tanto en las concentraciones más bajas o las más altas, el bromo libre es liberado en grandes cantidades, conforme se evidencia por el color rojo-marrón del tetracloruro de carbono.

15 Cuando los iodatos solos fueron utilizados como oxidantes, el yodo fué raramente liberado, conforme se evidencia por la falta de color de la solución de tetracloruro de carbono. Usualmente un color púrpura dejaba de aparecer en el tetraclo-
20 ruro de carbono, incluso cuando fueron utilizados 300 mg. de iodato puro como oxidante.

Cuando fueron utilizadas cantidades de prueba de oxidante de desde 40 a 300 mg., comprendiendo mezclas de iodatos y bromato en proporciones de entre 20-60% de iodato, y 80%-
25 40% de bromato, no se produjo ningún color en la capa de tetracloruro de carbono. Esto vino a indicar que no se apreciación nada de bromo libre detectable cuando la mezcla de bromato y de iodato fueron utilizadas como oxidantes.

Como control y comprobación del método de prueba, cuando un exceso de cloro libre fué introducido en las soluciones

30

de prueba, después de que la prueba quedó terminada, el yodo
fué liberado de las soluciones de prueba del iodato, y el bromo
fué liberado de las soluciones de prueba de iodato-bromo.
Esto estaba de acuerdo con el hecho bien conocido de que el
5 cloro liberado bromo de las soluciones de bromuro, y yodo de
las soluciones de yoduro, y demostraba que el yodo y el bromo
podían ser liberados de las soluciones de prueba.

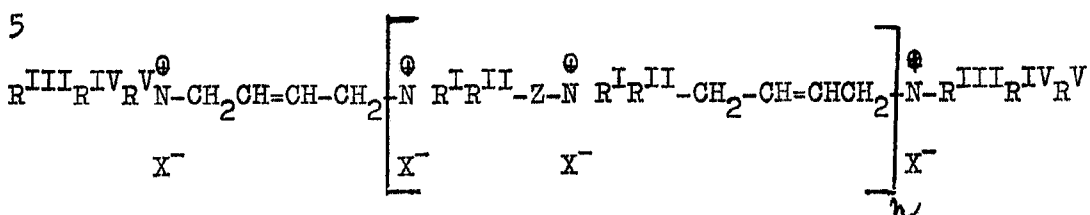
En algunos ensayos con iodato puro, o cuando la concentra
ción de iodato era de aproximadamente 50% o más del oxidante
10 total, la capa de tetracloruro de carbono desarrollaba un
matiz de color violeta pálido. Esto indicaba que a concentra
ciones elevadas de iodato, podría ser liberado algo de yodo.
Sin embargo, la carencia de color amarillo, naranja o rojo -
indicaba que no existía una simultánea liberación de bromo -
15 libre.

El iodato sódico en una sal fina, blanca, cristalina que
no es delicuescente, sin embargo, se congutina, se aterrona
al permanecer estancado durante largos periodos de tiempo y
comienza a condensarse después de permanecer expuesto durante
20 2 ó 3 días. Después del aterronado o condensado, el iodato -
sódico no afluye libremente a menos que se agite antes de mez
clar hasta que la aglutinación se ha destruido.

El descubrimiento de que las mezclas de bromato sódico y o
bien el iodato sódico o el iodato potásico, en los cuales el
25 contenido de iodato es desde 20 a 60% por peso, no se conden
san, aterronan o aglutinan, incluso después de permanecer ex
puestos durante largos periodos de tiempo, permite el almace
naje o envío a largas distancias del productos sin temor a -
que pierda su propiedad de fluencia libre, suave.

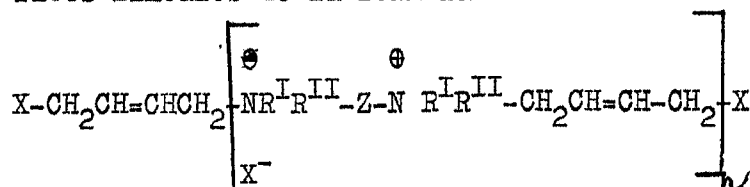
REIVINDICACIONES

1.- Un método para hacer una mezcla de compuestos amónicos cuaternarios poliméricos lineales de diversos pesos moleculares de fórmula

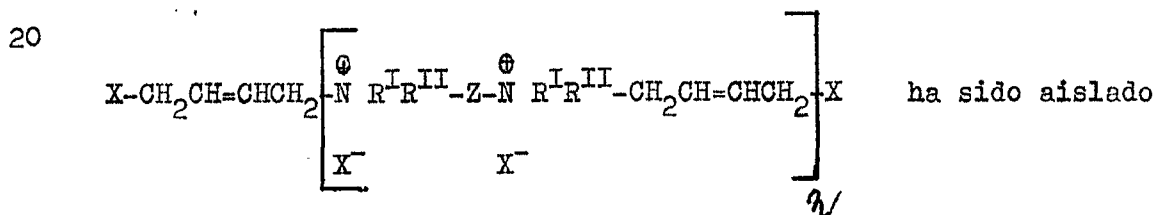


mediante la cuaternización con amina terciaria de fórmula

10 $\text{NR}^{\text{III}}\text{R}^{\text{IV}}\text{R}^{\text{V}}$ ambos términos halógenos de los productos poliméricos lineales de la fórmula



15 la cual se obtiene haciendo que la diamina soporte una reacción de polimerización con una cantidad aproximadamente equimolar de $\text{R}^{\text{I}}\text{R}^{\text{II}}\text{N-Z-N}^{\oplus}\text{R}^{\text{I}}\text{R}^{\text{II}}$ haciéndose dicha cuaternización de manera que se produzca o bien después del producto lineal polimérico de la fórmula



o bien mientras está todavía creciendo linealmente durante la reacción de polimerización, mediante la adición de amina terciaria de la fórmula $\text{R}^{\text{III}}\text{R}^{\text{IV}}\text{R}^{\text{V}}\text{N}$ a la mezcla de reacción de polimerización: donde ya sea (A) R^{I} y R^{II} son o bien iguales o diferentes y seleccionados del grupo consistente de o bien de

25 (a) alquilos primarios o secundarios que tengan de 1 a 20 átomos de carbono, (b) derivados de hidroxilo o dihidroxilo de R^{I}

30

y R^{II} , (c) bencilo, y (d) bencilo conteniendo por lo me-
nos un grupo de alquilo ligado al anillo de bencilo, con
la suma total de átomos de carbono de alquilo siendo infe-
rior a 7, o (B) R^I y R^{II} tomados juntos con N, y combina-
5 dos con un átomo de oxígeno, forman un grupo morfolino-N:
donde Z representa o bien (1) un radical alifático divalen-
te de desde 2 a 10 átomos de carbono conteniendo 0 a 2 gru-
pos de hidroxilo y desde 0 a 2 ligazones dobles etilénicas;
o (2) Z representa 2 radicales de etileno divalentes, en
10 cuyo caso R^{II} está ausente; o (3) Z representa tres radica-
les de etileno divalentes, en cuyo caso R^I y R^{II} están am-
bos ausentes; y en el que R^{III} es un radical alifático^A que
tiene de 2 a 20 átomos de carbono, y de 0 a 2 substitutivos
de hidróxido, y R^{IV} y R^V pueden ser o bien (a) iguales o
15 diferentes y representar un radical alifático que tenga de
1 a 4 átomos de carbono con desde 0 a 1 grupos de hidroxilo;
(b) tomados juntos con n para formar un anillo hetero-
cíclico saturado o insaturado de desde 5 a 7 átomos; (c) to-
mados juntos con n y combinados con un átomo de oxígeno pa-
20 ra formar un grupo N-morfolino; o donde $R^{III}R^{IV}R^V N$ represen-
ta quinoleína, isoquinoleína o hexametenotetramina; donde
X representa un átomo halógeno que tiene un peso atómico so-
bre 30, X^- es un anión halógeno, existiendo uno de tales
aniones para cada nitrógeno, y n representa un entero de des-
25 de 2 a 20.

2.- Un método para hacer una mezcla de compuestos amóni-
cos cuaternarios poliméricos lineales de diversos pesos mo-
leculares, según la reivindicación 1 en el que, en una pri-
mera fase hay una cantidad ligeramente inferior a la molar,
de la diamina relativa a la amina terciaria, y después de

haberse eliminado por reacción la amina terciaria no reaccionada, se añade una cantidad calculada de la amina monoterciaria para fijar el compuesto y evitar una nueva propagación en cadena.

5 3.- Un método para hacer una mezcla de compuestos amónicos cuaternarios poliméricos lineales de diversos pesos moleculares, según la reivindicación 1, en el que tanto la diamina como la amina monoterciaria se mezclan simultáneamente con la diamina siendo la relación molar de la diamina a la monoamina en la mezcla de reacción de aproximadamente 2:2 a aproximadamente 30:1.

10 4.- UN METODO PARA HACER UNA MEZCLA DE COMPUESTOS AMONICOS CUATERNARIOS POLIMERICOS LINEALES DE DIVERSOS PESOS MOLECULARES.

15 Todo conforme se describe en la Memoria que antecede, y se reivindica.

Esta Memoria consta de once hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 9 de Marzo de 1.977

KEWANEE INDUSTRIES, INC.

P.A.
JW

[Handwritten signature]